

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ»**

На правах рукописи

НГУЕН ХОНГ ВЬЕТ

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТА
Ag/ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ПРИ ИК-НАГРЕВЕ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
в.н.с., ИНХС РАН
Козлов В.В.

МОСКВА, 2015

СОДЕРЖАНИЕ.....	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Современное состояние методов синтеза нанокомпозитов ag/полиакрилонитрил (литературный обзор)	13
1.1 Полимерные композиты с наночастицами Ag - новые материалы для развития электроники.....	13
1.2. Методы получения композитов с наночастицами Ag	14
1.3 Физические и химические свойства полимерных композитов с наночастицами Ag.....	18
1.4 Эффективность ИК-излучения для синтеза металлополимерных нанокомпозитов.....	27
1.5. Использование наночастиц Ag для практического применения.....	29
1.6 Выводы.....	31
ГЛАВА 2. Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием и экспериментальное подтверждение расчетных параметров.....	32
2.1 Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила в зависимости от содержания атомов N и H.....	32

2.1.1 Описание метода с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием.....	32
2.1.2 Зависимость энергии связи, длины связи, валентного угла и локального заряда атомов для структуры термообработанного полиакрилонитрила от содержания атомов N и H.....	34
2.2 Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила в зависимости от содержания атомов кислорода.....	42
2.2.1 Зависимость энергии связи, длины связи, валентного угла и локального заряда атомов для структуры термообработанного полиакрилонитрила от содержания атомов кислорода.....	42
2.2.2 Исследование химической структуры и состава поверхности термообработанного полиакрилонитрила с помощью методов ИК- и Оже-спектроскопии.....	45
2.3. Процессы деструкции полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева..	48
2.4 Выводы.....	51
ГЛАВА 3. Контролируемый синтез нанокомпозита Ag/полиакрилонитрил с помощью ИК-нагрева и исследование его физических и химических свойств	53
3.1 Методы исследования свойств нанокомпозита Ag/полиакрилонитрил....	53
3.1.1 Метод рентгенофазового анализа.....	53
3.1.2 Метод электронной микроскопии	53
3.1.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	54
3.1.4 Метод спектрофотометрии в УФ- и видимом диапазонах	54
3.1.5 Метод термогравиметрического анализа.....	55
3.1.6 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии	59
3.1.7 Метод ИК-спектроскопии.....	59

3.1.8 Метод измерения удельного электрического сопротивления	60
3.1.9 Термодинамический анализ химических реакций методом минимизации свободной энергии Гиббса	61
3.1.10 Метод ИК- нагрева	62
3.1.11 Элементный анализ	64
3.2 Термодинамический анализ реакций восстановления Ag с помощью продуктов деструкции полиакрилонитрила при ИК-нагреве	64
3.3 Исследование химических превращений в композите Ag/полиакрилонитрил методом УФ и видимой спектроскопии	73
3.4 Зависимость фазового состава в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил от концентрации Ag и температуры ИК нагрева	76
3.5 Исследование химических превращений в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил методом ИК спектроскопии	86
3.6 Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил	91
3.7 Выводы	98
ГЛАВА 4. Основы технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил с контролируемыми параметрами при использовании ИК-нагрева, и применение нанокompозита для сплавания компонентов электронных устройств	
4.1 Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН с контролируемыми параметрами, используя ИК-нагрев композита AgNO ₃ /полиакрилонитрил	100
4.2 Применение нанокompозита Ag/полиакрилонитрил в технологии сплавания компонентов электронных устройств	105

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	117
ЛИТЕРАТУРА.....	119

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАН – полиакрилонитрил;

АН – акрилонитрил

ТПАН – термообработанный полиакрилонитрил

Ag10/ПАН – нанокомпозит Ag/ПАН, который содержит 10 % масс. Ag

AgNO₃/ПАН – композит AgNO₃/ПАН который содержит соль AgNO₃

ИК-нагрев – инфракрасный нагрев;

MNDO – модифицированного пренебрежения двухатомным
перекрыванием

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УФ спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия

$E_{\text{св.}}$ – энергия связи

$E_{\text{обр}}$ – энергия образования структуры

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ДМФА – диметилформамид;

$\sigma_{\text{уд}}$ – удельная электропроводность;

$\rho_{\text{уд}}$ – удельное электрическое сопротивление;

$E_{\text{а}}$ – энергия активации;

k_0 – константа скорости;

E – модуль Юнга

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы

Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие нанокompозиты Ag/полиакрилонитрил (ПАН), раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения выгодных физико-химических свойств для различных применений [1-3]

Нанокompозит Ag/ПАН сочетает выгодные свойства серебра, которое имеет высокие значение электрической проводимости ($\sigma=6,25 \cdot 10^7$ См/м) и теплопроводности ($\lambda=419$ Вт/(м·К)) среди металлов, и перспективные свойства полимера ($\rho=1,14$ г/см³; $T_{\text{стекл.}}=85 \div 90^\circ\text{C}$; $E=5,94$ ГПа). Кроме этого, наночастицы Ag обладают каталитическими свойствами и уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР), который имеет практическое применение в наноплазмонике и нанофотонике [4]. Для синтеза нанокompозита Ag/ПАН наиболее экономически эффективными являются методы “снизу – вверх”, основанные на механизме самоорганизации. Одним из таких методов получения наночастиц металлов в полимерной матрице является ИК-нагрев. С помощью ИК-нагрева происходят химические превращения в ПАН с высокой скоростью благодаря синергетическому эффекту, что позволяет осуществлять контролируемый синтез нанокompозитов Ag/ПАН с помощью ИК-нагрева.

Разработка основ технологии композита ПАН с наночастицами Ag позволит повысить надежность работы силовых полупроводниковых устройств, эффективность работы энергетического оборудования и устраним импортную зависимость в материалах для сплавов с высокими значениями механической прочности, электро- и теплопроводности. В силовых модулях для установки интегральных схем широко используется пайка. Паяные соединения являются основным источником отказов в

устройствах, работающих в условиях циклических изменений нагрузки. В соответствии с эмпирическим соотношением стойкость силового модуля к термоциклированию уменьшается вдвое с ростом рабочей температуры на 20°C . Поэтому надежность работы мощных полупроводниковых устройств зависит от высокой теплопроводности и хороших термомеханических свойств материала, осуществляющего соединение силовых модулей с подложкой. Композиты, содержащие наночастицы Ag, позволяют производить сплавление при низких температурах ($<300^{\circ}\text{C}$) и обеспечивать высокие значения электропроводности, теплопроводности и механической прочности полученного слоя сплавления. Этому способствуют также физико-химические свойства ПАН, которые могут изменяться в зависимости от состава, способа получения и выбора модифицирующих добавок.

В настоящее время не разработаны основы технологии получения нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН, что представляется актуальной задачей в технологии наноматериалов.

Основной целью работы является разработка основ технологии синтеза нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН для соединения элементов электронных устройств.

Конкретные задачи исследования заключались в следующем:

- изучить кинетику и механизм химических превращений в композите на основе ПАН и AgNO_3 в зависимости от температуры и концентрации AgNO_3 ;
- изучить влияния содержания атомов азота, водорода, кислорода в термообработанном ПАН на стабильность химической структуры при ИК-нагреве с помощью полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием);
- исследовать возможность образования наночастиц Ag в ПАН в диапазоне температур $100\div 300^{\circ}\text{C}$ с помощью термодинамических расчетов;

- изучить зависимость свойств (структуры, морфологии, химического состава, удельной электропроводности, фазового состава) нанокompозита Ag/ПАН от условий ИК-нагрева (температуры, концентрации соли AgNO_3 , скорости ИК-нагрева, времени выдержки при ИК-нагреве) с целью контролируемого синтеза материала с заданными свойствами;
- разработать основы технологии нанокompозита Ag/ПАН с контролируемыми свойствами на основе результатов исследования кинетики и механизма превращений в нанокompозите Ag/ПАН при ИК-нагреве, структуры, электрофизических и физико-химических свойств нанокompозита Ag/ПАН;
- разработать на основе нанокompозита Ag/ПАН материал для соединения элементов электронных устройств.

Научная новизна работы:

1. Впервые теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза наночастиц Ag в полиакрилонитриле с помощью физико-химических процессов в композите AgNO_3 /ПАН под действием ИК-нагрева на автоматизированных установках «Фотон» и «QHC-P610CP» (Ноу-Хау №33-249-2013 ОИС).

2. Впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структуры термообработанного ПАН (ТПАН) установлено, что увеличение содержания атомов N, H и O уменьшает термостабильность ПАН. Влияние атомов N и O на термостабильность структуры полимера и результаты расчета экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии.

3. Впервые на основе изучения кинетики и механизма образования при ИК-нагреве наночастиц Ag в ПАН, содержащем AgNO_3 , установлено, что деструкция композита AgNO_3 /ПАН начинается при 70°C , которая характеризуется лимитирующей кинетической стадией ($E_a=94$ кДж/моль), распадом комплекса $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$ и выделением H_2 и CO, способствующим

восстановлению ионов Ag^+ и образованию наночастиц Ag с размером около 20 нм.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны основы технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН при ИК-нагреве композита на основе ПАН и AgNO_3 с использованием автоматизированных установок «Фотон» и «QHC-P610CP».

2. Синтезированный при ИК нагреве нанокompозит Ag/ПАН способен соединять при 280°C и $P=1 \text{ кг/см}^2$ диодные, триодные структуры с молибденовыми термокомпенсаторами. (Акт о применении синтеза полимерного композита с наночастицами серебра в технологии изготовления материала для сплавления компонентов электронных устройств. ОАО «Приокский завод цветных металлов»).

Основные положения, выносимые на защиту:

- увеличение содержания атомов N и O вТПАН приводит к уменьшению энергии связи ($E_{\text{св}}$); увеличению разности между максимальными и минимальными значениями длины связи (Δl), валентного угла ($\Delta\Theta$) и локального заряда (Δq) и способствует искривлению структурыТПАН;

- образование наночастиц Ag в результате взаимодействия продуктов деструкции ПАН и AgNO_3 при ИК-нагреве;

- результаты изучения свойств (структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, электрофизических и оптических свойств) синтезированных нанокompозитов Ag/ПАН с помощью методов рентгенофазового анализа; сканирующей электронной микроскопии; ИК- и УФ-спектроскопии; термогравиметрического анализа; дифференциальной сканирующей калориметрии; атомно-абсорбционной спектроскопии; хроматографии; четырехзондового метода определения удельного сопротивления;

- результаты изучения кинетики и механизма химических превращений в нанокompозитах Ag/ПАН при ИК-нагреве в зависимости от температуры нагрева и исходных концентраций AgNO_3 в композитах;
- основы технологии получения нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН;
- применение нанокompозита Ag/ПАН для соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при 280°C и $P=1 \text{ кг/см}^2$.

Личный вклад автора:

Н.Х. Виет принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. Все экспериментально-технологические результаты получены автором лично. При его активном участии получены и обработаны результаты исследований физико-химических, электрофизических свойств нанокompозитов Ag/ПАН. Н.Х. Виетом дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания физико-химических процессов при синтезе нанокompозитов Ag/ПАН из композитов AgNO_3 /ПАН при ИК-нагреве. Н.Х. Виет принимал непосредственное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСиС, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ЮЗГУ, ВЦ имени А.А.Дородницына РАН, ОАО «Российские космические системы».

Внедрение результатов работы

По результатам исследовательской работы ОАО «Приокский завод цветных металлов» включил в инновационный план производства изготовление нанокompозита Ag/ПАН.

Достоверность результатов. Достоверность научных положений, выводов и результатов исследования подтверждается применением современных методов исследования, исследовательской и контрольно-измерительной

техники, объемом проведенных экспериментов, согласованностью теоретических и экспериментальных исследований.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IX международная научно-практическая конференция “Новые полимерные композиционные материалы”. Нальчик. 11–18 сентября 2013 г.; X-ая международная научная конференция ”Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”. Алматы. 5–7 июня 2013 г.; Международный симпозиум ”Физика кристаллов 2013”, посвященный 100-летию со дня рождения М.П.Шаскольской. Москва. 28.10– 2.11.2013 г.; Международная научно-практическая конференция ”Физика и технология наноматериалов и структур”. Курск. 20–22.11.2013 г.; Всероссийская молодежная научная конференция ”Инновации в материаловедении”. Москва. 3–5.06.2013 г; Международная научно-практическая конференция: “Отечественная наука в эпоху изменений ”, г.Екатеринбург, 6-7 февраля 2015 г.; XII Международная научная конференция ”Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”. г. Усть-Каменогорск. 20– 23.05.2015 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 8 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено 1 Ноу-Хау и акт о применении.

Структура и объем работы

Диссертация содержит список сокращений, введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой

литературы. Работа изложена на 129 страницах, содержит 18 таблиц, 66 рисунка. Список используемой литературы включает 102 наименования.

ГЛАВА 1. Современное состояние методов синтеза нанокompозитов Ag/полиакрилонитрил (литературный обзор)

1.1 Полимерные композиты с наночастицами Ag - новые материалы для развития электроники

Нанокompозиты представляют большой интерес в последние годы, потому что они считаются новыми функциональными материалами с широким кругом потенциальных применений в электронике. Полимерные композиты с наночастицами Ag активно исследуются в настоящее время [5-11]. Полиакрилонитрил (ПАН) широко используются для производства различных синтетических волокон. Однако, способность волокна, приготовленного на основе ПАН, приобретать статическое электричество делает возможным притягивание пыли и развитие микробов. Известно, что серебро имеет высокие значения электрической проводимости ($\sigma=6,25 \cdot 10^7$ См/м) и теплопроводности ($\lambda=419$ Вт/(м·К)) [12], обладает антимикробным эффектом [13], наночастицы Ag имеют перспективные оптические и каталитические свойства [14, 15]. Поэтому наночастицы Ag в ПАН образуют нанокompозит Ag/ПАН, который может быть использован в качестве функционального материала с контролируемыми оптическими, электрическими, оптическими и антимикробными свойствами.

Различные методы применяются для получения нанокompозита Ag/ПАН. В методе, описанном в [16], синтез ПАН и наночастиц Ag выполнены отдельно, а затем полимер и наночастицы Ag механически смешивают с образованием нанокompозита. Однако диспергирование наночастиц Ag в полимерную матрицу не обеспечивает равномерное распределение в связи с агломерацией наночастиц и высокой вязкостью полимера. В последние годы все больше внимания уделяется методам синтеза наночастиц Ag в полимерных матрицах. Этот метод основан на восстановлении ионов Ag^+ до атомов Ag, которые затем агрегируют до наночастиц, равномерно распределенных в полимерной матрице. Многие

полимерные пленки, содержащие металлические наночастицы, были получены восстановлением ионов металла в полимерах (полианилин (ПАНИ), поливиниловый спирт (ПВС), полиакриловая кислота (ПАК)) с образованием нанокомпозитов Au/ПАНИ, Ag/ПВС и Cu/ПАК [5, 17, 18, 20]. Кроме того, нанокомпозит Ag/ПВС был получен с помощью термической обработки [15, 19]. Для синтеза наночастиц Ag и их одновременного распределения в полимере использовано γ -облучения, где излучение способствует восстановлению ионов Ag^+ и полимеризации мономеров [21, 22].

Таким образом, наночастицы Ag способны равномерно диспергировать в полимерной матрице. Однако синтез наночастиц Ag осуществляется в водных или спиртовых растворах, ограничивая возможности и условия синтеза наночастиц Ag.

1.2. Методы получения композитов с наночастицами Ag

В последнее время значительное внимание уделяется наноматериалам, что вызвано двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера кристаллитов – способ модификации таких свойств материала, как каталитическая активность, повышение реакционной способности в твердофазных реакциях, например, процессах спекания. Вторая причина – проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантово-размерных эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании устройств нового поколения.

В соответствии с принятой классификацией к наноразмерным материалам относят объекты, имеющие размер не более 100 нм хотя бы в одном направлении (квантовые точки, тонкие пленки, квантовые проволоки).

Разработанные к настоящему времени методы получения наночастиц Ag весьма разнообразны. В литературе приводится около десятка

классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам. Например, существует классификация методов по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза с использованием: различных диспергационных методов, основанных на диспергировании исходных материалов (рисунок 1.1) [23].

Альтернативой является противоположный подход - конденсационные методы, основанные на получении наночастиц Ag из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне.

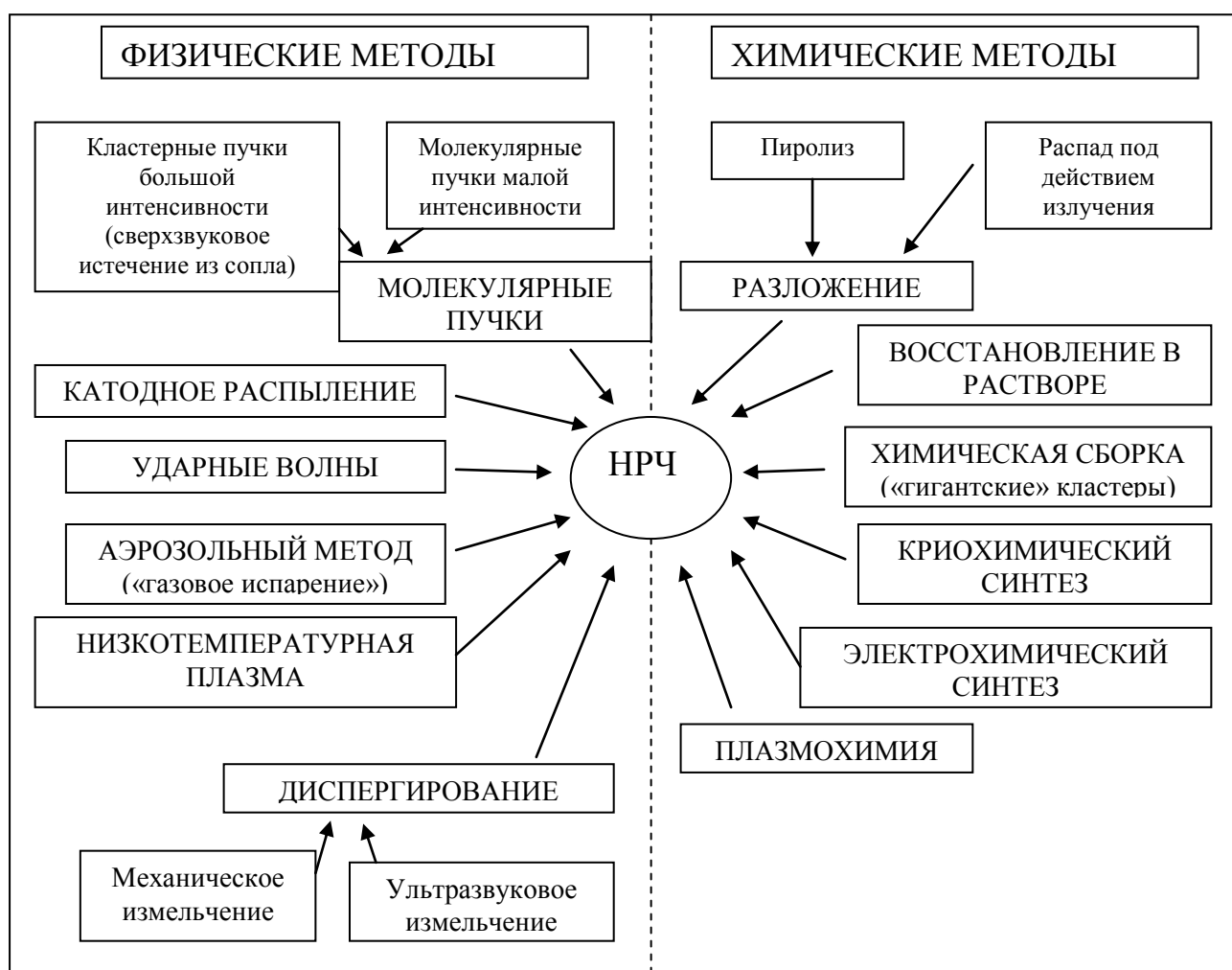


Рисунок 1.1 – Схема методов получения наноразмерных частиц Ag [23].

Конденсационные методы в свою очередь можно разделить на физические и химические (рисунок 1.1). В последнем случае подразумеваются методы получения наночастиц Ag при наличии химических реакций. В химических способах основным источником формируемого

материала служат химические превращения, но образование новой фазы связано с фазовым переходом (физическим процессом). На рисунке 1.1 приведена схема с обзором наиболее распространенных методов получения наноразмерных частиц Ag [23].

В работах [18, 19] описывается получение композитов с наночастицами Ag (рисунок 1.2). Для получения полимерной матрицы использовался акрилонитрил (АН) ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$). В качестве соли металла применялся нитрат серебра AgNO_3 . Для создания радикалов использовался фотоинициатор (ФИ) 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон. Последовательное окисление радикалов на соответствующих катионах в присутствии AgNO_3 и акрилонитрила ведет к одновременному формированию наночастиц Ag и полимеризации акрилонитрила. Раствор АН, AgNO_3 и ФИ за счет капиллярного эффекта помещался в ячейки, изготовленные из двух стекол с зазором между ними, равным 20 мкм.

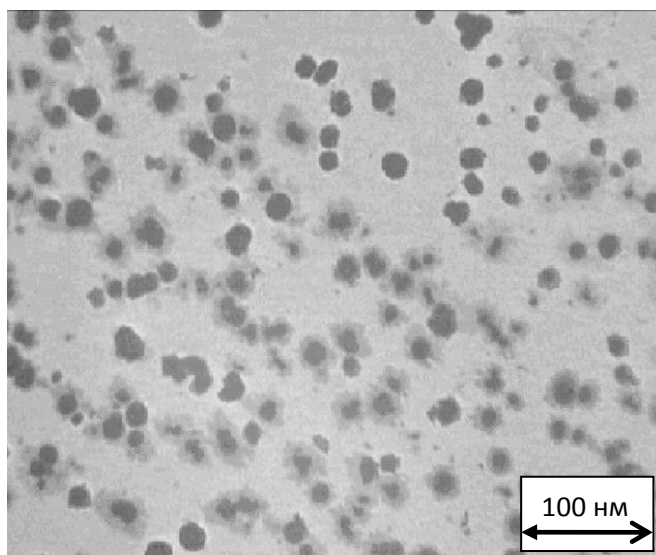


Рисунок 1.2 – Фотография нанокompозита Ag/ПАН, сделанная с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [18].

В работах [20, 21] описывается метод получения композитов с наночастицами Ag с помощью метода восстановления AgNO_3 из водного раствора с помощью γ -лучей. Растворы готовили путем растворения

аналитически чистого AgNO_3 в дистиллированной воде с последующим добавлением изопропанола в качестве акцептора свободных радикалов, а затем добавление раствора акрилонитрила в N,N'-диметилформамиде (ДМФА). Из раствора удаляли кислород путем пропусканием чистого азота через раствор, а затем облучали γ -лучами с использованием источника ^{60}Co . После облучения, осадок промывали дистиллированной водой, затем сушили при различных температурах.

В работах [22, 23] описывается метод получения композита с наночастицами Ag, где растворяли 1,5 г AgNO_3 и 10 мг метилового эфира бензоина (фотоинициатор) в 30 мл мономеров АН при комнатной температуре. Раствор помещают в кварцевую трубку, и облучали ртутной лампой ($W=125$ Вт) в течение 16 ч в атмосфере N_2 . Ультрафиолетовое облучение способствует полимеризации мономеров и восстановлению ионов Ag^+ , одновременно. Полученный продукт тщательно промывают дистиллированной водой, а затем экстрагируют деионизированной водой в экстракторе Сокслета с тем, чтобы удалить остаточный AgNO_3 . После сушки в вакуумной печи был получен конечный продукт.

В работах [24, 25] описывается метод получения композита с наночастицами Ag. Из AgNO_3 можно легко получить серебряные наноразмерные частицы. Наночастицы Ag (меньше, чем 2 нм) могут быть сформированы в водном растворе. Большие серебряные частицы приблизительно 100 нм могут быть образованы в растворе этанола. Регулируя экспериментальные условия, получают серебряные частицы приблизительно 20 нм с относительно узким распределением в растворе этанола. Найдено, что серебряные наночастицы могут быть получены прямым разложением AgNO_3 под излучением ультрафиолетового света. В этом случае не требуется никакой катализатор, например, как TiO_2 .

В работах [26, 27] описывается метод получения композита с наночастицами Ag, используя AgNO_3 . Во-первых, AgNO_3 растворяется в разных растворителях, в том числе воде и спирте при температуре

окружающей среды. Получали растворы AgNO_3 с молярными концентрациями, равными 0,1, 0,5 и 1,0 моль/л. Объемное соотношение воды к спирту было 70:30, который был постоянным для всех растворов. Затем, к раствору AgNO_3 добавляли по каплям ПВА. В целях содействия реакции и контролирования агломерации использовали ультразвуковое воздействие с определенной частотой и мощностью с интервалом в 5 мин до завершения растворения. Эту реакционную смесь выдерживали в течение 5-10 ч, а затем фильтровали, осадок на фильтре промывали с помощью спирта, чтобы удалить остаток аниона NO_3^- и молекулы воды. После сушки в воздушной среде, твердый остаток прокаливали при температуре 350-500°C в течение 1-2 ч, чтобы удалить углеродный материал. Остаток представлял порошок наночастиц серебра с серым цветом.

1.3 Физические и химические свойства полимерных композитов с наночастицами Ag

На рисунке 1.3 изображены ИК-спектры для нанокompозита Ag/ПАН (а) и чистого ПАН (б) [28]. Было установлено, что позиции всех пиков были идентичны в обоих образцах нанокompозита Ag/ПАН и чистого ПАН, что подтверждает полимеризацию мономеров и образование ПАН при УФ-облучении. Хотя отношение Ag в ПАН возрастало при синтезе, сдвиг полосы поглощения для связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (2244 см^{-1}) не был обнаружен на ИК-спектрах.

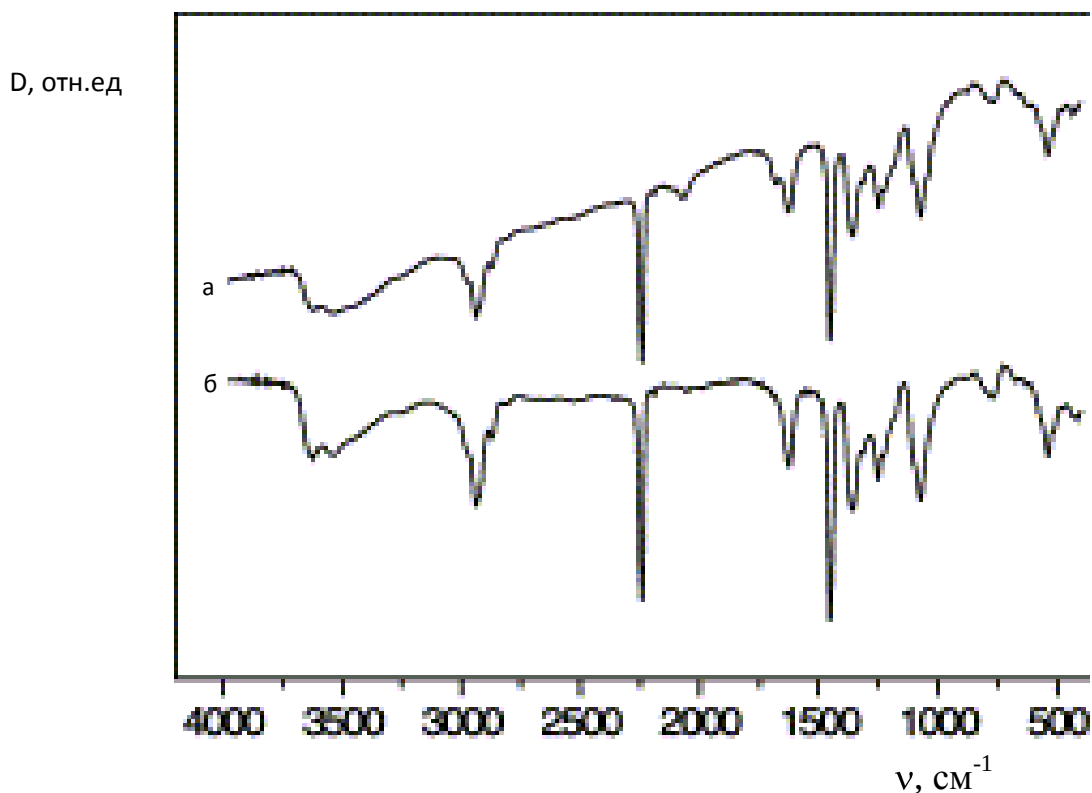


Рисунок 1.3 – ИК-спектры для нанокомпозита Ag/ПАН (а) и чистого ПАН (б) [28].

Это означает, что в полученных продуктах не было никаких химических связей между ПАН и наночастицами Ag. Вероятность образования химической связи благодаря возникновению комплексной связи между макромолекулами ПАН и Ag в этом случае незначительна. Кроме того, фазовый состав полученного композита был исследован с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА), как показано на рисунке 1.4 (а). Рентгенограмма чистого ПАН показывает резкий кристаллический пик ($2\Theta=17^\circ$) и широкий некристаллический пик ($2\Theta=20-30^\circ$) на рисунке 1.4 (б). ПАН является полимером, способным кристаллизоваться даже в случае атактического полимера.

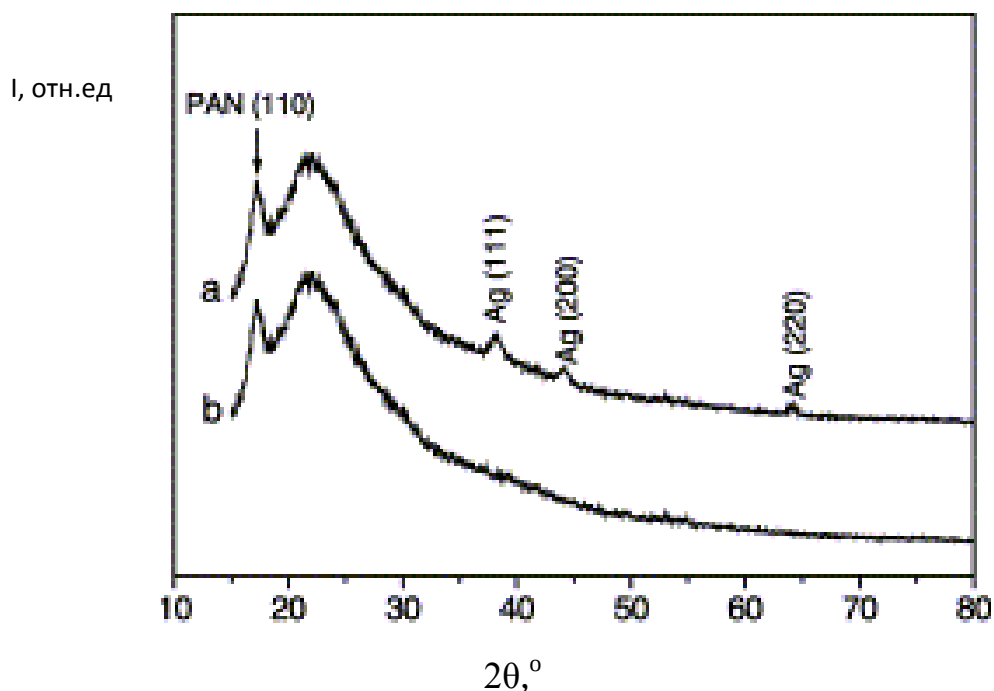


Рисунок 1.4 – Дифрактограммы РФА для нанокompозита Ag /ПАН (а) и чистого ПАН (b) [29].

Характерный пик $2\Theta=17^\circ$ соответствует ромбической структуре ПАН (110) [29]. Тем не менее, композитный Ag/ПАН демонстрирует двухфазную структуру на рентгенограмме, как показано на рисунке 1.4 (а). Кроме дифракционных пиков ПАН, остальные три пика (111, 200, 220) соответствуют гранецентрированной кубической структуре (ГЦК) серебра с параметром ячейки $a=0,4086 \text{ \AA}$, что соответствует данным (JCPDS, 4-0783). С другой стороны, расширение этих пиков указывает на присутствие небольших частиц серебра. Эти результаты показывают, что продукт представляет собой композит, состоящий из фаз полимера и наночастиц серебра.

На рисунке 1.5 представлен композит Ag/ПАН, фотография которого получена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотография показывает, что наночастицы Ag равномерно распределяются в матрице ПАН.

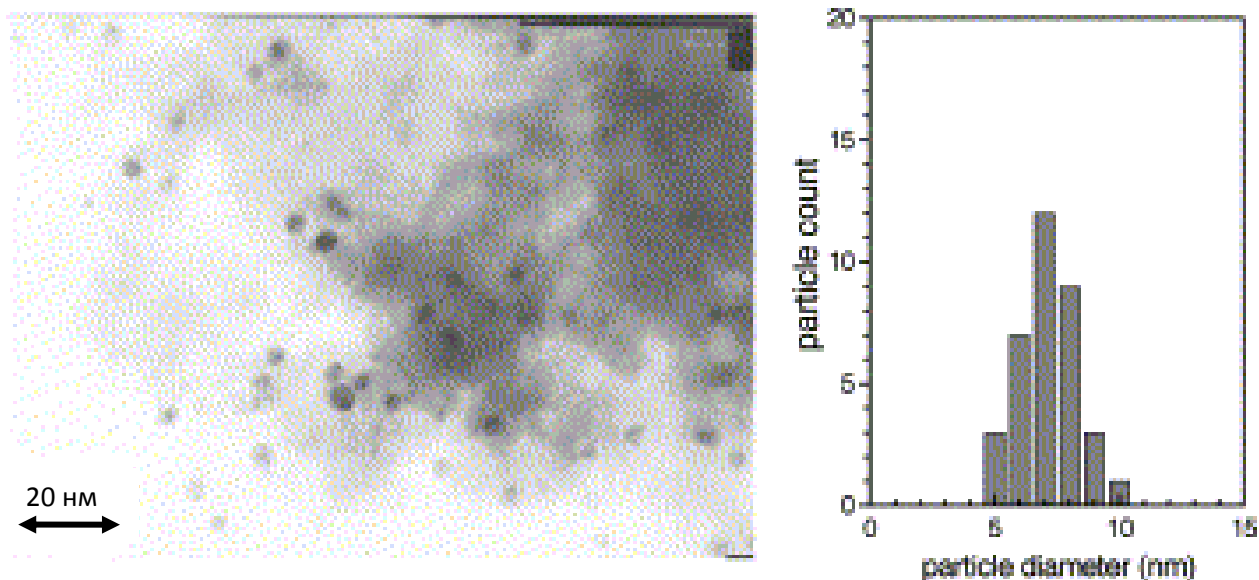


Рисунок 1.5 – Фотография нанокompозита Ag/ПАН, полученная с помощью метода ПЭМ, и гистограмма распределения частиц Ag [30].

Наблюдаемые размеры наночастиц Ag равны около 5-10 нм. Соответствующие гистограммы размера наночастиц Ag, которые представлены на рисунке 1.5, показывают очень узкое распределение частиц по размерам. Средний диаметр наночастиц Ag составляет около 7 нм. Известно, что полимеры, в качестве стабилизирующих веществ, очень эффективно ингибируют агрегацию частиц. Метод полимеризации мономера и одновременного восстановления ионов Ag^+ позволяет получить нанокompозит Ag/ПАН [30].

Согласно [31] многоцветность образцов, полученных восстановлением нитрата серебра в растворе под действием УФ излучения, может исходить от наночастиц серебра разного размера или формы. Можно ожидать, что наночастицы серебра могут быть получены путем восстановления нитрата серебра в растворе под действием УФ излучения. Восстановление AgNO_3 в наночастицы серебра в водном растворе под действием УФ излучения привели к следующим экспериментальным результатам (рисунки 1.6 и 1.7).

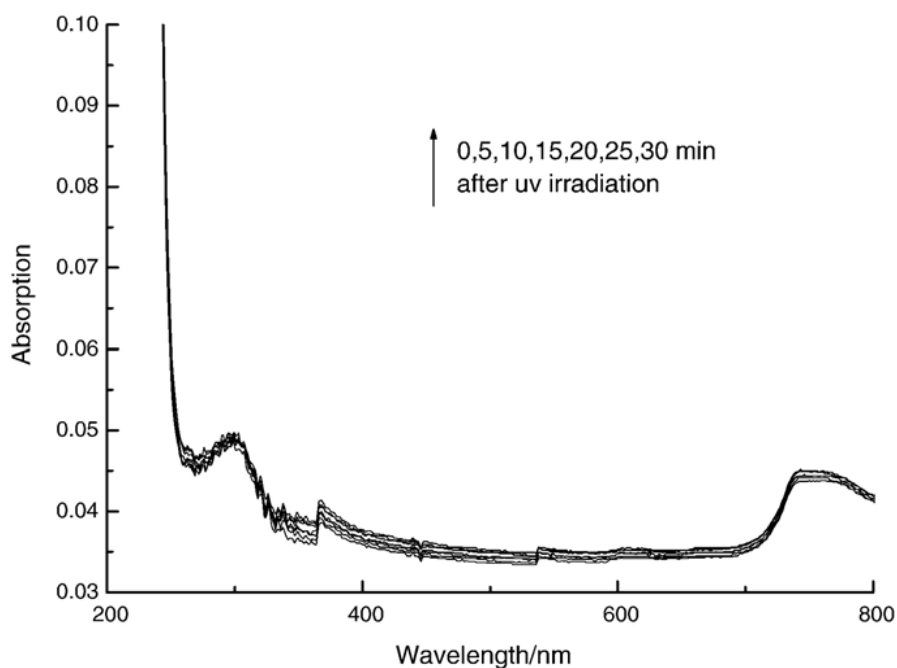


Рисунок 1.6 – Спектры в УФ-видимых диапазонах спектры раствора AgNO_3 ($C=10^{-3}$ М, вода) [31].

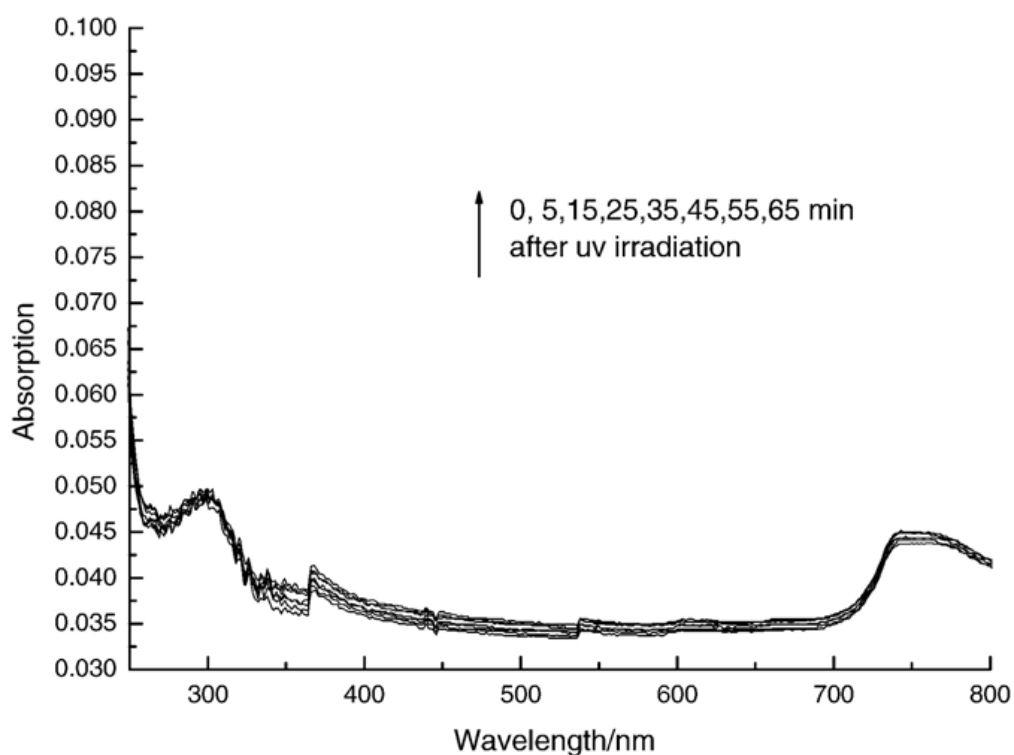


Рисунок 1.7 Спектры в УФ-видимых диапазонах спектры раствора AgNO_3 ($C=10^{-2}$ М, вода) [31].

Как можно видеть, как в растворах с $C(\text{AgNO}_3)$, равными 10^{-3} М или 10^{-2} М, наблюдаются очень небольшие различия в УФ спектрах. Небольшой пик в ультрафиолетовой области (около 300 нм) соответствует очень маленьким

частицам серебра (менее 2 нм). Поскольку частицы серебра были использованы в качестве антибактериального материала в течение многих столетий, можно предположить, что именно эти небольшие наночастицы серебра в водной фазе, способствуют антибактериальным свойствам.

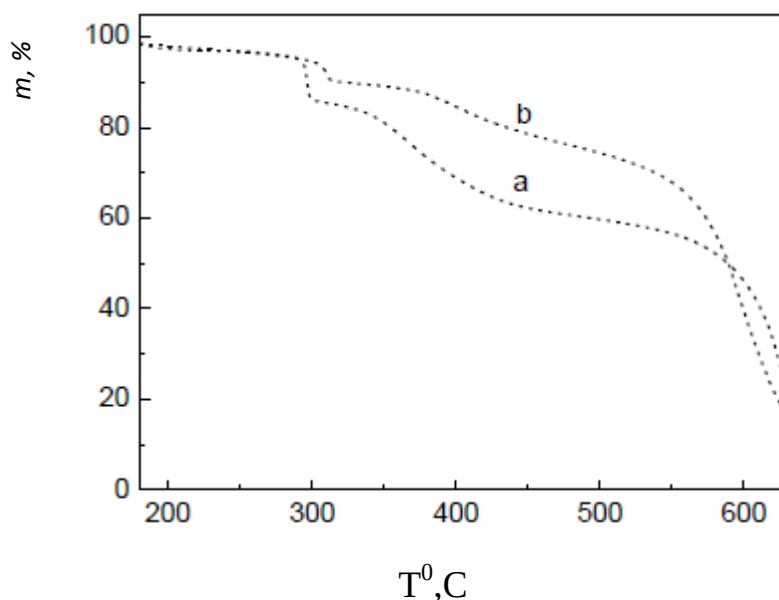
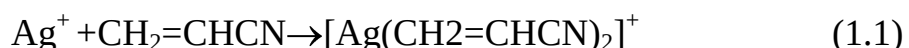


Рисунок 1.8 – ТГА кривых нанокompозитов, полученных из смеси $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ при различных C_{AgNO_3} и $C_{\text{ПАН}}$ (a): 0, 100; (b) 20, 80. [32].

Кривые ТГА для чистого ПАН и композита $\text{Ag}/\text{ПАН}$, полученные из смеси $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ показаны на рисунке 1.8 [32]. Есть два температурных интервала потери веса при $290\text{--}320^\circ\text{C}$ и $600\text{--}640^\circ\text{C}$ на кривых ТГА. Первый интервал обусловлен карбонизацией ПАН, и второй интервал происходит из-за термоокислительной деструкции макромолекулярных цепей ПАН. Установлено, что первая начальная температура разложения нанокompозита $\text{Ag}/\text{ПАН}$ составляет около 330°C , тогда как для чистого ПАН только 308°C . Это ясно показывает, что система $\text{Ag}/\text{ПАН}$ является термически более стабильным, чем чистый ПАН. Это означает, что введение Ag в ПАН имеет стабилизирующий эффект для процесса разложения.

Синтез наночастиц Ag происходит по следующему предполагаемому механизму. AgNO_3 растворяется в мономере АН при комнатной температуре [33, 34]. Ионы серебра могут обратимо реагировать с некоторыми

молекулами олефина с образованием комплексов серебро-олефин. Молекулы олефинов могут отдавать свои π -электроны с занятых 2р-орбиталей на пустые орбитали ионов серебра с образованием σ -связей, и обратный сдвиг электронной плотности с занятых орбиталей ионов серебра на пустые 2р-антисвязанные орбитали молекул олефинов приводит к образованию π -связей. Реакция координации ионов серебра с мономерами может быть описана следующим образом:



Обратимая реакция делает мономер носителем ионов серебра, которые представляют предшественник для синтеза наночастиц серебра [35]. Когда раствор облучали ультрафиолетовым светом, фотоинициатор способствует радикальной полимеризации мономеров. В то же время, координация Ag^+ в полимерной матрице облегчает образование наночастиц Ag (рисунок 1.9). Так как полимеризация и образование наночастиц Ag происходились одновременно, полученные наночастицы серебра распределяются в матрице ПАН. Кроме того, узкое распределение размера частиц может означать, что комплекс ионов серебра с мономерами, играет важную роль в распределении частиц в матрице ПАН [35].

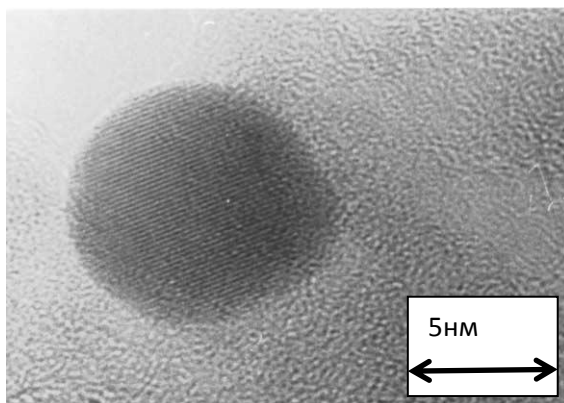
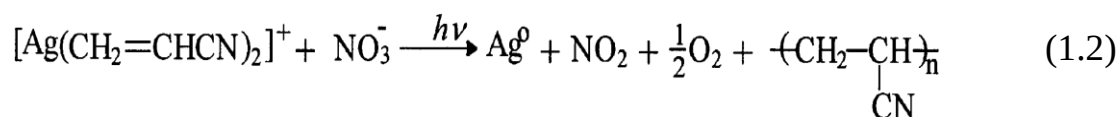


Рисунок 1.9 – Фотография наночастицы Ag в нанокompозите Ag/ПАН, полученная методом ПЭМ [35].

Опытным путем было установлено, что процесс полимеризации не происходит в отсутствие фотоинициатора. Таким образом, УФ-облучение не может непосредственно активировать мономеры с образованием радикалов. В этом случае необходим фотоинициатор для возникновения полимеризации.

Узкое распределение размеров частиц Ag может означать, что комплекс ионов серебра с мономеров, играет важную роль в распределении частиц по размерам. Было обнаружено экспериментально, что процесс полимеризации не происходил в отсутствие фотоинициатора. Потому что УФ-облучение не может непосредственно возбудить мономеры с образованием радикалов.

Синтез ПАН может успешно протекать при комнатной температуре и атмосферном давлении. С другой стороны, важным преимуществом синтеза *in-situ* является то, что отсутствуют добавки (растворитель, поверхностно-активный агент, восстановитель металлических ионов). Поэтому результирующий продукт может быть непосредственно использован для промышленного применения.

Таким образом, нанокомпозит Ag/ПАН может быть приготовлен с помощью метода, использующего одновременно процессы полимеризации АН и восстановление ионов Ag^+ . Наночастицы серебра с узким распределением по размерам были получены и были равномерно диспергированы в матрице ПАН. Синтез может успешно протекать при комнатной температуре и атмосферном давлении. С другой стороны, важное преимущество синтеза *in-situ* заключается в том, что в этом методе не используются дополнительные вещества (поверхностно-активные вещества, восстановители).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) была признана одной из самых чувствительных инструментов для изучения свойств углеродных веществ, содержащих наночастицы серебра. Его спектры могут предоставить информацию о кристаллическом совершенстве материалов. Монокристаллы графита и пиролитический графит имеет одну полосу 1582 см^{-1} (G-пик) [36].

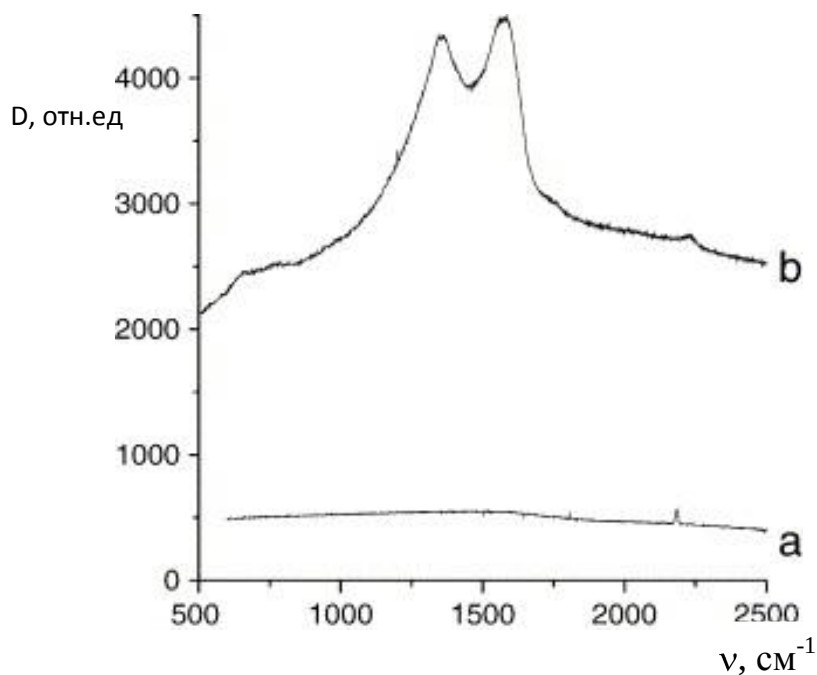


Рисунок 1.10 – Спектры комбинационного рассеивания света (КРС) чистого ПАН (а) и нанокompозита Ag/ПАН (б) [36].

Менее упорядоченные углеродные материалы показывают дополнительную интенсивную полосу около 1360 см^{-1} (D-пик). Рисунок 1.10 показывает спектры КРС чистого ПАН и нанокompозита Ag/ПАН. Пики рассеяния не наблюдаются в чистом ПАН. Стоит отметить, что D- и G-пики наблюдаются в спектре нанокompозита Ag/ПАН при комнатной температуре. Результат показывает, что структура ПАН изменяется после того, как в ПАН вводятся наночастицы Ag [37].

Хорошо известно, что ПАН подвергается структурным изменениям в присутствии кислорода при высокой температуре. Для его полной графитизации обычно требуется температура 2000°C . Исследование ИК-спектра пленки ПАН на никелевой подложке показало, что циклизация была завершена через 24 ч при 200°C , и процесс дегидрирования начался при температуре выше 300°C [38]. Температура значительно ниже, чем та, при которой ПАН претерпевает структурные изменения без взаимодействия с металлами [38]. В нашем исследовании, G-пик наблюдается даже при комнатной температуре в спектре КРС нанокompозита Ag/ПАН. Вполне

вероятно, что изменение структуры ПАН при комнатной температуре обусловлена влиянием наночастицы Ag в качестве катализатора дегидрирования углеводородного соединения. Процесс предлагается следующим образом (рисунок 1.11) [39]:

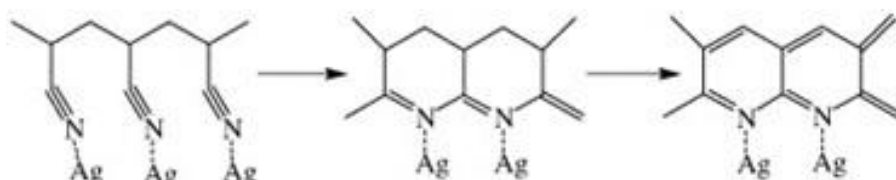


Рисунок 1.11 – Структурные изменения в композите Ag/ПАН [39].

1.4 Эффективность ИК-излучения для синтеза металлополимерных нанокомпозитов

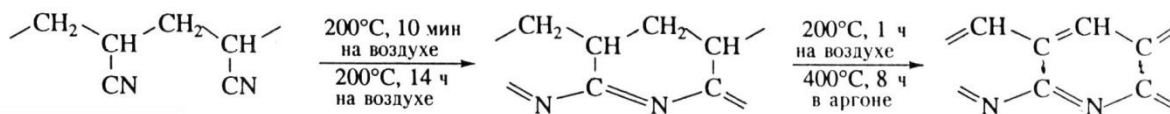
Для получения металлополимерных нанокомпозитов на основе ПАН выбран метод ИК-нагрева, который позволяет сочетать преимущества методов образования наночастиц металлов в полимерах с помощью термического разложения соединений металлов и восстановления полученных ионов металлов водородом, выделяющимся при пиролизе ПАН, и самоорганизации молекулярной структуры полимера. Под действием ИК-нагрева пиролиз композитов на основе ПАН и металлов и их соединений происходит значительно быстрее по сравнению с кондуктивным и конвективными нагревами и является дешевым и эффективным способом получения металлополимерных нанокомпозитов с сочетанием физико-химических свойств органического полупроводника на основе пиролизованного ПАН и металлических и полупроводниковых наночастиц [40-42]. Метод получения металлополимерных нанокомпозитов с использованием ИК-нагрева основывается на квантовомеханической теории кинетики мономолекулярных реакций, которая показывает, что константа скорости k этих реакций зависит от заселенности N возбужденных колебательных уровней молекулы. Отношение k_2/k_1 , где k_2 и k_1 представляют

константы скорости для первого возбужденного (ν_1) и нулевого (ν_0) колебательных состояний молекулы, соответственно, пропорционально отношению заселенности обоих колебательных уровней и экспоненциально зависит от разности колебательных энергий $\Delta E = E_{\nu_1} - E_{\nu_0}$.

$$\frac{k_2}{k_1} \sim \frac{N_1 \exp\left[-\frac{E_2}{kT}\right]}{N_0 \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right]} \sim \frac{N_1}{N_0} \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (1.3)$$

Если, например, $\Delta E = 0,36$ эВ ($\nu_{\nu_0 \rightarrow \nu_1} = 2900$ см⁻¹), высота барьера $E_1 = 2$ эВ, $T = 200^\circ\text{C}$, то при условии, что $N_1 \approx N_0$, получаем $k_2/k_1 = 6 \cdot 10^3$, т.е. скорость реакции при неравновесном возбуждении возрастает больше, чем на три порядка. ИК-лазеры предлагают реальные технические возможности получить необходимый поток фотонов, равный $1,5 \cdot 10^{27}$ фотон/(см² • с), для осуществления подобного ускорения реакций [39]. Следует отметить, что высокое значение требуемой мощности излучения основано на предположении, что $N_1/N_0 \rightarrow 1$. В действительности в условиях необратимой мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$ даже относительно малое, но уже термически неравновесное значение N_1/N_0 может заметно повысить эффективность реакции. Экспериментальным подтверждением могут служить результаты структурных превращений ПАН под воздействием ИК-нагрева. По данным ИК-спектроскопии, полученными нами, реакции циклизации по нитрильным группам и образования нафтиридиновой структуры (рисунок 1.12) протекают значительно быстрее для ИК-отжига, чем для термического отжига с использованием резистивного нагрева.

ИК нагрев



Конвективный нагрев

Рисунок 1.12– Сравнительная характеристика превращений в ПАН при конвективном и ИК-нагреве.

В случае ИК-отжига для реакций химических превращений требуются время и температура соответственно в 22 и 2 раза меньше, чем для резистивного нагрева [43]. Увеличение реакционной способности колебательно-возбужденных молекул можно объяснить уменьшением энергии активации реакции разрыва связи С-Н и переноса протона к атому N с образованием межмолекулярной связи в ПАН при повышении исходного уровня молекул на величину энергии колебательного перехода ΔE (рисунок 1.13).

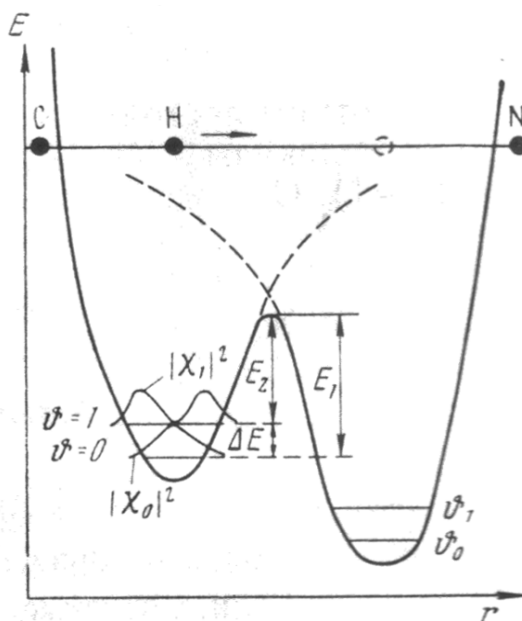


Рисунок 1.13 – Энергия E системы в зависимости от конфигурационной координаты r (в активационном механизме): v - колебательные квантованные числа; χ - колебательная волновая функция [44].

Таким образом, выбор нами метода пиролиза под воздействием ИК-излучения обоснован значительным ускорением химических превращений в полимере в этом случае по сравнению с резистивным нагревом.

1.5. Использование наночастиц Ag для практического применения

Соединения серебра Ag(I) на свету разлагаются до свободного серебра и при этом окрашиваются в серый или черный цвет, что используется в фотографии [45]. Лишь в последнее время для производства фотоматериалов с созданием цифровой техники стало расходоваться меньшее количество серебра. Варианты переработки отходов такого производства рассмотрены в [46, 47].

Серебро и его сплавы используются в качестве катализаторов. Катализаторы $\text{Ag/оксиды металлов}$ эффективно восстанавливают NO в избытке кислорода. Установлена важная роль восстановителей в селективном каталитическом восстановлении NO (эффективность восстановления зависит от типа восстановителя) [48]. Известно, что алюмооксидный носитель не является индифферентным по отношению к нанесенным на него металлам (Pt , Pd , Ag), оказывая тем самым заметное влияние на их свойства и степень взаимодействия с поверхностью [49, 50]. Изучению особенностей взаимодействия в системе $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$ посвящен ряд работ [51-52]. Данные по установлению взаимосвязи каталитической активности и концентрации кислотных центров поверхности серебряных катализаторов приведены в [53].

Большое количество серебра идет на изготовление электроконтактных материалов для нужд электротехники и электроники [54, 55]. Они весьма разнообразны по назначению, области применения, характеру работы: скользящие и разрывные; контакты, предназначенные для вакуумных выключателей и для работы в газе (воздух, элегаз), в масле, для высоковольтной и низковольтной аппаратуры.

Разрывные электроконтакты низковольтной (до 1000 В) аппаратуры – основной потребитель серебра в этой области техники. Их изготавливают, как правило, из материалов с содержанием Ag около 80-90 %, в то время как в высоковольтных электроаппаратах используется медь.

Работоспособность и надежность электрических контактов в значительной степени определяется физическими и связанными с ними химическими процессами, имеющими место при их работе [56-57].

С появлением нанотехнологий исследуются возможности внедрения в медицинскую практику препаратов наносеребра. Получение наночастиц в конце XX столетия позволило сделать препараты на основе наносеребра относительно безопасными для человека, а передовые нанотехнологические разработки нейтрализовали барьер высокой стоимости таких медикаментов и сделали их доступными для лечения различных заболеваний.

Наночастицы серебра чрезвычайно активны и могут вызывать гибель бактерий, вирусов, грибков на больших поверхностях. Они имеют большую удельную поверхность, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно повышая его бактерицидные свойства. Таким образом, применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию металла при сохранении всех его бактерицидных свойств [58].

1.6 Выводы

Наноккомпозит Ag/ПАН сочетает выгодные свойства серебра, которое имеет перспективные оптические и каталитические свойства, а также высокие значения электрической проводимости ($\sigma=6,25 \cdot 10^7$ См/м) и теплопроводности ($\lambda=419$ Вт/(м·К)), и перспективные свойства полимера ($\rho=1,14$ г/см³; $T_{\text{стеклования}}=85-90^{\circ}\text{C}$; $E=5,94$ ГПа). Синтез наночастиц Ag в матрице ПАН способен обеспечивать размеры наночастиц Ag до 2 нм. Широко исследуется метод получения металлополимерных наноккомпозитов, основанный на принципе самоорганизации с использованием ИК-нагрева, который имеет синергетический эффект на процессы превращения в полимере. Однако в настоящее время не разработаны основы технологии получения наноккомпозита Ag/ПАН под действием ИК-нагрева.

ГЛАВА 2. Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием и экспериментальное подтверждение расчетных параметров

2.1 Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила в зависимости от содержания атомов N и H

2.1.1 Описание метода с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием

Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием адаптированной квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием). Набор параметров и уравнений для оценки интегралов определяют параметризацию полуэмпирического метода. Различные уровни пренебрежения интегралами межэлектронного взаимодействия образуют иерархию полуэмпирических методов [59, 60].

Схема MNDO является методом валентного приближения, т.е. в отличие от неэмпирических методов они учитывают только валентные электроны на атомных орбиталях (АО) валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в эмпирических параметрах. В полуэмпирических методах для описания АО используют орбитали слэтеровского типа [61].

$$\chi = N \cdot r^{n-1} e^{-\xi \cdot r} Y_l^m(\theta, \varphi),$$
$$N = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}}, Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi} \quad (2.1)$$

где n, l, m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, N – константа нормировки, ξ – слэтеровская экспонента, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ – сферическая гармоника и $P_l^m(\cos\theta)$ – присоединенный полином Лежандра. Величина ξ обычно подбирается согласно правилам Слэтера. Орбиталь $2p_x$ атома углерода имеет следующую форму: $\chi_{2p_x} = N \cdot e^{-1.625 \cdot r} \cdot \chi$

Валентное приближение означает, что для водорода используется только $1s$ АО, для элементов второго периода Периодической таблицы – $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ АО. Для нахождения собственных функций молекулярной орбитали (МО) и собственных значений энергий МО гамильтониана молекулы необходимо решить уравнения Хартри-Фока-Рутаана:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \quad (2.2)$$

$$\mu = 1, 2, \dots, N$$

Здесь ε_i – одноэлектронная энергия молекулярной орбитали Ψ_i , $S_{\mu\nu}$ – элемент матрицы перекрывания:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dq_1, \quad (2.3)$$

$F_{\mu\nu}$ – элемент матрицы Фока

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\beta=1}^N P_{\lambda\beta} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right], \quad (2.4)$$

$H_{\mu\nu}$ – интеграл остова, характеризующий энергию электрона в поле ядер:

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{H}^{ocm}(1) \chi_{\nu}(1) dq_1. \quad (2.5)$$

В полуэмпирических методах вводится приближение, что дифференциальное перекрывание между атомными орбиталями μ и ν равно: $\chi_{\mu} \chi_{\nu} dq = \delta_{\mu\nu} \cdot \chi_{\mu}^2 dq$,

$\delta_{\mu\nu}$ – символ Кронекера. Тогда двухэлектронные интегралы можно записать как $(\mu\nu|\lambda\beta) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\beta} dq$,

Данное приближение превращает четырехмерный массив интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ в двумерный, что сильно сокращает число интегралов и,

соответственно, время расчета. Кроме того, в интеграле $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ появляются три или четыре АО, принадлежащие трем или четырем различным атомам (центрам). Такие интегралы называются трех- или четырехцентровыми и вычисляются они намного сложнее, чем одно- и двухцентровые интегралы. В полуэмпирических методах многоцентровые интегралы взаимодействия полагаются равными нулю, что также существенно сокращает время расчета.

В методе MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) учитываются интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания. Интегралы $(\mu\mu|\nu\nu)$, $\mu \in A$, $\nu \in B$ рассчитываются, а не аппроксимируются. Важным преимуществом метода MNDO является отказ от параметризации резонансного интеграла $\beta_{\mu\nu}$ по связевому типу и переход к соотношению

$$H_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) \quad (2.6)$$

Энергия отталкивания остовов рассчитывается согласно выражению:

$$\exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \rightarrow \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB}) \quad (2.7)$$

Эта замена, как и в случае резонансного интеграла, отражает особенность метода MNDO, заключающуюся в отказе от связевых параметров и переходе к параметрам атомов α_A и α_B .

2.1.2 Зависимость энергии связи, длины связи, валентного угла и локального заряда атомов для структуры термообработанного полиакрилонитрила от содержания атомов N и H

В последние годы для создания функциональных углеродных нанокристаллических материалов на основе полимеров используют экономически эффективный метод с применением ИК нагрева. При взаимодействии электромагнитного излучения с полимером в ИК диапазоне наблюдается синергетический эффект, ускоряющий превращения в полимере на основе принципа самоорганизации [62]. Одним из наиболее

распространенных полимеров, обладающим широким спектром физико-химических свойств и разнообразным применением, является полиакрилонитрил (ПАН) [63, 64]. При ИК-нагреве в ПАН происходят химические и структурные превращения, и при увеличении интенсивности нагрева возникает полисопряженная система. Уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и образуется термообработанный полиакрилонитрил (ТПАН) с полупроводниковыми свойствами (рисунок 2.1) [65]. Типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3 химических связей атомов углерода, присутствие атомов азота в ТПАН на основе ПАН и модификация ТПАН наночастицами металлов предполагают возникновение новых перспективных физических и химических свойств, таких как электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства. Такие свойства весьма перспективны для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов, для изготовления сенсоров с высокой чувствительностью к pH среды и присутствию CO_2 в газовой атмосфере, быстро действующих оптических переключателей, индикаторов, катализаторов окисления для изготовления топливного элемента, эффективных теплоотводов, систем с плотностью записи и хранения информации, равной 10^{12} бит/см², холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов ($\sim 10^6$ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (> 100 мА/см²), скользящих электрических контактов в силовых установках электростанций, эффективных электромагнитных экранов, исполнительных устройств (актуаторов) робототехники, изменяющих форму и размеры при подачи напряжения [66-71].

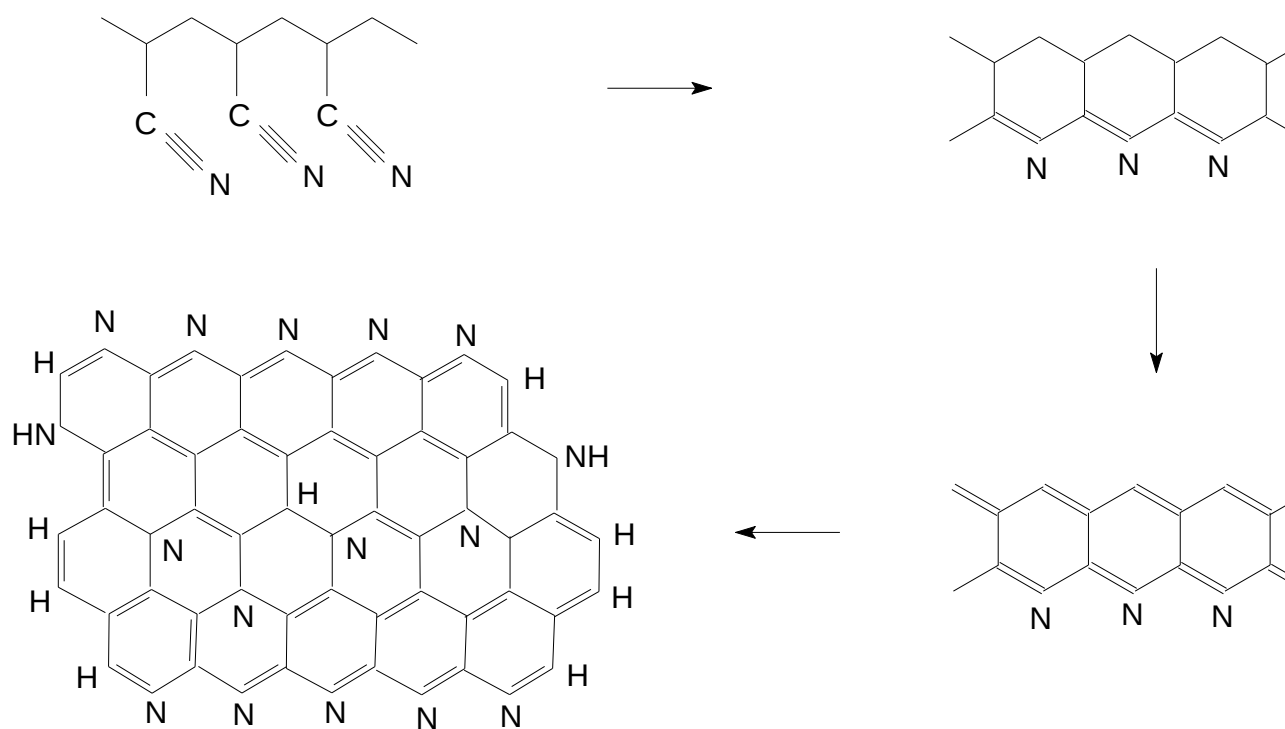


Рисунок 2.1 - Структурные химические превращения в ПАН при ИК нагреве

Однако до настоящего времени не существует данных о количественном и качественном влиянии атомов углерода, азота, водорода или металла на стабильность и конфигурацию структуры термообработанного полиакрилонитрила. Поэтому целью работы является выявление оптимальной пространственной структуры и геометрических параметров монослоя ТПАН, полученного путем ИК нагрева ПАН, влияния содержания атомов N и H на структурирование ПАН и анализ распределения зарядовой плотности в системе.

Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила (ТПАН) выполнено с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием) [72, 73] в рамках программного пакета GAUSSIAN 03. Для получения ТПАН был использован ПАН ($M_n=1 \cdot 10^5$), синтезированной по окислительно-восстановительной методике, который термообрабатывали с помощью ИК-нагрева на установке QHC-P610CP.

Представляет интерес для контролируемого синтеза ТПАН с перспективными физико-химическими свойствами выполнение моделирование структуры углеродного материала термообработанного ПАН и исследование влияние на структуру ТПАН содержания атомов N и H (рисунок 2.1) [74, 75, 76]. Рассмотрены четыре возможных варианта структур монослоев ТПАН: $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$, содержащие различное количество атомов N и H и составленные согласно значениям ковалентности атомов, содержащихся в этих структурах (таблица 2.1) [77, 78].

Были рассчитаны энергии связи с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO в структурах вариантов 1÷4 по формуле

$$E_{\text{св}} = E_{\text{обр}}/N_{\text{общ}}, \quad (2.8)$$

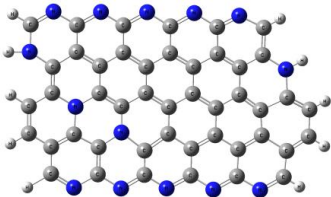
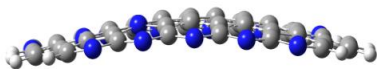
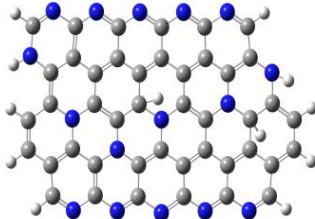
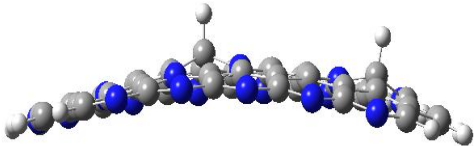
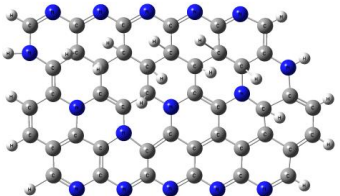
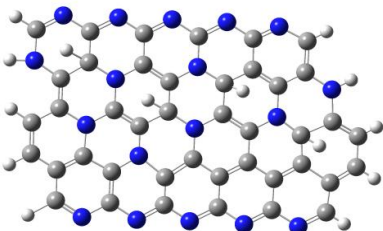
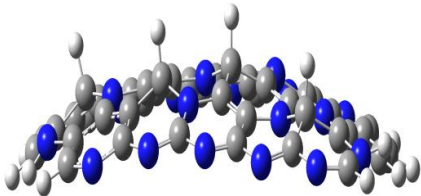
$$E_{\text{обр}} = E_{\text{полн}} - N_C E_C - N_N E_N - N_H E_H, \quad (2.9)$$

где $E_{\text{св}}$ - энергия связи; $E_{\text{обр}}$ – энергия образования структуры; $N_{\text{общ}}$ – общее количество атомов в структуре; $E_{\text{полн}}$ – полная энергия структуры; N_C – количество атомов углерода; E_C – энергия атома углерода; N_N – количество атомов азота; E_N – энергия атома азота; N_H – количество атомов азота; E_H – энергия атома водорода.

В результате MNDO-расчетов, выполненных с полной оптимизацией параметров систем вариантов 1 – 4, установлены значения длин связи (l), валентных углов (Θ), локальных зарядов (q) и энергии связи ($E_{\text{св}}$).

Таблица 2.1 – Структуры ТПАН до и после оптимизации с использованием квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO

(● - атом C; ● - атом N; ● - атом H)

№ п/ п	Структура	до оптимизации	после оптимизации
1	$C_{46}N_{14}H_{10}$		
2	$C_{44}N_{16}H_{12}$		
3	$C_{44}N_{16}H_{22}$		
4	$C_{42}N_{18}H_{14}$		

Для установления отклонения структуры от плоского варианта, составленного только из атомов C, и определения кривизны структуры

ТПАН (таблица 2.2) вычислены разность между максимальными и минимальными значениями длины связи (Δl), валентного угла ($\Delta\Theta$) и локального заряда (Δq) для структур $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$.

Таблица 2.2 - Зависимость разности длин связи (Δl), валентных углов ($\Delta\Theta$) и локальных зарядов (Δq) и энергии связи ($E_{св}$) структуры ТПАН от химического состава.

№ п/п	Структура	$\Delta l = l_{\max} - l_{\min},$ Å	$\Delta\Theta = \Theta_{\max} - \Theta_{\min},$ °	$\Delta q = q_{\max} - q_{\min},$ отн.ед.	$E_{обр},$ эВ	$E_{св},$ эВ
1	$C_{46}N_{14}H_{10}$	0,176	12,0	0,42	517,95	7,40
2	$C_{44}N_{16}H_{12}$	0,234	15,0	0,607	512,54	7,12
3	$C_{44}N_{16}H_{22}$	0,230	17,0	0,547	512,21	6,25
4	$C_{42}N_{18}H_{14}$	0,238	20,8	0,613	508,91	6,88

Установлено, что увеличение содержания азота от 14 до 18 атомов (таблица 2.2, п/п 1, 2, 4) и содержания водорода (таблица 2.2, п/п 2, 3) от 12 до 22 атомов в структуре углеродного материала приводит к увеличению изменения разности длин связи (Δl), валентных углов ($\Delta\Theta$) и локальных зарядов (Δq), характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры углеродного материала и уменьшению энергии связи (таблица 2.2). Возникновение локальных зарядов в системе способствует повышению химической активности ТПАН, увеличению адсорбционной способности и предполагает возможность появления особых сенсорных свойств. Квантово-химические расчеты показывают, что увеличение содержания N и H в ТПАН от 14 и 12 до 18 и 22

атомов приводит к уменьшению $E_{\text{св}}$ структуры от 7,40 и 7,12 до 6,88 и 6,25 эВ, соответственно [79-82].

Модель выбранной структуры ТПАН подтверждается с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Химический состав поверхности ТПАН исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. С помощью спектров РФЭС установлено, что ИК-нагрев при 600⁰С приводит к процессу возникновению структуры ТПАН, в которой атомы С и N, имеют $E_{\text{св}}$ равные 284,8 и 398,6 эВ, соответственно (рисунок 2.2). Удлинение ИК-нагрева при 200⁰С от 1 до 30 мин приводит к увеличению при 600⁰С отношения содержания атомов С и N в ТПАН к содержанию атомов С и N в других фазах от 1:0,70 и 1:0,72 до 1:0,55 и 1:0,54, соответственно, так как энергетически выгодная структура с полисопряженной системой связей, образующаяся при 200⁰С, способствует возникновению термостабильной структуры ТПАН.

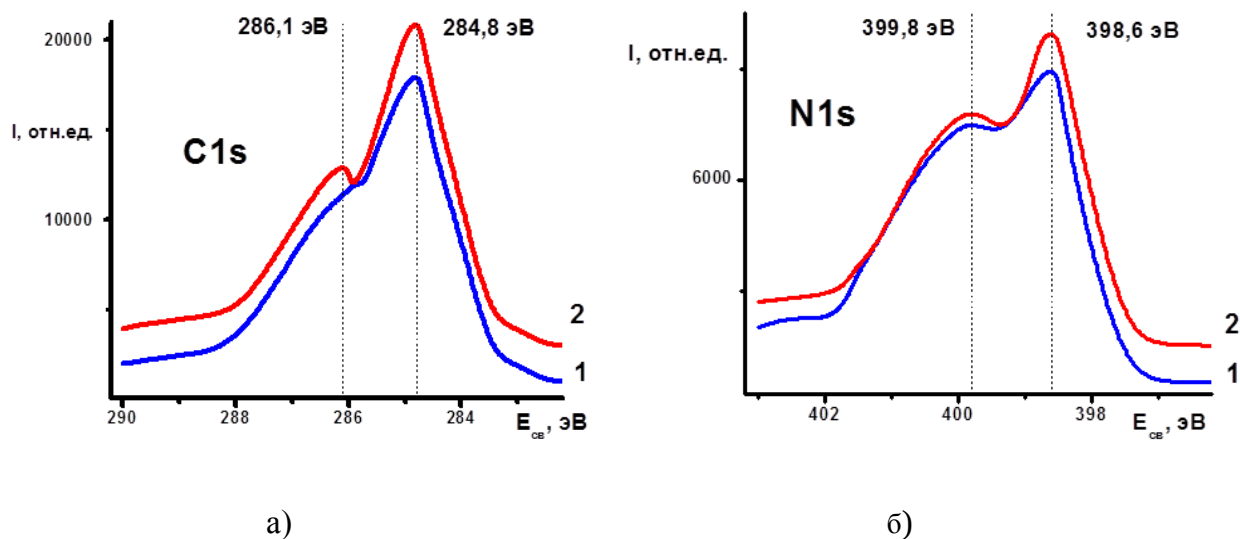


Рисунок 2.2 – Спектры C1s (а) и N1s (б) для ТПАН после ИК нагрева (600⁰С) при разном времени ИК-нагрева при 200⁰С: 1 - 1 мин; 2 - 30 мин

Квантово-химические расчеты подтверждены с помощью метода Оже-спектроскопии, и определено, что ИК-нагрев сопровождается обогащением полимера углеродом и уменьшением содержания азота. Используя

спектрометр РНІ-680, установлено, что после ИК-нагрева при 600°С химический состав для ТПАН равен $C_{0,79}N_{0,18}O_{0,03}$ (рисунок 2.3). При увеличении температуры ИК-нагреве ПАН до 600 °С концентрация атомов С увеличивается до 79,0 ат.%, а атомов N уменьшается до 18,0 ат.%.

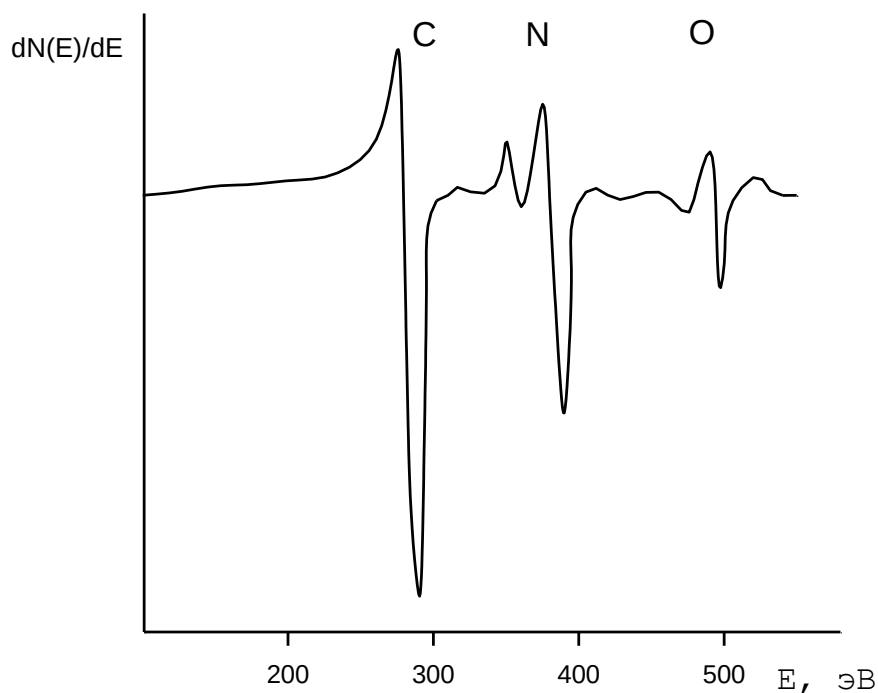


Рисунок 2.3 – Оже-спектр для ТПАН после ИК-нагрева при 600°С

Таким образом, впервые с помощью квантово-химического моделирования с использованием адаптированной квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO структуры на основе термообработанного полиакрилонитрила (ПАН) установлено, что увеличение содержания атомов азота в ТПАН от 14 до 18 атомов приводит к уменьшению $E_{св}$ структуры от 7,40 до 6,88 эВ; и увеличению Δl , $\Delta \Theta$, Δq от 0,176 Å; 12,0°, 0,487 до 0,238 Å; 20,8°, 0,613, соответственно, и способствует искривлению структуры ТПАН; увеличение содержания атомов водорода в ТПАН от 12 до 22 атомов приводит к изменению $E_{св}$, Δl , $\Delta \Theta$, Δq от 7,12 эВ; 0,234 Å; 15,0°, 0,607 до 6,25 эВ; 0,230 Å; 17,0°, 0,547, соответственно.

Модель выбранной структуры полимера подтверждается с помощью метода РФЭС (рисунок 2.2), где пики для C1s ($E_{св.}=284,8$ эВ) и N1s ($E_{св.}=398,6$

эВ) соответствуют структуре ТПАН. Результаты расчета отражают изменения состава ТПАН при ИК-нагреве. При увеличении температуры ИК-нагреве ПАН до 600 °С концентрация атомов С увеличивается до 79,0 ат.%, а атомов N уменьшается до 18,0 ат.% в полимере по данным Оже-спектроскопии, полученным на спектрометре РНІ-680 (рисунок 2.3).

2.2 Моделирование структуры термообработанного полиакрилонитрила в зависимости от содержания атомов кислорода

2.2.1 Зависимость энергии связи, длины связи, валентного угла и локального заряда атомов для структуры термообработанного полиакрилонитрила от содержания атомов кислорода

До настоящего времени не существует данных о количественном и качественном влиянии атомов кислорода на стабильность и конфигурацию структуры на основе ТПАН. Поэтому интерес представляет выявление оптимальной пространственной структуры и геометрических параметров монослоя ТПАН, полученного путем ИК-нагрева ПАН, влияния содержания атомов О на структурирование термообработанного полиакрилонитрила (ТПАН) и анализ распределения зарядовой плотности в системе.

Моделирование структуры ТПАН выполнено с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием) в рамках программного пакета GAUSSIAN 03. Для создания ТПАН был использован ПАН ($M_n=1 \cdot 10^5$), синтезированной по окислительно-восстановительной методике, который термообрабатывали с помощью ИК-нагрева на установке QHC-P610CP. Для контроля химической структуры ТПАН использовали метод ИК-спектроскопии в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с использованием Фурье спектрометра IFS-66v/s Bruker. Образцы для анализа готовились в виде таблеток, прессованных с KBr. Химический состав

поверхности ТПАН исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Al K α излучение ($h\nu=1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составляло $5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Для контролируемого синтеза ТПАН с перспективными физико-химическими свойствами важно выполнить моделирование структуры термообработанного ПАН и исследовать влияние на структуру ТПАН содержания атомов О (таблица 2.3) [83-85].

Были рассчитаны энергии связи с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO в структурах вариантов 1÷4 по формулам:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{обр}}/N_{\text{общ}},$$

$$E_{\text{обр}} = E_{\text{полн}} - N_{\text{C}}E_{\text{C}} - N_{\text{N}}E_{\text{N}} - N_{\text{H}}E_{\text{H}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}},$$

где $E_{\text{св}}$ - энергия связи; $E_{\text{обр}}$ – энергия образования структуры; $N_{\text{общ}}$ – общее количество атомов в структуре; $E_{\text{полн}}$ – полная энергия структуры; N_{C} – количество атомов углерода; E_{C} – энергия атома углерода; N_{N} – количество атомов азота; E_{N} – энергия атома азота; N_{H} – количество атомов азота; E_{H} – энергия атома водорода, N_{O} количество атомов кислорода, E_{O} – энергия атома кислорода.

Для квантово-химических расчетов выбраны структуры $\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{45}\text{N}_{14}\text{OH}_{12}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{H}_{14}$, $\text{C}_{43}\text{N}_{14}\text{O}_3\text{H}_{16}$, $\text{C}_{41}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{H}_{18}$ (табл. 2.3), и рассчитаны значения энергии связи ($E_{\text{св}}$), равные 7,40; 7,11; 6,95; 6,61; 6,39 эВ, соответственно. Увеличение количества атомов кислорода в ТПАН до 4 атомов приводит к уменьшению $E_{\text{св}}$ от 7,40 до 6,39 эВ, соответственно (таблица 2.4).

Таблица 2.3 – Структуры ТПАН до и после оптимизации с использованием квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO

(● - атом C; ● - атом N; ● - атом H; ● - атом O)

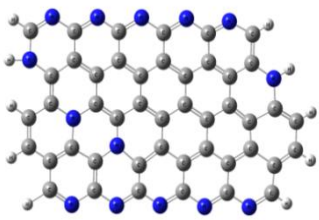
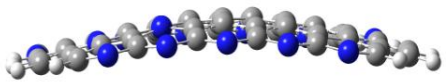
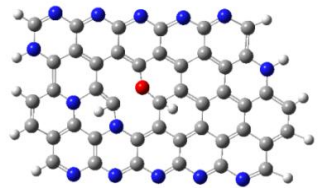
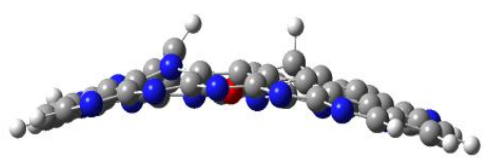
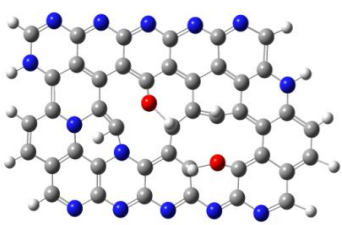
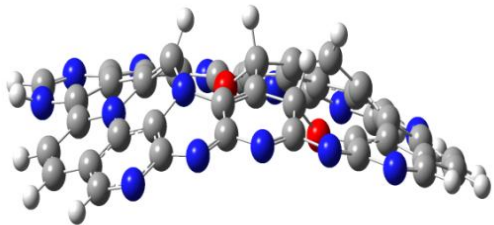
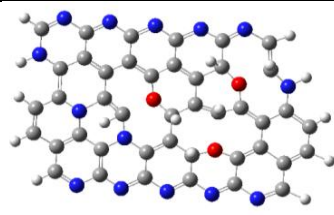
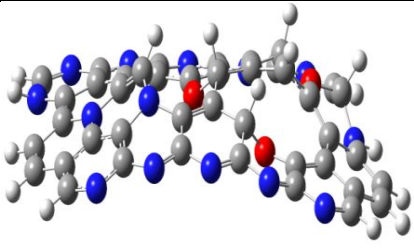
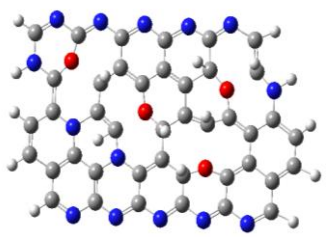
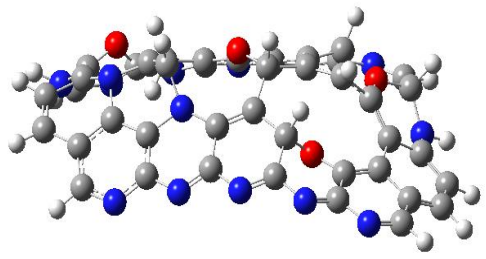
№ п/п	Структура	до оптимизации	после оптимизации
1	$C_{46}N_{14}H_{10}$		
2	$C_{45}N_{14}OH_{12}$		
3	$C_{44}N_{14}O_2H_{14}$		
4	$C_{43}N_{14}O_3H_{16}$		
5	$C_{41}N_{14}O_4H_{18}$		

Таблица 2.4 - Зависимость разности длин связи (Δl), валентных углов ($\Delta\Theta$) и локальных зарядов (Δq) и энергии связи ($E_{св}$) структуры ТПАН от химического состава .

№ п/п	Структура	$\Delta l = l_{\max} - l_{\min},$ Å	$\Delta\Theta = \Theta_{\max} - \Theta_{\min},$ °	$\Delta q = q_{\max} - q_{\min},$ отн.ед.	$E_{св},$ эВ
1	$C_{46}N_{14}H_{10}$	0,18	12,0	0,45	7,40
2	$C_{45}N_{14}OH_{12}$	0,42	20,0	0,46	7,11
3	$C_{44}N_{14}O_2H_{14}$	0,54	25,2	0,47	6,95
4	$C_{43}N_{14}O_3H_{16}$	0,55	27,1	0,57	6,61
5	$C_{41}N_{14}O_4H_{18}$	0,56	29,0	0,65	6,39

Установлено, что увеличение содержания кислорода от 1 до 4 атомов (таблица 2.3, п/п 2÷ 5) в структуре ТПАН приводит к увеличению изменения разности длин связи (Δl), валентных углов ($\Delta\Theta$) и локальных зарядов (Δq), характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры ТПАН и уменьшению $E_{св}$ (таблица 2.4). Возникновение локальных зарядов в системе способствует повышению химической активности ТПАН, увеличению адсорбционной способности и предполагает возможность появления сенсорных свойств. Квантово-химические расчеты показывают, что увеличение содержания О в ТПАН от 1 до 4 атомов приводит к уменьшению $E_{св}$ структуры от 7,11 до 6,39 эВ, соответственно (таблица 2.4) [86].

2.2.2 Исследование химической структуры и состава поверхности термообработанного полиакрилонитрила с помощью методов ИК- и Оже-спектроскопии

На стадии сушки и предварительной термообработки ПАН на воздухе при 200⁰С образуются химические связи между углеродом и кислородом в полимере и возникают кислородсодержащие функциональные группы. На рисунке 2.4 представлен спектр ПАН после ИК-нагрева при 200⁰С. Относительно невысокая интенсивность полосы 2245 см⁻¹ по сравнению со спектром исходного ПАН свидетельствует о существенном убывании (превращении) нитрильных групп в полимере. При этом появление новых очень интенсивных полос в области 1350÷1600 см⁻¹ доказывает возникновение системы сопряженных -C=N- и -C=C- связей. Образование функциональных групп, содержащих кислород, подтверждается наличием широких интенсивных полос в области 3000÷3600 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связей N-H и O-H. Можно сделать вывод о том, что нитрильные группы ПАН подвергаются гидролизу с образованием амидных ($\nu=1682$ см⁻¹) и карбоксильных групп ($\nu=1708$ см⁻¹).

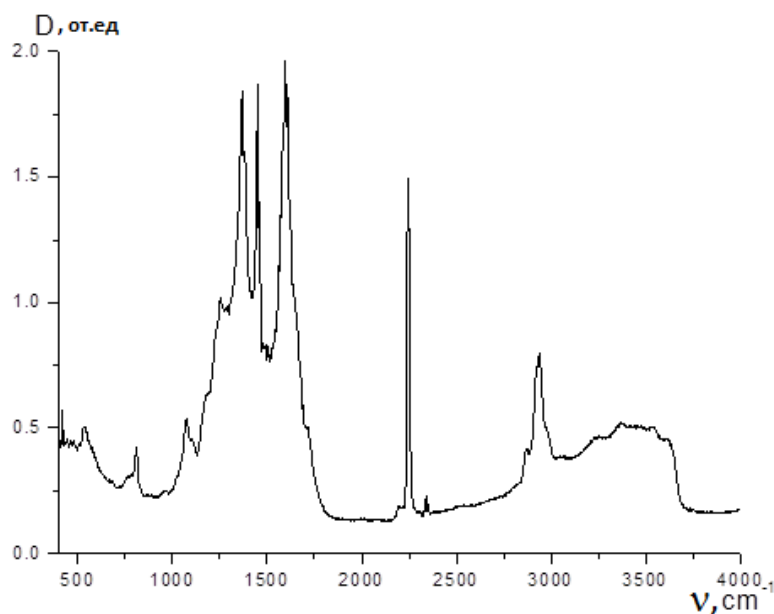


Рисунок 2.4 - ИК-спектр ПАН после ИК-нагрева при 200⁰С.

В спектре проявляется полоса 1700÷1730 см⁻¹ за счет полиакриловой кислоты. Наличие широких размытых полос в области 1580÷1610 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в образце и полисопряженных систем.

Квантово-химические расчеты подтверждены с помощью анализа химического состава поверхности ПАН после ИК-нагрева при 600, 700 и 900^oC (таблица 2.5). Установлено, что независимо от температуры получения образцов термообработанного ПАН, наблюдается присутствие кислорода на поверхности (рисунок 2.4) [87].

Таблица 2.5 - Химический состав поверхности термообработанного ПАН, полученного при 600 (ПАН 600), 700 (ПАН 700) и 900 ^oC (ПАН 900).

№ п/п	Элементы	ПАН 600	ПАН 700	ПАН 900
		С, ат.%	С, ат.%	С, ат.%
1	С	79,0	88,6	94,2
2	N	18,0	9,7	4,4
3	O	3,0	1,7	1,4

При увеличении температуры получения от 600 до 900 ^oC содержания С увеличивается, и уменьшается содержание N и O (табл. 2.5), так как происходит образование ТПАН в результате карбонизация полимера, подтвержденная с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и масс-спектрометрии. Ообразование ТПАН сопровождается обогащением материала С и уменьшением содержания гетероатомов (N, O) при выделении низкомолекулярных продуктов деструкции.

Таким образом, проведены исследования химической структуры и состава термообработанного ПАН с помощью ИК- и Оже спектроскопии, а также расчеты структуры с помощью полуэмпирической квантово-химической схемы MNDO для определения оптимальной пространственной структуры монослоя углеродного материала, полученного путем ИК-нагрева ПАН, влияния содержания атомов O на структурирование ТПАН и анализ распределения зарядовой плотности в системе. Установлено, что выдержка и ИК-нагрев полиакрилонитрила на воздухе при 200^oC способствуют

гидролизу нитрильных групп и образованию кислородсодержащих функциональных групп. Широкие интенсивные полосы в области $\nu=3000\div3600\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей N-H и O-H, образуются амидные ($\nu=1682\text{ см}^{-1}$), карбоксильные группы ($\nu=1708\text{ см}^{-1}$), полиакриловая кислота ($\nu=1700\div1730\text{ см}^{-1}$). Одновременно возникали широкие полосы в области $1610\div1580\text{ см}^{-1}$ полисопряженной системы термообработанного ПАН.

Квантово-химические расчеты показывают, что увеличение количества атомов кислорода от 1 до 4 в углеродном материале приводит к уменьшению энергии связи $E_{\text{св}}$ от 7,11 до 6,39 эВ; к увеличению разности длин связи Δl от 0,42 до 0,56 Å; валентных углов $\Delta\Theta$ от 20 до 29° и локальных зарядов Δq от 0,46 до 0,65 отн.ед. и способствует искривлению структуры ТПАН;

Расчеты подтверждены с помощью анализа химического состава поверхности ПАН методом Оже-спектроскопии. При увеличении температуры от 600 до 900°С содержание кислорода на поверхности уменьшается от 3,0 до 1,4 ат. %.

2.3. Процессы деструкции полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева

Одним из основных рассматриваемых вопросов является метод деструкция полиакрилонитрила при ИК-нагреве. В работе использовали полиакрилонитрил (ПАН), полученный по окислительно-восстановительной методике ($M=(100\div150)\cdot10^3\text{ а.е.}$). Для получения растворов ПАН растворяли в диметилформамиде (ДМФА). Порошки полимеров получали из растворов, приготовленных в фарфоровых чашках при удалении растворителя с помощью сушилки пленок в термошкафу. Пленки и порошки полимера подвергали деструкции с помощью нагрева некогерентным ИК излучением. Химические и структурные превращения в полиакрилонитриле (ПАН) при ИК-нагреве устанавливались методами масс-спектрометрии (масс-

спектрометр Finnigan MAT 95 XL), рентгеновского фазового анализа (РФА) (ДРОН-1,5 с модернизированной коллимацией с использованием CuK_{α} -излучения). Были изучены химические и структурные превращения в полиакрилонитриле (ПАН) при ИК нагреве в вакууме ($P=10^{-2}$ мм.рт.ст.).

Синергический эффект ИК-нагрева на превращения в ПАН связан с увеличением реакционной способности колебательно-возбужденных молекул благодаря уменьшению энергии активации реакции разрыва связи С-Н и переноса протона к атому N с образованием межмолекулярной связи в ПАН при повышении исходного уровня молекул на величину энергии колебательного перехода. По данным масс-спектропии при пиролизе ПАН обнаружены газообразные вещества: H ($m/z=1$), H_2 ($m/z=2$), NH_3 ($m/z=17$), H_2O ($m/z=18$), CO ($m/z=28$), C_3H_6 ($m/z=42$), $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$ ($m/z=43$), CO_2 ($m/z=44$), пики ионов которых были отмечены в масс-спектре. Наиболее интересными с технологической точки зрения представляются водород, монооксид углерода, аммиак, имеющие восстановительные свойства.

Соотношение кристаллической и аморфной фаз в исходном полимере составляет 1:1. При этом значение областей когерентного рассеяния кристаллитов полимера ($L_{\text{кр.}}$) составляет 95 Å. При повышении температуры до 140 °С под воздействием ИК-излучения количественное соотношение кристаллической ($\Phi_{\text{кр.}}$) и аморфной ($\Phi_{\text{ам.}}$) фаз ПАН не изменяется (таблица 2.6).

Таблица 2.6 - Фазовый состав ТПАН при $T < 200$ °С

№ п/п	Т, °С	τ, мин	Фазовый состав ТПАН		
			Φ _{кр.} , %	Φ _{ам.} , %	L _{кр.} , Å
1	20	-	50	50	95
2	140	120	50	50	110
3	175	35	57	43	135

Таблица 2.7 - Фазовый состав ТПАН при $T > 200$ °C

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Фазовый состав ТПАН, %					Характеристики Г		
			П	Г	Н	Y_1	Y_2	$d_{002}, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	C_g
1	200	30	11	41	41	7	-	3,71	21	0,58
2	200	100	14	42	35	9	-	3,71	22	0,60
3	600	1/60	-	63	14	11	12	3,43	27	3,38
4	700	1/60	-	66	13	11	10	3,45	25	2,63

При ИК нагреве полимеров до 200°C происходят химические и структурные превращения ПАН. Подвижность атома Н у третичного атома С в ПАН облегчает химические превращения. При увеличении длительности облучения при 200°C исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и одновременно образуется термообработанный ПАН материал, содержащий аморфные углеродные фазы (таблица 2.7): промежуточная фаза (П); графитоподобная фаза (Г) с малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов (L_c); полинафтенная фаза (Н); фазы неизвестного строения ($Y_1 - d \approx 6 \text{\AA}$; $Y_2 - d \approx 8 \text{\AA}$) (рисунок 2.7) [88].

По мере того, как L_c и степень графитизации (C_g) графитоподобной фазы в термообработанном ПАН (ТПАН) и композите увеличиваются при 600°C , значение d_{002} (таблица 2.7) уменьшается. Однако при 700°C C_g , L_c уменьшаются, а межплоскостное расстояние графитоподобной фазы (d_{002}) увеличивается для ТПАН (таблица 2.7).

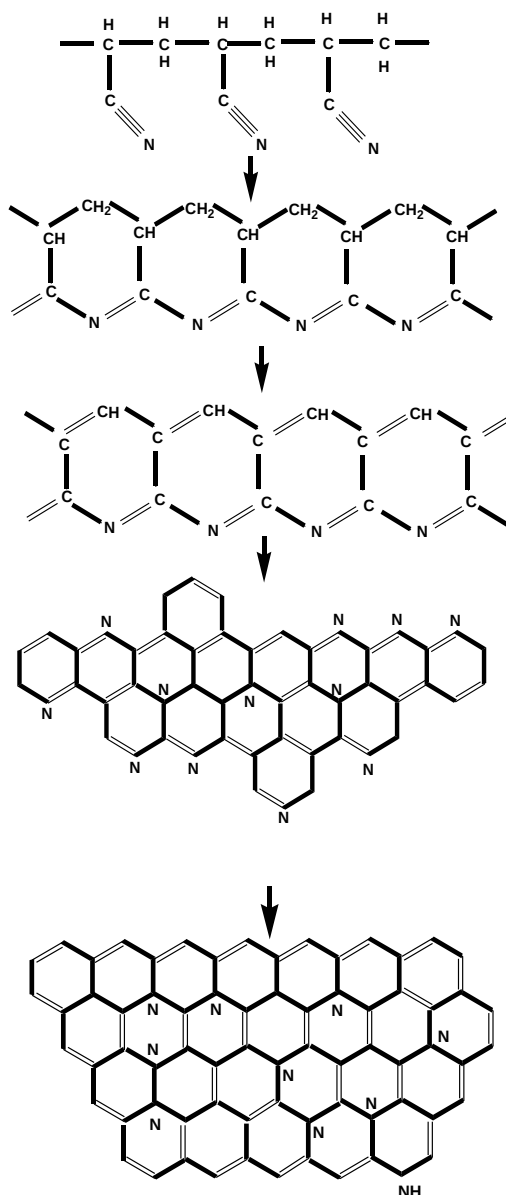


Рисунок 2.7 – Структурные превращения в ПАН при ИК нагреве

Таким образом, по данным масс-спектропии при пиролизе ПАН обнаружены газообразные вещества: H ($m/z=1$), H_2 ($m/z=2$), NH_3 ($m/z=17$), H_2O ($m/z=18$), CO ($m/z=28$), C_3H_6 ($m/z=42$), $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$ ($m/z=43$), CO_2 ($m/z=44$); при увеличении длительности ИК-нагрева при 200°C исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и одновременно образуются аморфные углеродные фазы термообработанного ПАН (ТПАН).

2.4 Выводы

Впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структуры ТПАН установлено, что увеличение содержания атомов N, H и O

уменьшает термостабильность ПАН. Результаты расчета экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии. Увеличение температуры нагрева термообработанного ПАН от 600 до 900°C способствует снижению C_O в полимере от 3 до 1,4 ат.%, соответственно.

ГЛАВА 3. Контролируемый синтез нанокompозита Ag/полиакрилонитрил с помощью ИК-нагрева и исследование его физических и химических свойств

3.1 Методы исследования свойств нанокompозита Ag/полиакрилонитрил

3.1.1 Метод рентгенофазового анализа

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА), используя рентгеновский дифрактометр ДРОН-1,5 с модернизированной коллимацией с использованием CuK_α -излучения. Исследуемый порошковый образец помещали в кювету с рабочим объемом $17 \times 17 \times 1,5 \text{ мм}^3$. Идентификация пиков интенсивности на дифрактограммах осуществлена с помощью программы PDWin 4.0. По данным РФА проведены расчеты средних размеров синтезированных наночастиц Ag/ПАН при помощи уравнения Дебая-Шерера:

$$L_c = k\lambda / B \cos \theta \quad (3.1)$$

где L_c – размер частицы, Å; $k=0,89$ – константа; B – полуширина дифракционного угла соответствующего дифракционного максимума; $\lambda=1,54056 \text{ Å}$ – длина волны рентгеновского CuK_α - излучения, θ – дифракционный угол, °. Точность расчета размеров частиц по формуле Дебая-Шерера составляет $\pm 5\%$ [89].

3.1.2 Метод электронной микроскопии

Структуру исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием низковакуумного растрового двухлучевого электронного микроскопа Quanta 3DFEG с электроннолучевым разрешением $\lambda=3,5 \text{ нм}$ и ускоряющим напряжением от 200 до 30 кВ, с помощью микроскопа РЕМ-106И при ускоряющем напряжении 30 кВ, а также с помощью низковакуумного микроскопа JEOL-JSM-6490LV с разрешением по энергии 130 эВ. Для анализа использовались образцы

нанокompозита Ag/ПАН в виде порошка. Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) снимали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60-80 кВ.

3.1.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химическое состояние поверхностных атомов исследовали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Al K α излучение ($h\nu=1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа составляло $5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

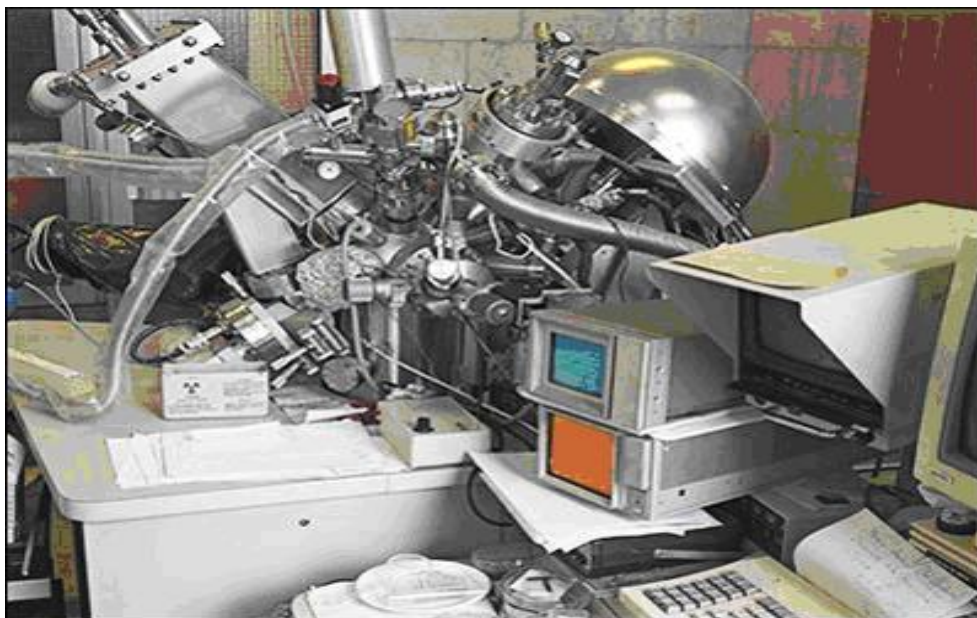


Рисунок 3.1 – Общий вид электронного спектрометра PHI 5500

3.1.4 Метод спектрофотометрии в УФ- и видимом диапазонах

Для анализа оптических свойств использовался спектрофотометр Evolution 300, который обеспечивает точность длины волны 0,3 нм и регистрацию спектров в диапазоне $\lambda=190\div1100$ нм. С помощью спектрофотометра анализировались растворы ПАН и AgNO₃ в

диметилформамиде (ДМФА) с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см .

3.1.5 Метод термогравиметрического анализа

Анализ проводили с помощью термогравиметрического анализатора (ТГА) Discovery TGA в температурном диапазоне 50-350 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Печь прибора оснащена четырьмя нагревательными элементами SiC, работающими в ИК-диапазоне, которые нагревают камеру с образцом. Чувствительность весов - 10^{-7} г. Точность измерения температуры ± 1 °С .



Рисунок 3.2 – Установка ТГА Discovery

Анализ кинетики и механизма химических превращений, происходящих в системе Ag/ПАН/ДМФА при ИК нагреве проводился на основе экспериментальных кривых ТГА, исходя из которых рассчитывалась степень превращения вещества по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{max}}, \quad (3.2)$$

где α – степень превращения, отн. ед.;

Δm_i – текущее изменение массы (при каждом значении температуры), г;

Δm_{max} – максимальное значение изменения массы за весь процесс, г.

Дифференцирование степени превращения по температуре, и анализ полученных кривых позволил определить стадии термического процесса и их температурные интервалы. Дифференциальные кривые термообработки анализировались с помощью уравнений гетерогенной кинетики, которые позволяют рассчитать энергию активации процесса (E_a) и константу скорости (k_0). При осуществлении системного анализа из общей кривой $d\alpha/dT = f(T)$ выделялись отдельные кривые с характерными пиками (с помощью применения Гауссовых закономерностей) [90]. Моделирование производилось в среде MathCad 14. На основе экспериментальных данных строилась теоретическая кривая Гаусса.

Для расчета кинетических параметров проводился анализ каждой кривой с максимумом с целью поиска уравнений, описывающих экспериментальные данные термического разложения. Выбор уравнения осуществлялся по критерию Фишера [93] (таблица 3.1).

Построенная кривая Гаусса представляет собой теоретическую кривую отдельного пика экспериментальной кривой $d\alpha/dT=f(T)$, интегрируя которую можно получить теоретический график $\alpha = f(T)$.

Расчет E_a проводится в соответствие с формулой Аррениуса (рисунок 3.3) [91]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0. \quad (3.3)$$

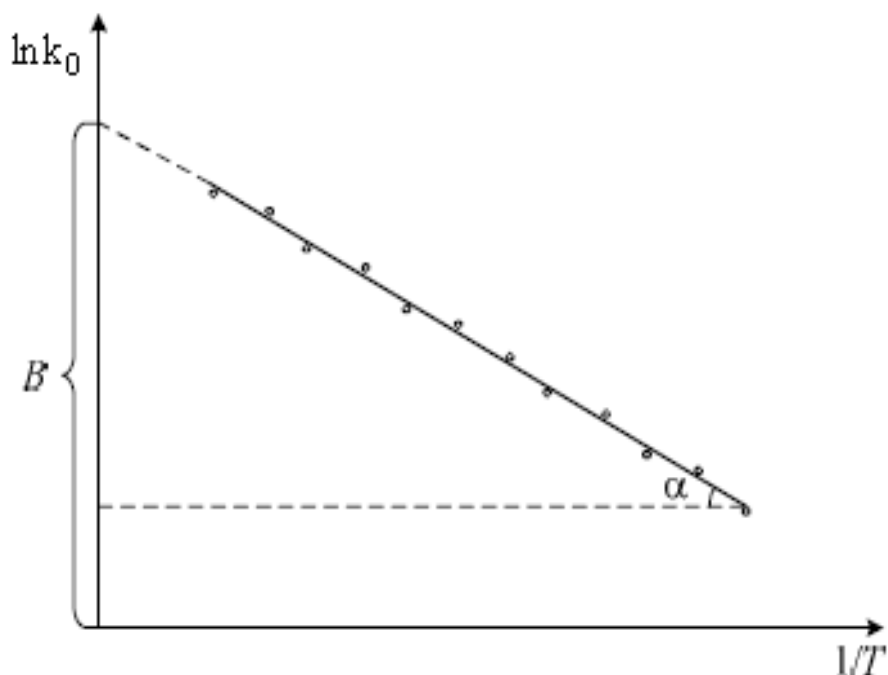


Рисунок 3.3 – Графическое определение энергии активации и предэкспоненциального множителя на основе уравнения Аррениуса [91]

На основе представленной модели проводятся расчеты E_a и k_0 для каждой стадии синтеза нанокompозита Ag/ПАН при ИК нагреве композита $AgNO_3$ /ПАН/ДМФА. При $E_a < 20$ кДж/моль лимитирующим фактором является диффузия реагентов. При $E_a > 40$ кДж/моль лимитирующей стадией процесса является кинетическая стадия [92].

Для оценки достоверности полученных результатов использовался критерий Фишера:

$$F_{\text{эмп}} = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}, \quad (3.4)$$

где $F_{\text{эмп}}$ – расчетное значение критерия Фишера;

σ_1^2 – большая дисперсия рассматриваемых вариационных рядов;

σ_2^2 – меньшая дисперсия рассматриваемых вариационных рядов

Таблица 3.1 - Кинетические уравнения в дифференциальной форме
гетерогенных процессов в полимере и его композите Ag/ПАН при
термической обработке [93]

Уравнение	При изотермическом режиме	При линейном подъеме температуры $\frac{dT}{dt} = q = const$
Первого порядка	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa(1 - \alpha)$	$\ln \left[\frac{1}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Рогинского – Тодеса – Мампеля	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$\ln \left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Проута – Томпкинса (автокатализ)	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa\alpha(1 - \alpha)$	$\ln \left[\frac{1}{\alpha(1 - \alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Ерофеева-Аврами	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa\alpha^a(1 - \alpha)$	$\ln \left[\frac{1}{\alpha^a(1 - \alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Универсальное эмпирическое уравнение	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa\alpha^n(1 - \alpha)^m$	$\ln \left[\frac{1}{\alpha^n(1 - \alpha)^m} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Уравнение цепного механизма	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa \sqrt{A^2 + (\ln(1 - \alpha))^2} \cdot (1 - \alpha)$	$\ln \left[\frac{1}{\sqrt{A^2 + (\ln(1 - \alpha))^2} \cdot (1 - \alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$
Уравнение сжимающейся сферы с учетом фрактальности поверхности	$\frac{d\alpha}{dt} = \kappa(1 - \alpha)^{\frac{(d-1)}{d}}$	$\ln \left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{\frac{(d-1)}{d}}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}$

Если вычисленное в соответствии с формулой (3.4) значение критерия Фишера больше критического для соответствующего уровня значимости и

соответствующих чисел степеней свободы для первой и второй выборки, то дисперсии считаются различными. Дисперсия рассчитывается по формуле:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (3.5)$$

где n – объем выборки;

x_i - i -й элемент выборки;

$\bar{x}$ - среднее арифметическое выборки.

3.1.6 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Q20 TA Instruments при скорости нагрева 10°C/мин в диапазоне 50 – 350 °C. Измерения проводились в атмосфере азота. Измерение дифференциального теплового потока между образцом и образцом сравнения производится с помощью термоэлементов, использующих температурный эквивалент Ома :

$$q = \Delta T/R, \quad (3.6)$$

где q – тепловой поток образца; ΔT – разность температур образца и образца сравнения; R – сопротивление термоэлектрического диска.



Рисунок 3.4 – Установка ДСК Q20 TA инструменты

3.1.7 Метод ИК-спектроскопии

ИК спектры регистрировались с помощью вакуумного ИК Фурье спектрометра IFS-66v/s Bruker. Регистрация ИК спектров проводилась в

области $\nu=400-4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} в режиме пропускания. Образец для регистрации спектров представлял собой тонкодисперсный порошок композита Ag/ПАН, прессованный в виде таблетки с KBr.

3.1.8 Метод измерения удельного электрического сопротивления

Удельное электрическое сопротивление ($\rho_{\text{уд}}$) образцов измеряли четырехзондовым методом на установке ВИК УС-07. Установка ВИК УЭС-07 предназначена для измерения удельного сопротивления полупроводниковых материалов в виде пластин и шайб, а также образцов неправильной формы четырехзондовым методом. ВИК УЭС-07 обеспечивает измерение удельного сопротивления от 10^{-3} до $4 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Электронный блок установки обеспечивает автоматическую установку измерительного тока двух направлений от $2,5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-1} А . Четырехзондовый метод основан на явлении растекания тока в точке контакта металлического острия с полупроводником. Через крайние контакты пропускается ток (I), а между двумя другими контактами измеряется разность потенциалов (U). По измеренным значениям напряжения и силы тока пропущенного через образец, прибор производит расчет $\rho_{\text{уд}}$ в соответствие с формулой для расчета $\rho_{\text{уд}}$ четырехзондовым методом с линейным расположением зондов для образца конечных размеров:

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I} \cdot K \quad (3.7)$$

где U – напряжение на средних потенциальных зондах, В;

I – величина тока через образец, А;

s – среднее межзондовое расстояние, см;

K – поправочный множитель, являющийся функцией геометрических размеров (расстояния зондов до ближайшей границы образца, толщины образца, расстояния между зондами).

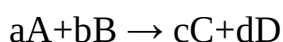
Удельная электропроводность ($\sigma_{\text{уд}}$) рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

Для измерения удельного сопротивления в работе использовались пленки Ag/ПАН.

3.1.9 Термодинамический анализ химических реакций методом минимизации свободной энергии Гиббса

Одной из задач работы являлось определение возможных химических процессов, протекающих в системе, что становится возможным при проведении термодинамического анализа рассматриваемой системы. В работе методом минимизации свободной энергии Гиббса (G-min) проведен термодинамический расчет наиболее вероятных реакций, протекающих при синтезе композита Ag/ПАН при ИК нагреве полиакрилонитрила (ПАН) [93]. Для реакции



где a, b, c, d – коэффициенты; A, B – исходные реагенты; C, D – продукты реакции, согласно закону Гесса [93] можно написать:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} = c \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(C) + d \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(D) - a \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(A) - b \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(B), \quad (3.9)$$

где $\Delta H^{\circ}_{\text{реак.}}$ – стандартный тепловой эффект реакции при $T=298 \text{ K}$

A, B – исходные реагенты; C, D – продукты реакции,

$$\Delta c_{\text{реакции.}} = c \cdot c_p(C) + d \cdot c_p(D) - a \cdot c_p(A) - b \cdot c_p(B) \quad (3.10)$$

$$\Delta H^T_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H^0_{\text{реакции}} + \Delta C_p (T - 298) \quad 3.9$$

$$(3.11) \quad \Delta H^T_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции.}} = c \cdot \Delta S^{\circ}_{298}(C) + d \cdot \Delta S^{\circ}_{298}(D) - a \cdot \Delta S^{\circ}_{298}(A) - b \cdot \Delta S^{\circ}_{298}(B) \quad (3.12)$$

$\Delta S^0_{\text{реакции}}$ – изменение энтропии реакции при $T=298 \text{ K}$

A, B – исходные реагенты; C, D – продукты реакции,

$$\Delta S^T_{\text{реакции}} = \Delta S^0_{\text{реакции}} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S^0_{\text{реакции}} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} \quad (3.13)$$

$$\Delta G_{реакции}^T = \Delta H_{реакции}^T - T \cdot \Delta S_{реакции}^T = \Delta H_{реакции}^0 - T \cdot \Delta S_{реакции}^0 + \Delta C_p ((T - 298) - T \cdot \ln \frac{T}{298}) \quad (3.14)$$

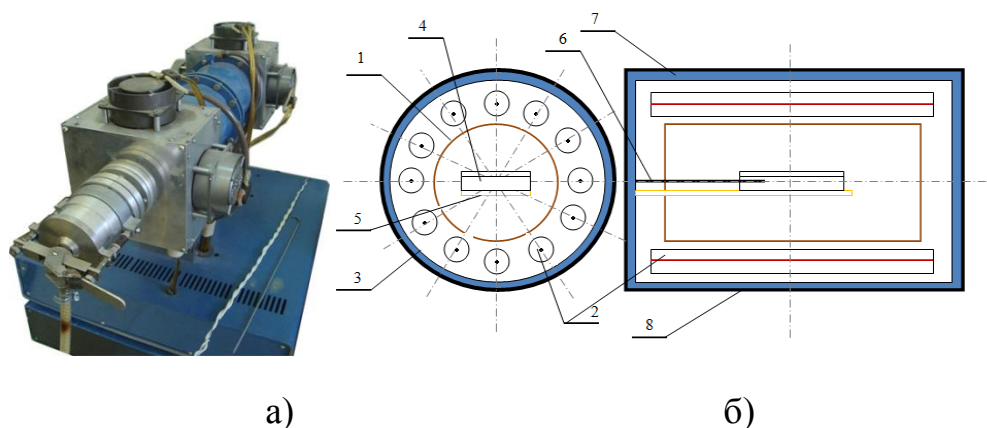
Анализ энергии Гиббса реакций позволил установить вероятность их протекания и оптимальные температурные интервалы проведения этих реакций. Значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{обр}^\circ$), теплоемкостей (c_p) и стандартных абсолютных энтропий (ΔS_{298}°) участвующих в реакции веществ взяты из справочника [93].

3.1.10 Метод ИК- нагрева

Впервые получение образцов нанокompозита Ag/полиакрилонитрил (ПАН) впервые проводилось на установках ИК нагрева «Фотон» и установки фирмы «Ulvac Riko» QHC-P610CP.

Установка “Фотон” оснащена ИК лампами КГ-220 с суммарной мощностью 12 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8÷1,2 мкм (рисунок 3.5). Лампы установлены снаружи кварцевого реактора по периметру. ИК лампы и система электрических контактов изолированы от реакционной зоны. Такая конструкция позволяет производить процессы отжига как в вакууме, так и в атмосфере активных газов (NH_3 , H_2 , O_2 , CO_2). Снаружи ИК лампы закрыты отражающим экраном из полированного алюминия для обеспечения равномерного нагрева образца и водоохлаждаемой рубашкой. Охлаждение установки комбинированное: воздушное и водяное. Кроме водяной рубашки электроконтакты ламп и торцы кварцевого реактора охлаждаются воздушными потоками, создаваемыми тремя вентиляторами на каждом торце реактора. Установка позволяет работать в области температур от комнатной до 1000°C с максимальной скоростью увеличения температуры, равной 100 °C/мин. Точность контроля температуры и времени выдержки в реакционной камере составляет $\pm 0,1^\circ\text{C}$ и ± 1 сек, соответственно. Образец помещается в графитовую кювету. Интенсивность ИК излучения регистрируется с помощью измерения температуры, используя термопару хромель-алюмель,

введенную в графитовую кассету. Технические характеристики установки дают возможность с высокой точностью параметров контролировать процесс образования нанокompозита Ag/ПАН и получать желаемые электрофизические и структурные свойства материала .



1 – кварцевая камера; 2 – галогеновые лампы; 3 – отражающий кожух;
4 – образец в графитовой кассете; 5 – пьедестал; 6 – термопара в кварцевой
трубке; 7 – водяная рубашка; 8 – внешний защитный кожух

Рисунок 3.5 – Установка ИК- нагрева «Фотон»: а) внешний вид; б)
схема установки

Фотография установки QHC-P610CP приведена на рисунке 3.6. Установка оснащена шестью ИК лампами с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне $0,8 \div 1,2$ мкм и способна нагревать образец до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

ИК-лампы и система электрических контактов изолированы от реакционной зоны с помощью кварцевой трубчатой камеры. Такая конструкция позволяет проводить процессы нагрева и в вакууме, и в атмосфере активных газов (аммиака, водорода, кислорода). Интенсивность ИК излучения регистрировали по температуре нагрева, измеряемой при давлении 1 Па с помощью термопары хромель-алюмель. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность реактора покрыта слоем Au. Блок управления, соединенный с компьютером, осуществляет программируемый контроль технологического режима нагрева.



Рисунок 3.6 – Установка QHC-P610CP

3.1.11 Элементный анализ

Элементный анализ проводили с помощью приставки к СЭМ из энергодисперсионного рентгеноанализатора (ЭДС) Edax UMS-2 и INCA 350 с типичным разрешением по энергии – 123-125 эВ на линии Mn K α . Для анализа использовались образцы нанокompозита Ag/ПАН в виде порошка.

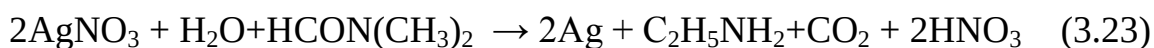
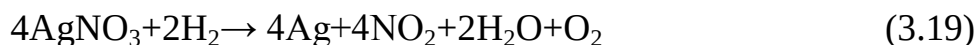
Также элементный анализ проводили с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии на спектрометре AAS-30 и на хроматографе “Carlo Erba”, соответственно.

3.2 Термодинамический анализ реакций восстановления Ag с помощью продуктов деструкции полиакрилонитрила при ИК-нагреве

Для разработки основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил (ПАН) методом ИК-нагрева необходимо на основе термодинамических данных выбрать условия проведения синтеза нанокompозита. Методом минимизации энергии Гиббса системы (G-min) проведен термодинамический расчет возможных химических реакций, приводящих к образованию нанокompозита Ag/ПАН из исходного композита AgNO₃/ПАН с содержанием диметилформамида (ДМФА).

Под действием ИК-нагрева происходит деструкция ПАН. По данным масс-спектрометрии в продуктах пиролиза ПАН обнаружены вещества с массами: 1; 2; 16; 17; 18; 27; 28; 42; 43; 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза Н (1), Н₂ (2), СН₄ (16), NH₃ (17), Н₂О (18), HCN (27), СО (28), С₃Н₆ (42), С₂Н₄=NH (43), СО₂ (44) [94, 95, 96].

При синтезе нанокompозита Ag/ПАН с использованием ИК-нагрева в исходном композите AgNO₃/ПАН рассмотрим возможности превращения AgNO₃, учитывая взаимодействие продуктов деструкции ПАН с AgNO₃:



При ИК-нагреве ПАН, выделяющиеся газы СО, Н₂, С₂Н₄ способны взаимодействовать с AgNO₃ (реакции 3.15, 3.19, 3.22) и продуктами ИК-нагрева в композите AgNO₃/ПАН (реакции 3.18, 3.21). Возможным продуктом ИК-нагрева в композите AgNO₃/ПАН может быть Ag₂O, образующийся в результате реакции AgNO₃ и NH₃H₂O (реакция 3.16). В исходном композите AgNO₃/ПАН содержится растворитель ДМФА, который способен восстанавливать AgNO₃ до Ag (реакция 3.23). Стоит отметить, возможность превращений AgNO₃ и Ag₂O благодаря только ИК-нагреву (реакции 3.17, 3.20). В результате реакций 3.15, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 происходит восстановление атомов Ag, которые агрегируют до наночастиц Ag.

$$\Delta G_{\text{реакции}}^T = \Delta H_{\text{реакции}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}^0 + \Delta C_p \left((T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right) \quad (3.24)$$

Метод термодинамического расчета, описан в разделе 3.1.7. Были получены величины $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$, Δc_p для реакций 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 (табл. 3.2; 3.3), на основе которых определена зависимость изменения потенциала Гиббса (ΔG_T) от температуры для реакций 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 (табл. 3.4; 3.5), используя уравнение (3.12).

Таблица 3.2 – Значения термодинамических параметров ($\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$, Δc_p) реакции образования Ag_2O в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ при ИК-нагреве (номер в таблице соответствует номеру реакции в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$)

№ п/п	Реакция	$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$, кДж/моль	Δc_p , Дж/моль·К
2	$2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-77,50	-0,12	0,16

Таблица 3.3 – Значения термодинамических параметров ($\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$, Δc_p) для реакций образования Ag в композите AgNO₃/ПАН при ИК-нагреве (номер в таблице соответствует номеру реакции в композите AgNO₃/ПАН)

№ п/п	Реакция	$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$, Дж/(моль·К)	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}}$, кДж/моль	Δc_p , Дж/моль·К
1	$\text{AgNO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	-125,48	0,16	-0,03
3	$2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	315,00	0,49	-0,04
4	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	-254,90	-0,10	0,03
5	$4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{Ag} + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	58,00	0,65	-0,03
6	$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	62,20	0,13	-0,01
7	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2$	-251,88	-0,02	-0,01
8	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-187,35	-0,13	-0,02
9	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HNO}_3$	49,26	0,4536	-0,00756

Таблица 3.4 – Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG_T) для реакций образования Ag в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ от температуры ИК нагрева (номер в таблице соответствует номеру реакции в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$)

№ п/п	Реакция	T, °K	$\Delta G^T_{\text{реакции}}$, кДж/моль
1	2	3	4
1	$\text{AgNO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	300	-172,80
		400	-188,05
		500	-202,47
		600	-216,23
		700	-229,43
3	$2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	300	168,54
		400	120,47
		500	73,59
		600	27,66
		700	-17,47
4	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	300	-225,97
		400	-216,82
		500	-208,47
		600	-200,75
		700	-193,55
5	$4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{Ag} + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	300	-137,06
		400	-201,59
		500	-265,34
		600	-328,46
		700	-391,06
6	$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	300	22,20
		400	8,88
		500	-4,41
		600	-17,70
		700	-30,97

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4
7	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2$	300	-245,96
		400	-243,84
		500	-241,47
		600	-238,91
		700	-236,18
8	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	300	-117,53
		400	-94,03
		500	-70,14
		600	-45,95
		700	-21,50
9	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HNO}_3$	300	-86,82
		350	-109,47
		420	-141,08

Таблица 3.5 – Зависимость изменения энергии Гиббса (ΔG_T) для реакций образования Ag_2O в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ от температуры ИК нагрева (номер в таблице соответствует номеру реакции в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$)

№ п/п	Реакция	T, °K	ΔG_T , кДж/моль
2	$2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} +$ $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	300	-41,27
		400	-31,76
		500	-26,35
		600	-24,22
		700	-24,82

Расчет зависимости изменения потенциала Гиббса (ΔG_T) от температуры подтверждает возможность образования Ag_2O в результате

реакции AgNO_3 и $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ (реакция 2; таблица 3.5; рисунок 3.7).

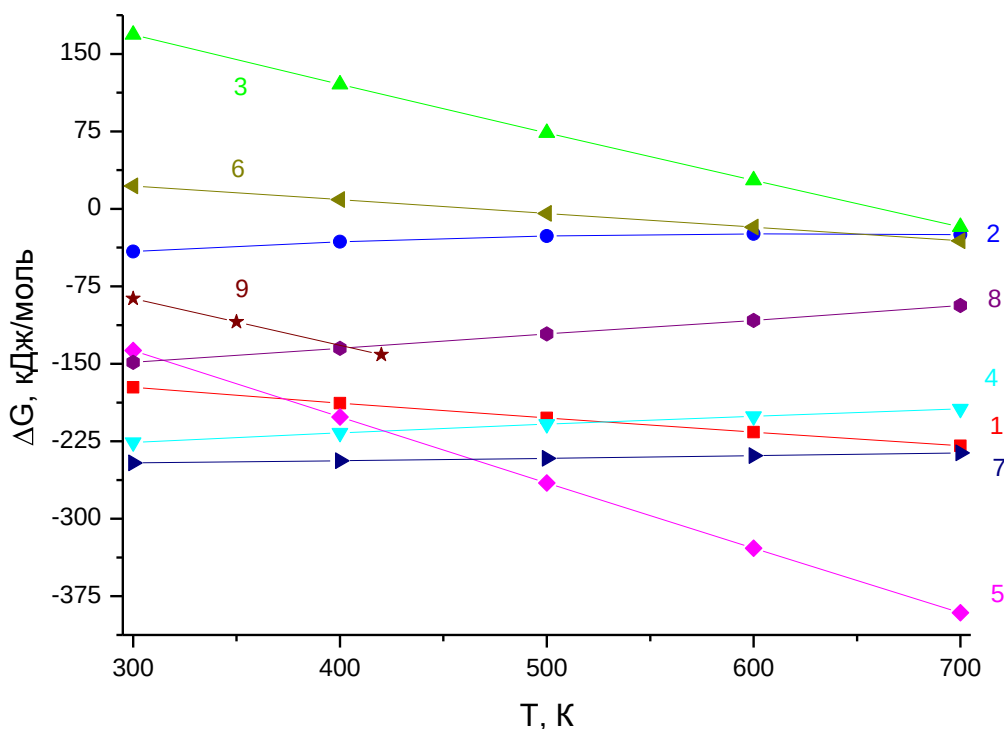


Рисунок 3.7 – Зависимости ΔG реакций 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 в табл 3.4, 3.5 в композите AgNO_3 /ПАН от температуры при ИК-нагреве

Из зависимости изменения потенциала Гиббса (ΔG_T) от температуры для реакций образования Ag можно отметить, что ИК-нагрев способствует разложению Ag_2O и AgNO_3 только при высоких температурах выше, чем 200 и 440⁰С, соответственно (реакции 3, 6; таблица 3.4; рисунок 3.7).

С помощью расчета зависимости ΔG_T от температуры обоснованы реакции восстановления атомов Ag при ИК-нагреве композита AgNO_3 /ПАН из-за взаимодействия AgNO_3 и Ag_2O с CO , H_2 , C_2H_4 и ДМФА (реакции 1, 4, 5, 7, 8, 9; таблица 3.4; рисунок 3.7). Стоит отметить, что реакции восстановления Ag уже возможны при комнатной температуре.

Рассчитанные термодинамические параметры для Ag_2O методом минимизации энергии Гиббса подтверждаются также результатами построения фазовой диаграммы системы Ag-O в программном комплексе Thermo-Calc (рисунок 3.8). Согласно фазовой диаграммы Ag_2O может существовать примерно до 200⁰С. Выше этой температуры происходит разложение Ag_2O и образование Ag .

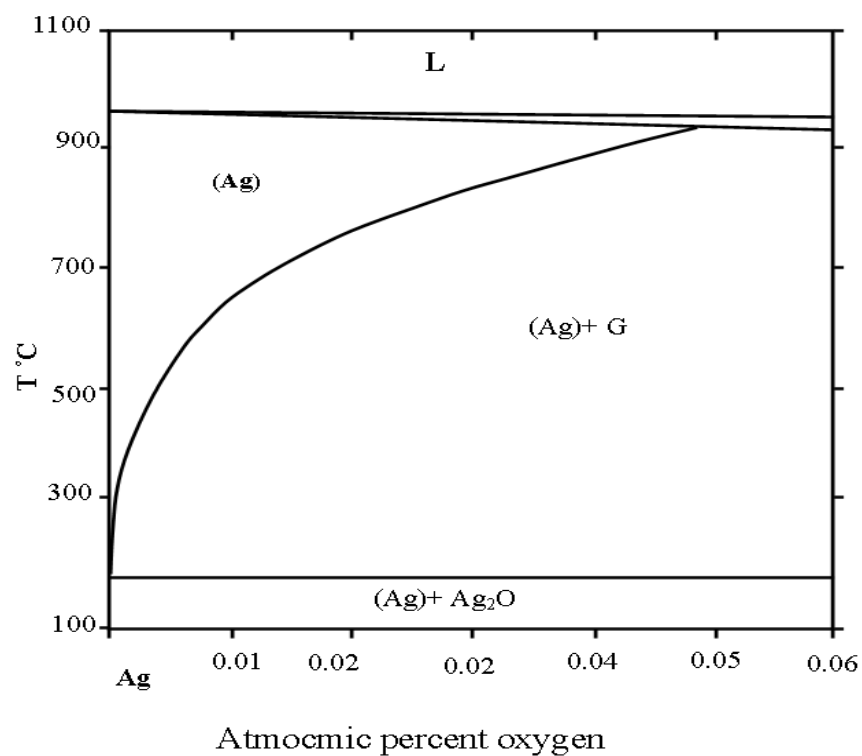


Рисунок 3.8 – Фазовая диаграмма системы Ag-O рассчитанная в программном комплексе Thermo-Calc

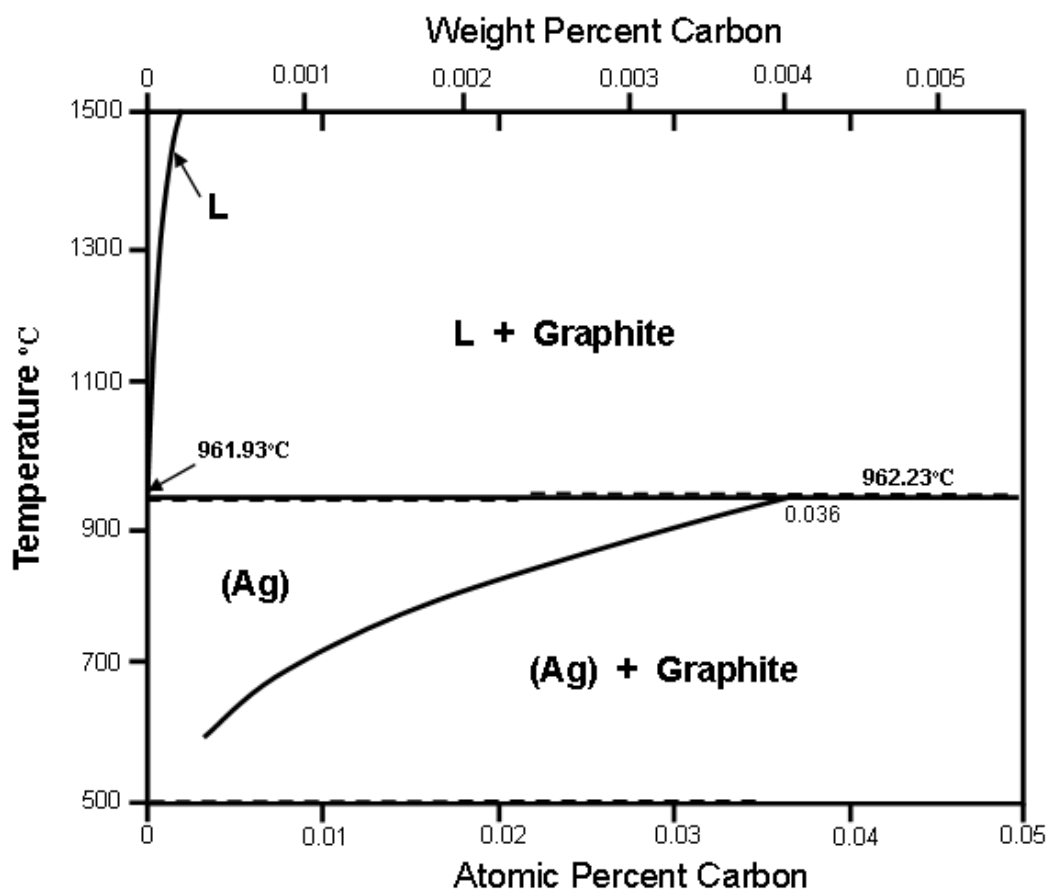
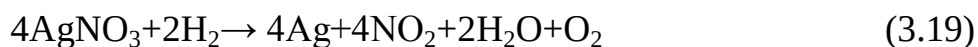


Рисунок 3.9 – Фазовая диаграмма системы Ag-C рассчитанная в программном комплексе Thermo-Calc

С помощью построения фазовой диаграммы системы Ag-C в программном комплексе Thermo-Calc показано, что отсутствуют соединения Ag и C, которые могли бы возникнуть при ИК-нагреве композита AgNO₃/ПАН и ухудшить электрофизические свойства Ag, так как в области выше 250⁰С происходит активная деструкция ПАН (рисунок 3.9).

Таким образом, методом минимизации свободной энергии Гиббса была подтверждена при ИК-нагреве возможность образования нанокompозита Ag/ПАН из исходного композита AgNO₃/ПАН с содержанием диметилформамида (ДМФА) с помощью химических реакций взаимодействия продуктов деструкции ПАН (CO, H₂, C₂H₄) и ДМФА с AgNO₃ и Ag₂O, а именно:



Рассчитанные термодинамические параметры для Ag₂O методом минимизации энергии Гиббса подтверждаются результатами построения фазовой диаграммы системы Ag-O в программном комплексе Thermo-Calc, где область существования Ag₂O находится примерно до 200⁰С. Выше этой температуры происходит разложение Ag₂O и образование Ag.

С помощью построения фазовой диаграммы системы Ag-C в программном комплексе Thermo-Calc показано, что отсутствуют соединения Ag и C, которые могли бы возникнуть при ИК-нагреве композита AgNO₃/ПАН и ухудшить электрофизические свойства Ag.

3.3 Исследование химических превращений в композите Ag/полиакрилонитрил методом УФ и видимой спектроскопии

Раствор ПАН в диметилформамиде (ДМФА), приготовленный при 25°C ($C_{\text{ПАН}}=0,5$ мас.%), имеет поглощение в области полос $\lambda=277$ и 318 нм (рисунок 3.10, кривая 1), которые отвечают за электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для группы $\text{C}\equiv\text{N}$ и состояние ассоциатов макромолекул в растворе полимера в ДМФА.

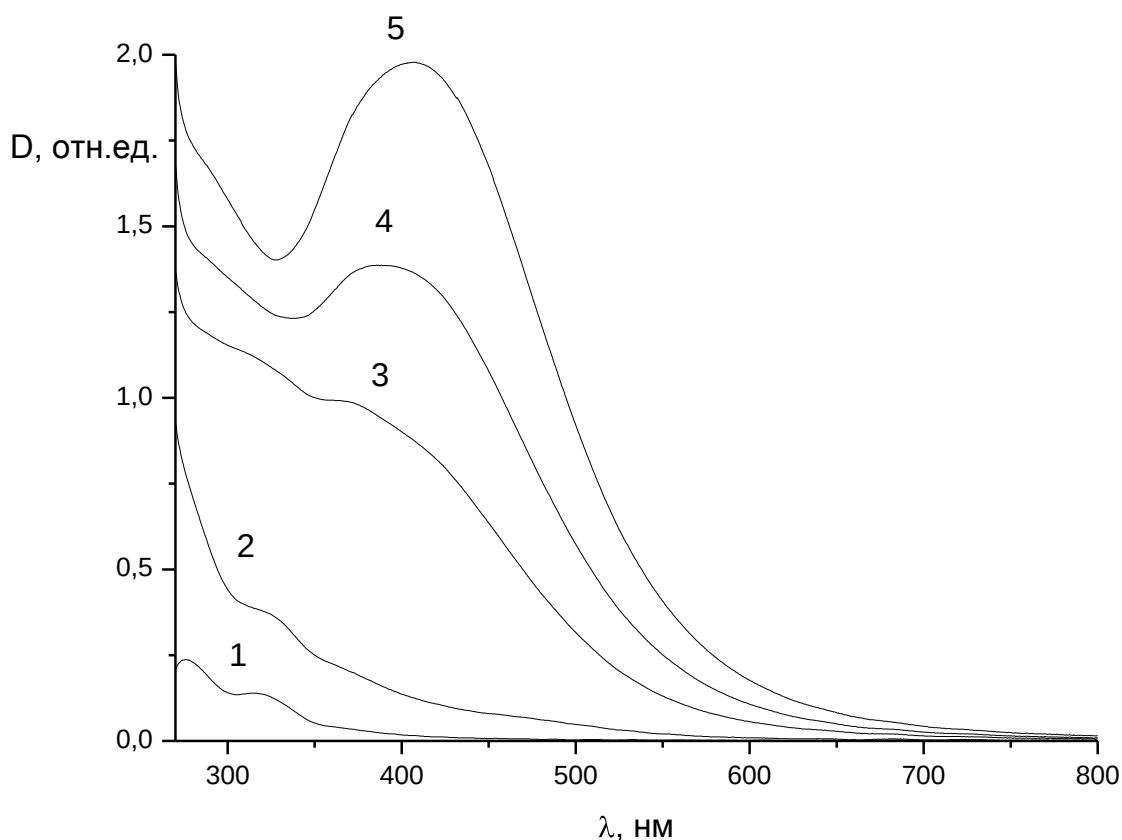


Рисунок 3.10 – Электронный спектр поглощения для раствора ПАН (1). Электронный спектр поглощения для раствора AgNO_3 и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) ($C_{\text{AgNO}_3}=0,025$ мас.%; $C_{\text{ПАН}}=0,5$ мас.%) от разного времени выдержки раствора при 70°C, t, час: 2-0; 3-12; 4-14; 5-17.

При растворении AgNO_3 ($C_{\text{AgNO}_3}=0,025$ мас.%) в растворе ПАН ($C_{\text{ПАН}}=0,5$ мас.%) в диметилформамиде (ДМФА) появляется полоса поглощения около $\lambda=300$ нм, которая связана с взаимодействием Ag^+ с группами $-\text{CN}$ полиакрилонитрила и образованием комплексной химической

связи между металлом и нитрильными группами полимера (рисунок 3.10, кривая 3). Эта связь между азотом цианогруппы и ионом Ag^+ делает комплекс источником иона Ag^+ , который обеспечивает предшествующее соединение для синтеза наночастиц Ag (рисунок 3.11).

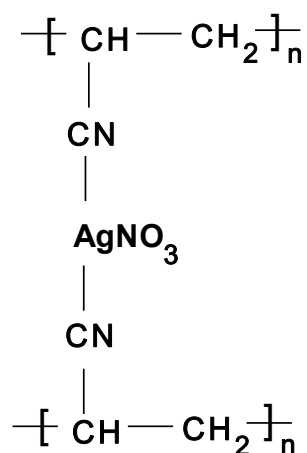


Рисунок 3.11 – Комплексная химическая связь между AgNO_3 и полиакрилонитрилом

Введение соли AgNO_3 в пленки ПАН приводит к снижению температуры химических превращений. Это может быть связано как с каталитическим действием металлов, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, что существенным образом меняет характер химических превращений ПАН при термической обработке. При исследовании химических превращений пленок ПАН под действием ИК-излучения в присутствии металлов, имеющих d-орбитали, установлено, что эти соединения образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы двух типов за счет взаимодействия d-орбиталей металла: либо с неподеленной электронной парой атома азота, либо с π -электронами тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ [97].

После выдержки при 70°C раствора AgNO_3 и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) до 17 час в области $\lambda=380\div407$ нм появляется полоса абсорбции, отвечающая за возникновение наночастиц Ag, которые стабилизируются комплексной химической связью с нитрильными группами –

CN полимера [98]. С удлинением времени выдержки раствора AgNO_3 и ПАН в ДМФА при 70°C интенсивность этой полосы увеличивается, характеризуя возрастание в растворе количества наночастиц Ag. Этот эффект абсорбции наночастиц Ag происходит благодаря поверхностному плазмонному резонансу (ППР), характерному для наночастиц Ag [2].

Возрастание времени выдержки от 22 до 28 часов при 70°C раствора AgNO_3 и ПАН в ДМФА приводит к сдвигу длины волны пика абсорбции от 418 до 428 нм (рис. 3.12). Это изменение связано с увеличением размера наночастиц Ag [98].

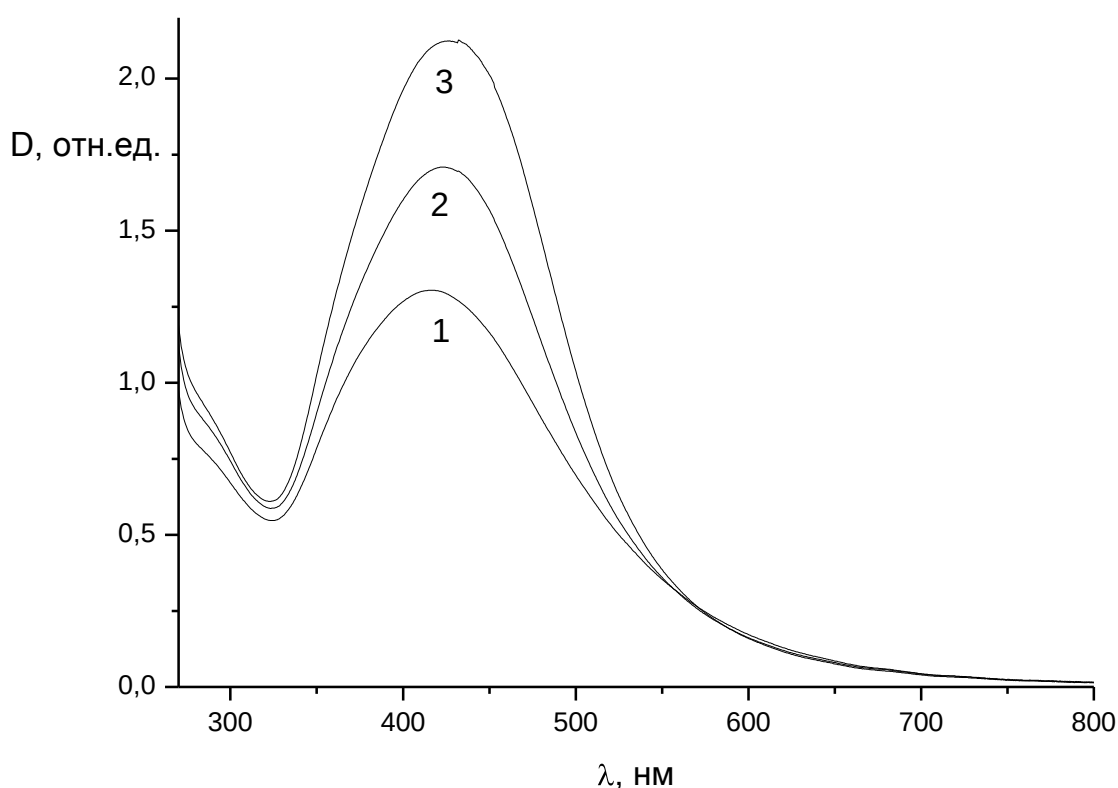


Рисунок 3.12 –Электронный спектр поглощения для раствора AgNO_3 и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) ($C_{\text{AgNO}_3}=0,004$ мас.%; $C_{\text{ПАН}}=0,08$ мас.%) от разного времени выдержки раствора при 70°C , t, час: 1-22; 2-25; 3-28.

Таким образом, раствор ПАН в диметилформамиде (ДМФА), приготовленный при 25°C ($C_{\text{ПАН}}=0,5$ мас.%), имеет поглощение в области полос $\lambda=277$ и 318 нм (рис. 3.10, кривая 1), которые отвечают за электронный

переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для группы $C \equiv N$ и состояние ассоциатов макромолекул в растворе полимера в ДМФА;

при растворении $AgNO_3$ ($C_{AgNO_3}=0,025$ мас.%) в растворе ПАН ($C_{ПАН}=0,5$ мас.%) в диметилформамиде (ДМФА) при $25^\circ C$ появляется полоса поглощения около $\lambda=300$ нм, которая связана с взаимодействием Ag^+ с группами $-CN$ полиакрилонитрила и образованием комплексной химической связи между металлом и нитрильными группами полимера;

после выдержки при $70^\circ C$ раствора $AgNO_3$ и ПАН в ДМФА до 17 час в области $\lambda=380 \div 407$ нм появляется полоса абсорбции, отвечающая за возникновение наночастиц Ag;

удлинение времени выдержки от 22 до 28 часов при $70^\circ C$ раствора $AgNO_3$ и ПАН в ДМФА приводит к сдвигу длины волны пика абсорбции от 418 до 428 нм, связанному с увеличением размера наночастиц Ag [98].

3.4 Зависимость фазового состава в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил от концентрации Ag и температуры ИК нагрева

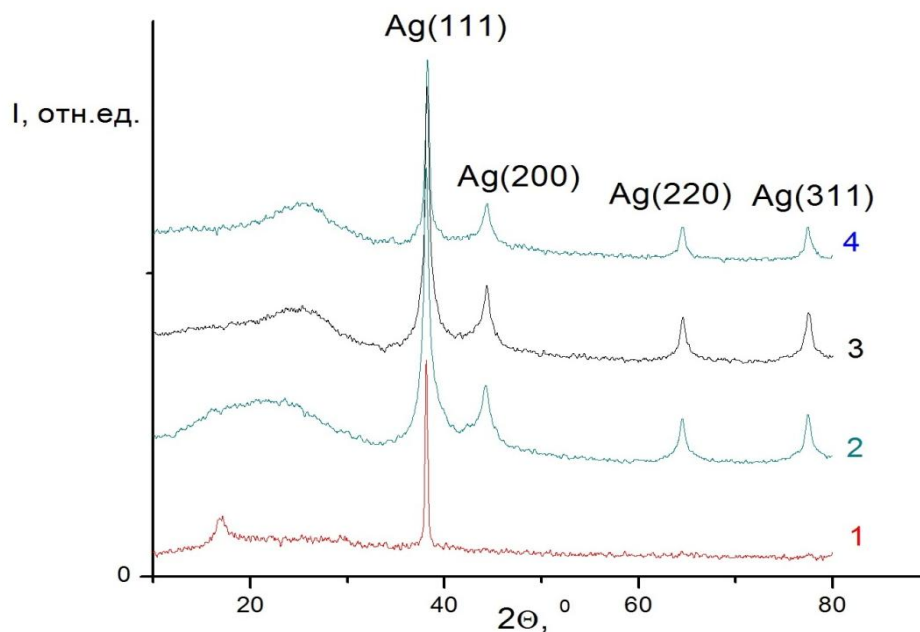
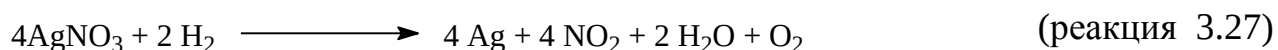
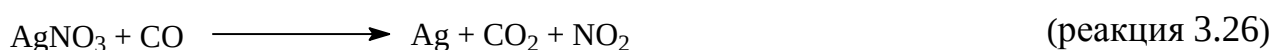
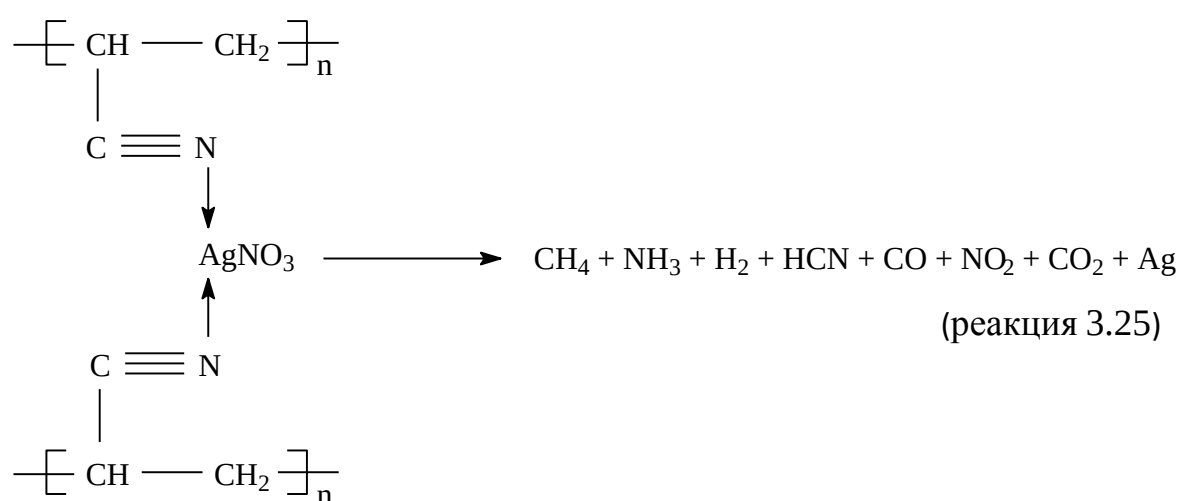


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы РФА нанокompозита Ag10/ПАН после ИК-нагрева в течение 15 мин при разных температурах, $^\circ C$: 1 – 80; 2 – 300; 3– 450; 4-700 $^\circ C$.

На рисунке 3.13 представлены характерные кривые дифракции рентгеновского излучения от нанокомпозитов Ag/полиакрилонитрил (ПАН) с $C_{Ag}=10$ масс. % (нанокомпозит Ag10/ПАН) после термообработки при 80, 300, 450 и 700⁰C.

На дифрактограмме РФА установлено образование наночастиц Ag после ИК-нагрева при 80⁰C (рисунок 3.13, кривая 1). Пики дифракции со значениями 2Θ , равными 38,12, 44,28, 64,43 и 77,47⁰ соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (200), (220) и (311) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки кристаллического серебра (JCPDS-04-0783). При растворении $AgNO_3$ в растворе ПАН и диметилформамида (ДМФА) возникают кластеры ионов серебра, которые взаимодействуют с группами -CN полиакрилонитрила, образуя комплексную химическую связь между ионом Ag^+ и нитрильными группами полимера, что подтверждает полоса поглощения около $\lambda=300$ нм на спектре УФ- и видимого диапазонов (рис. 3.10, кривая 3). Эти кластеры ионов серебра являются потенциальными центрами зародышеобразования, которые обеспечивают предшествующее соединение для синтеза *in situ* наночастиц Ag (рисунок 3.13). Образование наночастиц Ag характеризуется механизмом гетерогенной химической реакции. Макромолекулы ПАН предотвращают агрегацию наночастиц Ag, стабилизируя их с помощью химической связи между атомами Ag и нитрильной группой -CN полимера. Размер кристаллитов Ag в нанокомпозите Ag10/ПАН изменяется незначительно при увеличении температуры и продолжительности ИК-нагрева (таблица 3.1). Анализ дифрактограмм РФА (рисунок 3.13) показывает, что введение солей Ag приводит к структурным превращениям полимерной матрицы уже при 80⁰C (рисунок 3.7, кривая 1). При этом уменьшается кристаллическая фаза структуры ПАН, выделяются газы H_2 , CO , которые способны восстанавливать ионы Ag^+ до атомов Ag^0 , и образуются аморфные структуры термообработанного ПАН, которым отвечает гало при $2\theta \approx 8 \div 32^\circ$ на

дифрактограмме. Введение соли AgNO_3 в пленки ПАН приводит к снижению температуры химических превращений. Это может быть связано как с каталитическим действием Ag , так и с возможностью комплексообразования Ag с нитрильными группами полимера, что существенным образом меняет характер химических превращений ПАН при термической обработке. В результате происходят реакции образования атомов Ag благодаря реакции распада комплексного соединения AgNO_3 и нитрильной группой полимера, образования зародыша металлического серебра и его рост в присутствии стабилизирующего влияния ПАН (реакция 3.25).



Концентрация металлического серебра в композите увеличивается, достигая перенасыщенного состояния и, наконец, критической концентрации для зародышеобразования. Спонтанное зародышеобразование происходит быстро, и много зародышей образуются за короткое время, понижая концентрацию Ag ниже уровня зародышеобразования. После короткого периода зародышеобразования происходит рост зародыша благодаря осаждению металлического серебра, которое описывается автокатализируемом ростом наночастиц Ag на существующих наночастицах. В этом случае, энергия активации для восстановления металла на уже

сформированной наночастице значительно ниже, чем для гомогенного зародышеобразования наночастиц в растворе. При этом все металлические частицы растут примерно с одинаковой скоростью, и система показывает примерно одинаковый размер наночастиц Ag (таблицы 3.6, 3.7).

Таблица 3.6 – Рентгенографические характеристики нанокompозита Ag10/ПАН, полученного при разных температурах ИК-нагрева

№ п/п	Температура ИК- нагрева, °C	Время ИК- нагрева, мин	Размеры кристаллитов Ag, нм
1	80	480	19
2	120	30	20
3	150	30	21
4	180	15	25
5	230	15	27
6	270	15	26
7	300	15	25

При увеличении концентрации AgNO_3 в исходном композите для изготовления нанокompозитов Ag20/ПАН и Ag80/ПАН приводит к замедлению образования наночастиц Ag (рисунки 3.14; 3.15) и возрастанию температуры образования наночастиц Ag до 150 и 230°C для нанокompозитов Ag20/ПАН и Ag80/ПАН, соответственно (рисунки 3.14; 3.15). Вероятно, с увеличением концентрации AgNO_3 возрастает индукционный период для гетерогенной реакции восстановления кластеров Ag^+ до атомов Ag из-за роста размеров кластеров Ag^+ и изменения дисперсности AgNO_3 . Степень восстановления AgNO_3 можно определить по дифрактограммам (рисунки 3.14; 3.15), где рефлексы AgNO_3 возрастают с увеличением концентрации AgNO_3 в исходных композитах для изготовления нанокompозитов Ag20/ПАН и Ag80/ПАН.

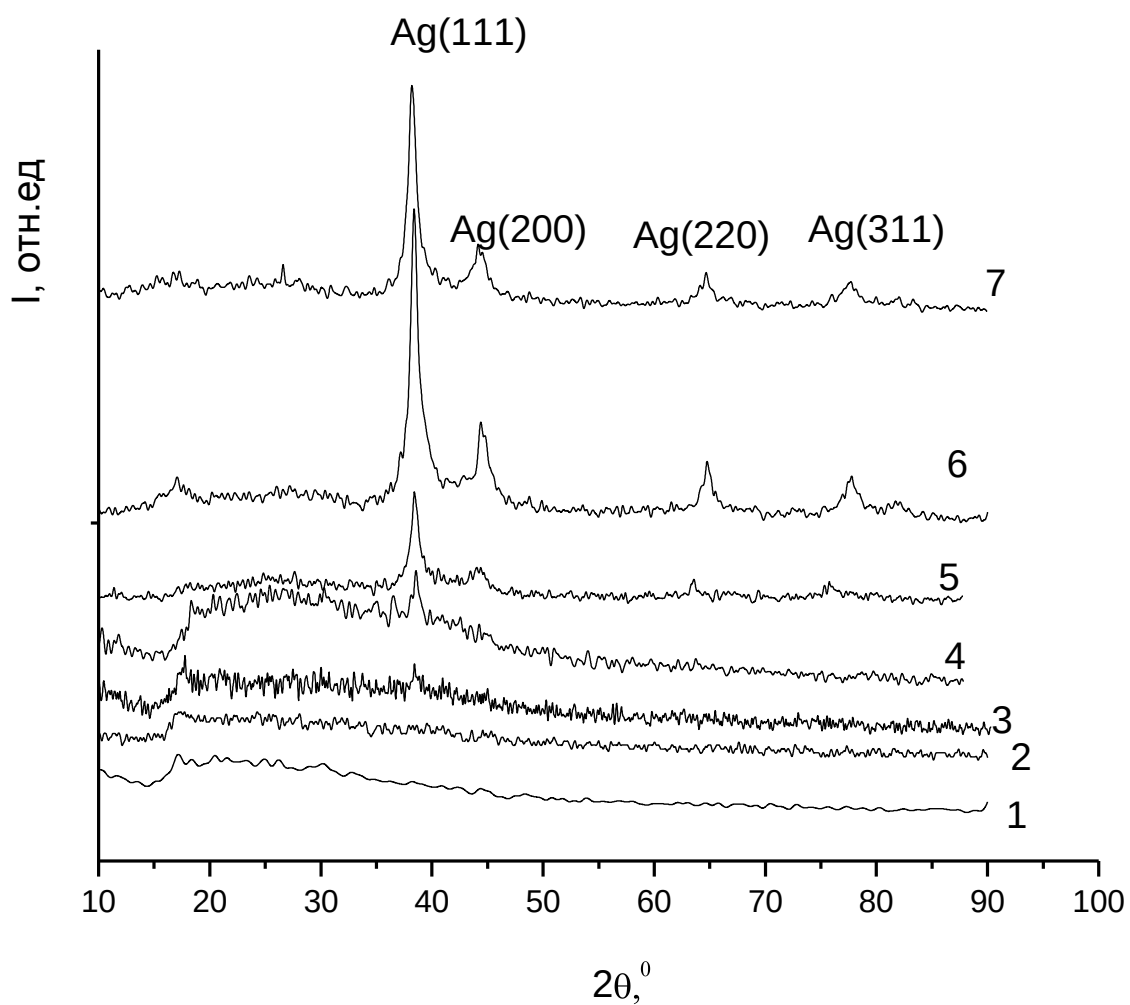


Рисунок 3.14 – Исследование структуры методом РФА композита с $C_{Ag}=20$ масс. % после ИК-нагрева при разных температурах, °C: 1 – 80; 2 – 180; 3 – 230; 4-270; 5-300

Таблица 3.7 – Рентгенографические характеристики нанокompозита Ag(80 мас. %)/ПАН, при разных температурах ИК-нагрева

№ п/п	Температура ИК-нагрева, °C	Время ИК- нагрева, мин	Размеры кристаллитов Ag, нм
1	80	480	19
2	180	30	21
3	230	30	25
4	270	15	24
5	300	15	26

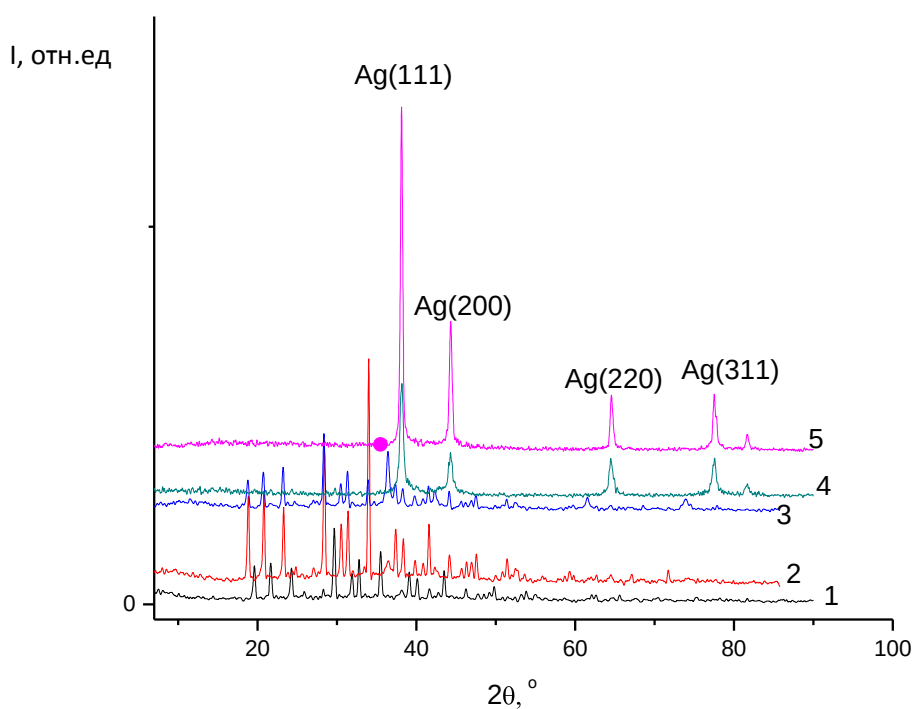


Рисунок 3.15 - Дифрактограммы РФА нанокompозита Ag(80 мас. %)/ПАН после ИК-нагрева в течение 30 мин при разных температурах, °C: 1 – 80; 2-180; 3-230; 4-270; 5-300

Одним из определяющих факторов, влияющих на размер частиц Ag, является исходная концентрация AgNO_3 . На рисунке 3.16 приведены

исследования структуры РФА для нанокомпозитов Ag/ПАН, полученных при 300 °С в течение 15 мин с различными концентрациями $C_{Ag}=10; 20; 80$ масс. %. При всех указанных концентрациях наблюдается образование фазы Ag. С ростом концентрации металла C_{Ag} от 10 до 80 масс. % размер частиц изменяется от 21 до 24 нм, соответственно (таблица 3.8). Такой эффект связан с более активной агломерацией частиц при повышении концентрации $AgNO_3$ в ПАН.

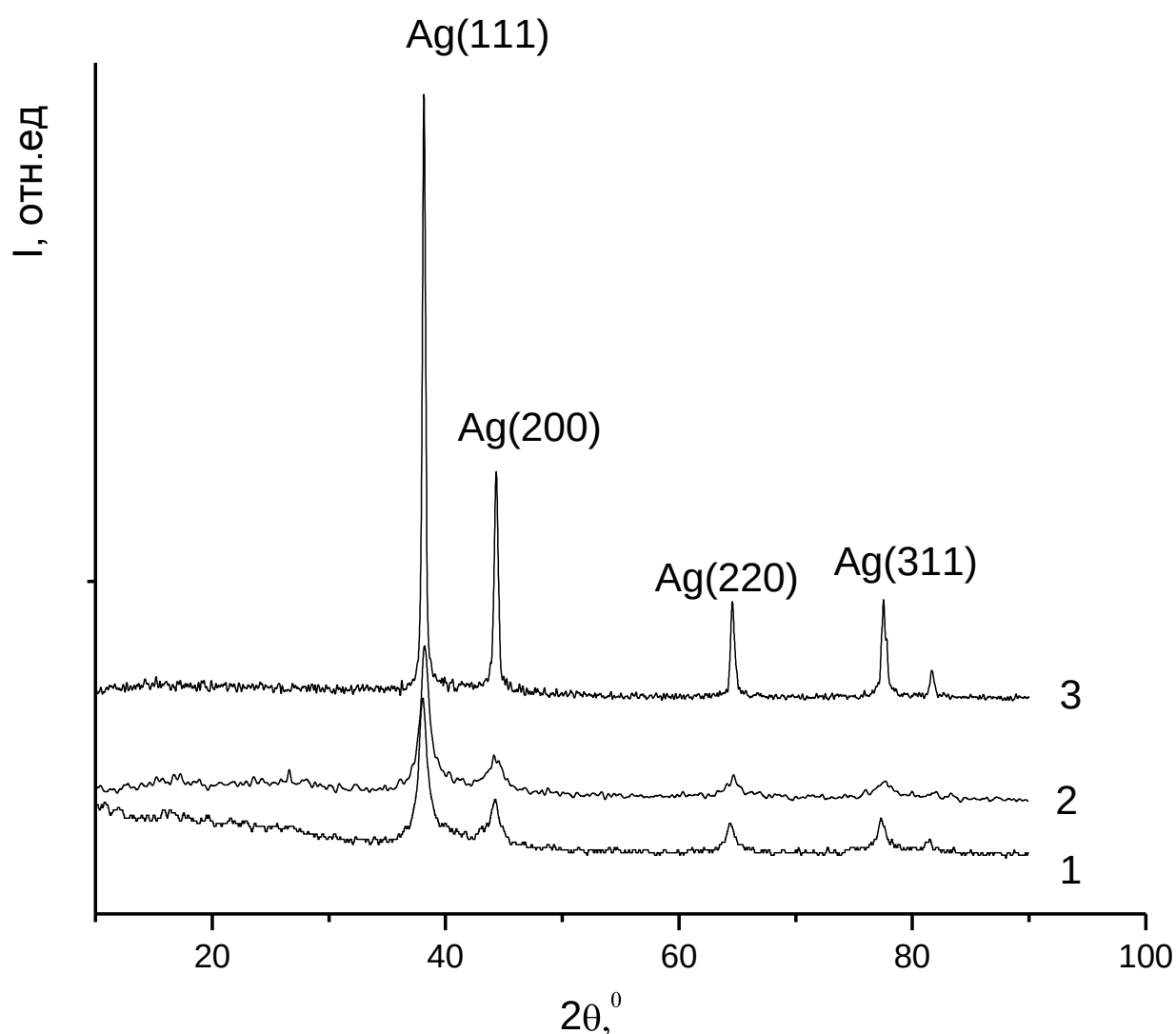


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы РФА нанокомпозита Ag/ПАН после ИК-нагрева при 300 °С с разными концентрациями Ag, мас. %: 1-10; 2-20; 3-80

Таблица 3.8 – Рентгенографические характеристики нанокompозита Ag/ПАН, полученного при ИК-нагреве при разных концентрациях Ag.

№ п/п	Концентрация Ag в композите, масс. %	Температура ИК- нагрева, °С	Размеры кристаллитов Ag, нм
1	10	300	21
2	20		22
3	80		24

Полученные наночастицы Ag в полимерной матрице стабильны при повышении температуры до 700⁰С и не подвергаются окислению в случае композитов Ag10/ПАН и Ag20/ПАН (рисунок 3.17).

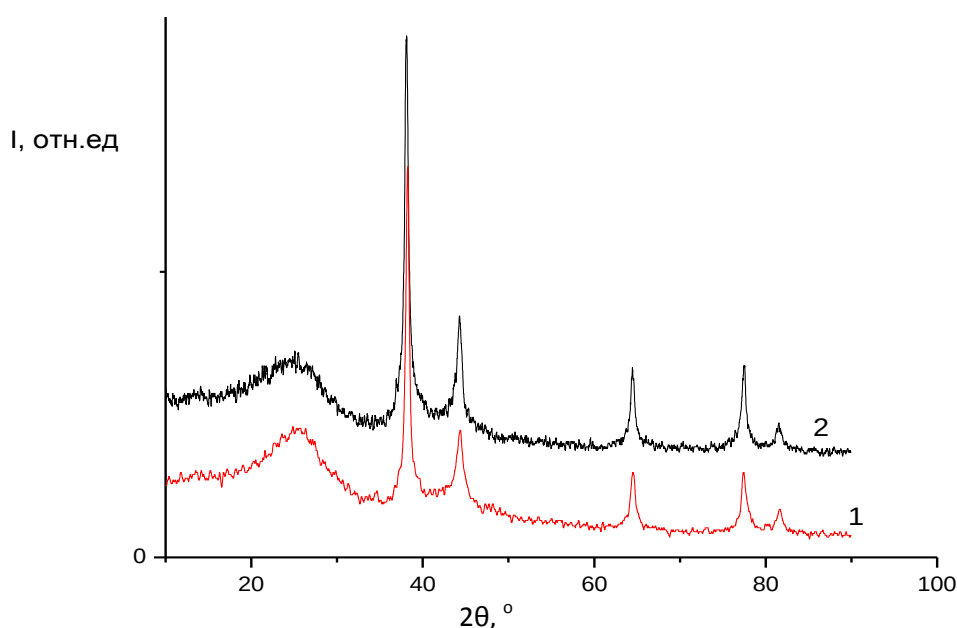


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы РФА нанокompозита Ag/ПАН после ИК-нагрева при 700 °С с разными концентрациями Ag, мас. %: 1-10; 2-20.

Таким образом, фазовый анализ показывает, что наночастицы Ag были сформированы при температуре 80⁰С. При повышении температуры синтеза нанокompозитов Ag5/ПАН, Ag10/ПАН и Ag15/ПАН наблюдается выделение легколетучих соединений (NH₃, CH₄, H₂, CO) и образование

графитоподобной фазы. В этом случае происходит увеличение проводимости из-за образования “мостиков” между проводящими графитоподобными областями (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Зависимость электропроводности в нанокompозитах Ag/ПАН от температуры синтеза и концентрации Ag

№ п/п	Т, °С	σ, См/см		
		[Ag]=5масс. %	[Ag]=10 масс. %	[Ag]=15масс. %
1	600	0,29	0,33	0,39
2	650	0,74	1,02	1,35
3	700	1,78	3,03	4,45
4	750	2,94	7,19	12,37

С увеличением интенсивности ИК-излучения размеры областей графитоподобной фазы возрастают, и значение удельного сопротивления уменьшается. При возрастании концентрации металла в полимерной матрице от 5 до 15 мас. % электропроводность увеличивается от 2,94 до 12,37 См/см из-за увеличения содержания в матрице контактных “мостиков” в виде агрегатов металла, обладающих низким удельным сопротивлением [99].

Таким образом, установлено с помощью метода РФА образование наночастиц Ag после ИК-нагрева при 80⁰С в композите Ag/ПАН. Пики дифракции со значениями 2Θ равны 38,12, 44,28, 64,43 и 77,47⁰ и соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (200), (220) и (311) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки кристаллического серебра (JCPDS-04-0783);

введение солей Ag приводит к структурным превращениям ПАН при 80⁰С. При этом уменьшается кристаллическая фаза структуры ПАН, выделяются газы Н₂, СО, которые способны восстанавливать ионы Ag⁺ до

атомов Ag^0 , и образуются аморфные структуры термообработанного ПАН, которым отвечает гало при $2\theta \approx 8 \div 32^\circ$ на дифрактограмме;

при ИК-нагреве происходят реакции образования атомов Ag благодаря реакции распада комплексного соединения AgNO_3 и нитрильной группой полимера, образования зародыша металлического серебра и его рост в присутствии стабилизирующего влияния ПАН;

при увеличении концентрации AgNO_3 в исходном композите для изготовления нанокompозитов Ag20/ПАН и Ag80/ПАН приводит к замедлению образования наночастиц Ag и способствует деструкции полимера. Вероятно, с увеличением концентрации AgNO_3 возрастает индукционный период для гетерогенной реакции восстановления кластеров Ag^+ до атомов Ag из-за роста размеров кластеров Ag^+ и изменения дисперсности AgNO_3 ;

при возрастании концентрации металла в полимерной матрице от 5 до 15 мас.% электропроводность увеличивается от 2,94 до 12,37 См/см из-за увеличения содержания в матрице контактных “мостиков” в виде агрегатов металла, обладающих низким удельным сопротивлением.

3.5 Зависимость морфологии нанокompозита Ag/полиакрилонитрил от условий синтеза

На полученной методом СЭМ микрофотографии композита Ag10/ПАН, синтезированного при 80°C (рисунок 3.18), видно, что композит имеет гетерофазную структуру. Темная область соответствует полимеру, элементный состав которой аналогичен составу ПАН. Агрегаты серебра изображены в виде светлых точек, которые образованы наночастицами Ag с размером около 20 нм, обладающими высокой способностью к агрегации. Для образца, полученного при 80°C на снимке СЭМ наблюдаются наночастицы, равномерно распределенные в ПАН (рисунок 3.18). Размеры наночастиц Ag при $C_{\text{Ag}} = 10$ масс. % составляют приблизительно 20 нм.

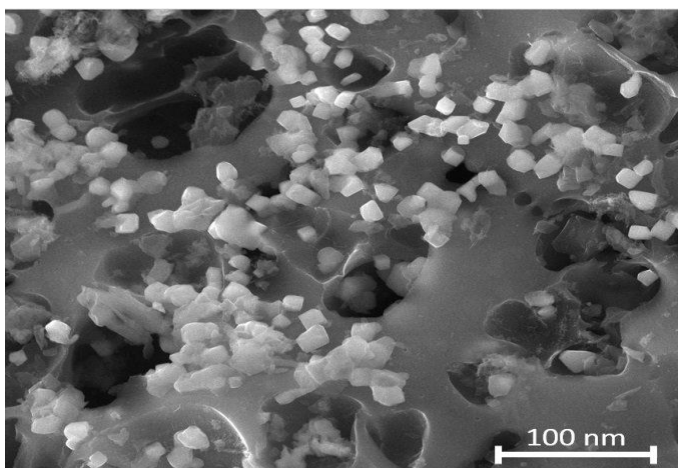


Рис. 3.18 – Микрофотография СЭМ композита Ag10/ПАН

3.5 Исследование химических превращений в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил методом ИК спектроскопии

На рисунок 3.20 представлен ИК спектр исходного полиакрилонитрила (ПАН).

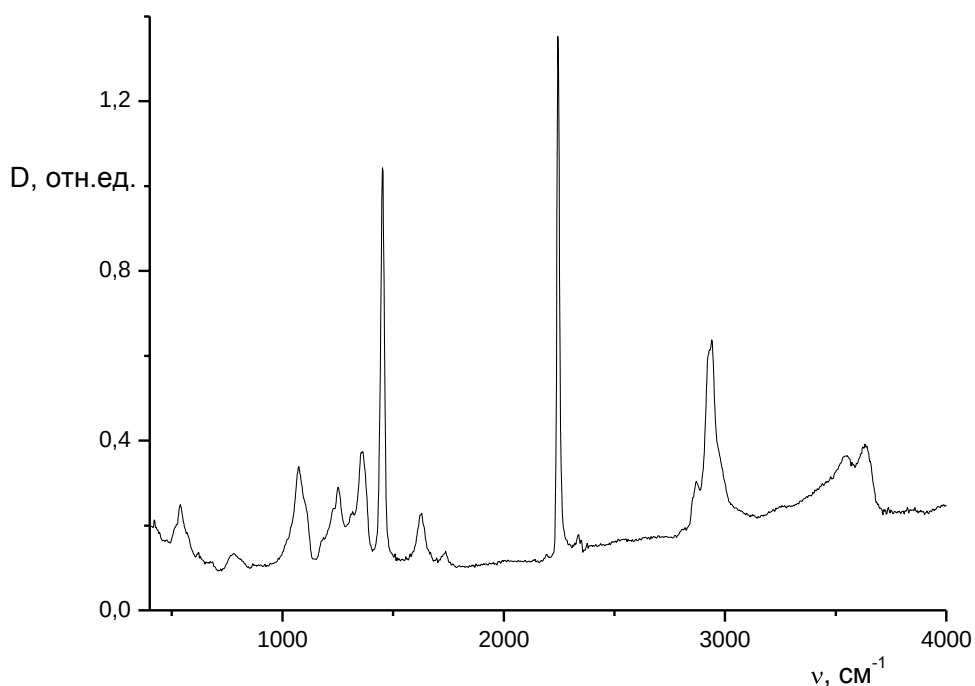


Рисунок 3.20 – ИК спектр исходного ПАН.

Наиболее интенсивная полоса в спектре 2245 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям нитрильной группы. Полосы 2940 и 1451 см^{-1} относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей —CH— и $\text{—CH}_2\text{—}$ основной полимерной цепи. Слабые полосы выше 3500

и 1640 см^{-1} не являются основными полосами ПАН и свидетельствуют о частичном гидролизе полимера с образованием амидной группы. Полосы, лежащие ниже 1451 см^{-1} принадлежат скелетным колебаниям структуры ПАН.

На стадии сушки и предварительной термообработки ПАН на воздухе при 200°C образуются химические связи между углеродом и кислородом в полимере и возникают кислородсодержащие функциональные группы. На рисунке 3.21 представлен спектр ПАН после ИК-нагрева при 200°C . Относительно невысокая интенсивность полосы 2245 см^{-1} по сравнению со спектром исходного ПАН свидетельствует о существенном убывании нитрильных групп в полимере. При этом появление новых очень интенсивных полос в области $1350\div 1600\text{ см}^{-1}$ доказывает возникновение системы сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{C}-$ связей. Образование функциональных групп, содержащих кислород, подтверждается наличием широких интенсивных полос в области $3000\div 3600\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$. Можно сделать вывод о том, что нитрильные группы ПАН подвергаются гидролизу с образованием амидных ($\nu=1682\text{ см}^{-1}$) и карбоксильных групп ($\nu=1708\text{ см}^{-1}$). В спектре проявляется полоса $1700\div 1730\text{ см}^{-1}$ за счет полиакриловой кислоты. Наличие широких размытых полос в области $1580\div 1610\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в образце и полисопряженных систем.

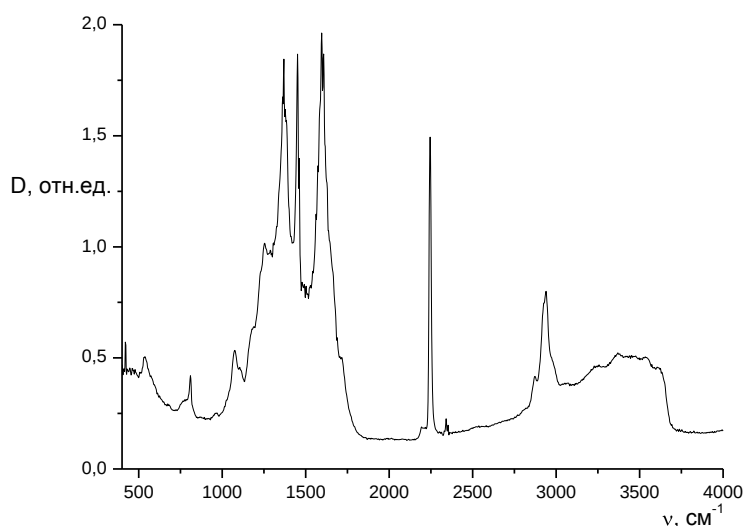


Рисунок 3.21 – ИК-спектр ПАН после ИК-нагрева при 200⁰С

Рисунок 3.22 иллюстрирует спектр ПАН в смеси с AgNO₃, после ИК-нагрева при 130⁰С, в котором полностью отсутствует полоса нитрильной группы (2245 см⁻¹). Широкие интенсивные полосы в области 3000÷3600 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связей N-H и O-H.

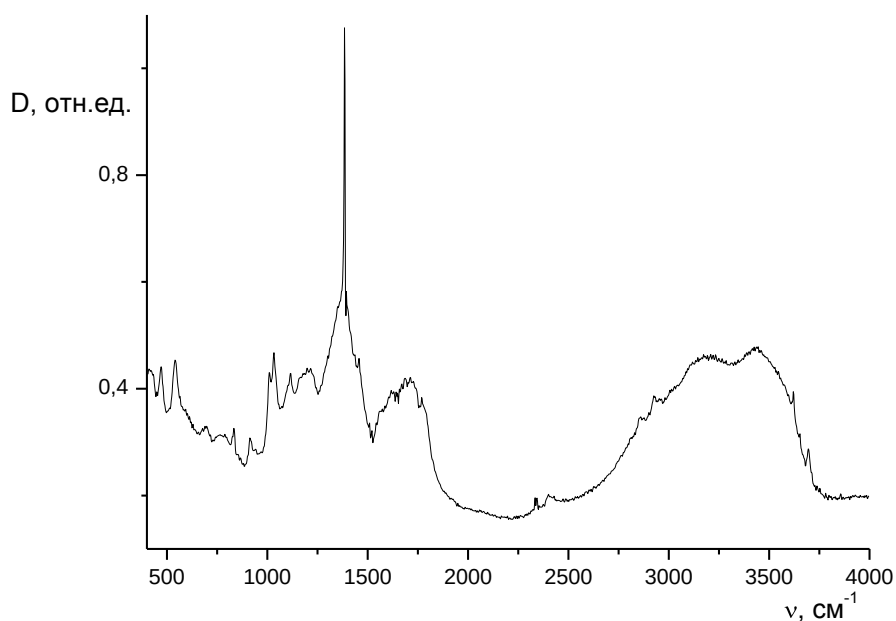


Рисунок 3.22 - ИК спектр композита AgNO₃/ПАН после ИК-нагрева при 130⁰С.

Более детальное рассмотрение спектра композита AgNO₃/ПАН после ИК-нагрева при 130⁰С позволяет сделать вывод о том, что в этих условиях нитрильные группы ПАН в этих условиях в существенной мере подвергаются гидролизу с образованием амидных (1682 см⁻¹) и

карбоксильных групп (1708 см^{-1}) (рисунок 3.22). Наиболее интенсивная полоса в этом спектре 1386 см^{-1} связана с наличием в образце достаточно большого количества нитрат ионов ($-\text{NO}_3^-$). Наличие широких размытых полос в области $1580\div 1610\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в образце и полисопряженных систем. Следует указать, что присутствие нитрат иона сильно искажает картину спектра, так как полосы поглощения неорганических ионов имеет интенсивность на несколько порядков более высокую, чем полосы типичных органических функциональных групп.

На рисунке 3.23 представлен спектр композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 200°C , где отсутствуют полосы нитрат ион (1386 см^{-1}) и нитрильной группы (2245 см^{-1}) в результате процессов деструкции, зато отчетливо видны признаки полисопряженной системы. Спектр не содержит интенсивную полосу при 1451 см^{-1} , характеризующую деформационные колебания связей $-\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2$, и характеризующую ИК-спектр ПАН после ИК-нагрева при 200°C (рисунок 3.21).

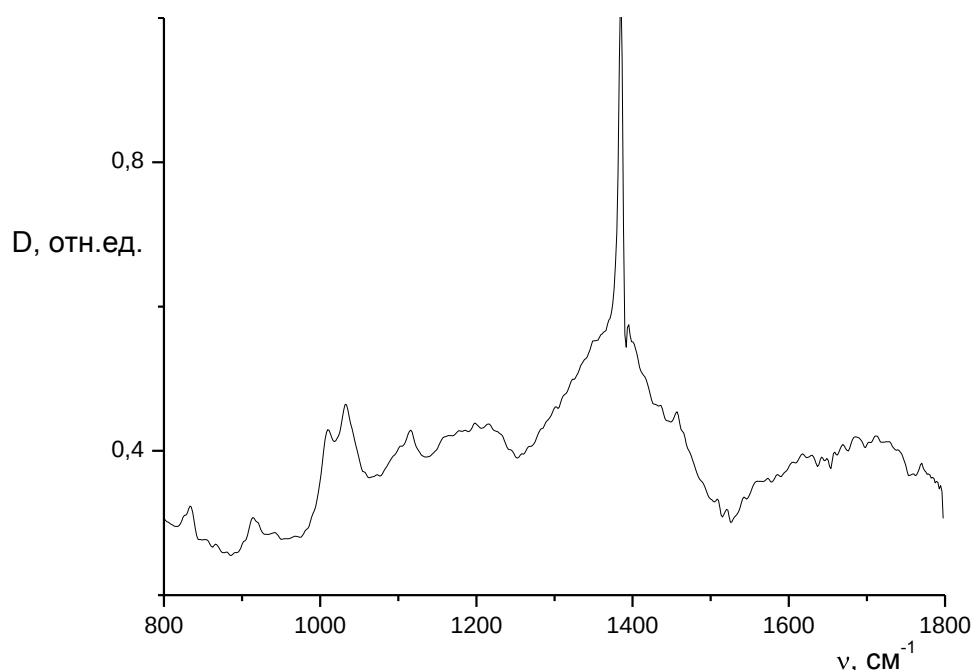


Рисунок 3.23 – ИК спектр композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 130°C в области $800\text{-}1800\text{ см}^{-1}$.

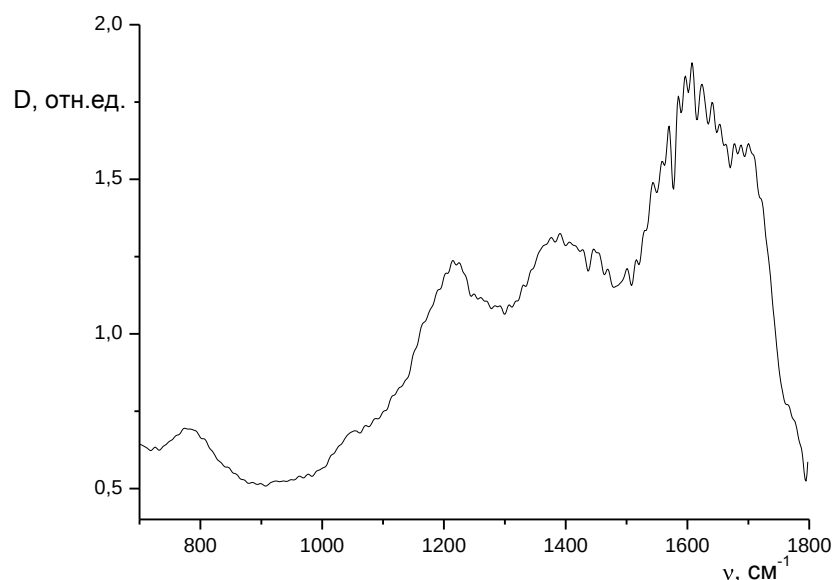


Рисунок 3.24 – ИК спектр композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 200°C .

Наличие широких размытых полос в области $1580\div 1610\text{ см}^{-1}$, доказывает возникновение системы сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ и $-\text{C}=\text{C}-$ связей в спектре композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 200°C , однако эти полосы уширены и расщеплены. Такое поведение полос характерно для двойных связей, участвующих в сопряжении, и при увеличении степени сопряжения в результате интенсивных процессов деструкции.

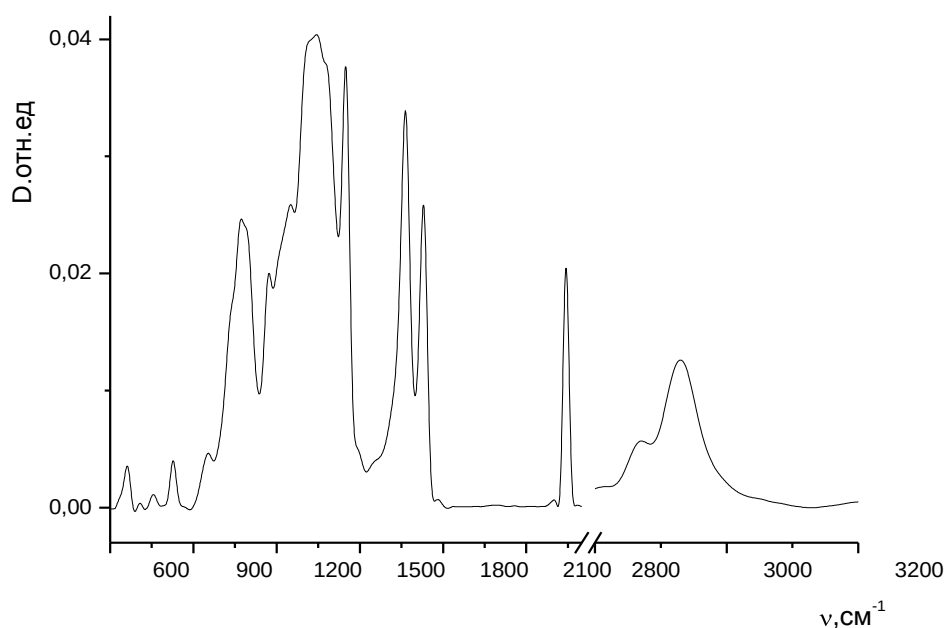


Рисунок 3.25 – ИК спектр композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 80°C

ИК спектр композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ после ИК-нагрева при 80°C определяет пик ($\nu=2160\text{ см}^{-1}$), соответствующий комплексной химической связи между Ag и нитрильными группами полимера (рисунок 3.25).

Таким образом, исследование ИК спектров композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ и ПАН после ИК-нагрева при $130\div 200^\circ\text{C}$ показывает, что ИК-нагрев приводит к интенсивным процессам деструкции и полному превращению нитрильных групп в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ в систему сопряженных связей. Наличие в системе нитрат-ионов способствует гидролизу нитрильных групп до амидных и карбоксильных групп. Процессы деструкции и степень превращения нитрильных групп в полисопряженную систему двойных связей в присутствии AgNO_3 существенно выше, чем в случае отсутствия AgNO_3 .

3.6 Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил

С помощью метода ТГА исследовали кинетику гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в нанокompозите Ag/полиакрилонитрил. Метод ТГА осуществляли в температурном диапазоне от 50 до 300°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. На рисунке 3.26 показано изменение массы в процессе ИК-нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ для ПАН и композитов ПАН и Ag ($C_{\text{Ag}}=20\text{ масс.}\%$) (Ag20/ПАН); ПАН и Ag ($C_{\text{Ag}}=80\text{ масс.}\%$) (Ag80/ПАН).

В соответствие с результатами метода ТГА были построены зависимости производной степени превращения образцов по температуре от температуры ИК-нагрева (рисунок 3.27, 3.28, 3.29).

Дифференцирование по температуре позволило определить стадии и их температурные интервалы для термических процессов, протекающих при синтезе нанокompозита Ag/ПАН. Согласно [92] были рассчитаны E_a и k_0 для каждой стадии (таблица 3.5) по формулам, указанным в [93].

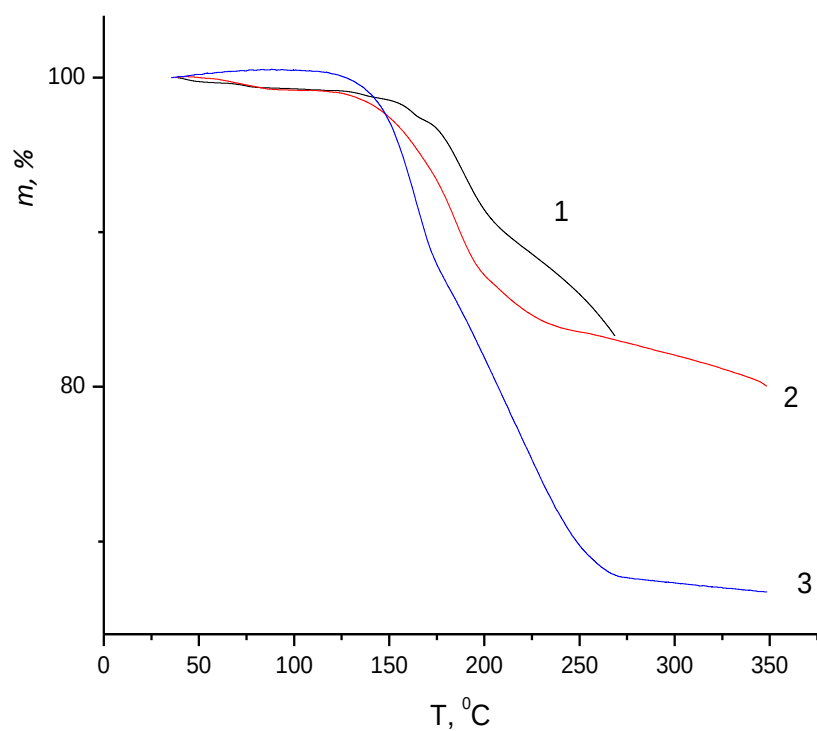


Рисунок 3.26 – Изменение массы с ростом температуры ИК нагрева для образцов: 1) ПАН 2) Ag20/ПАН 3) Ag80/ПАН.

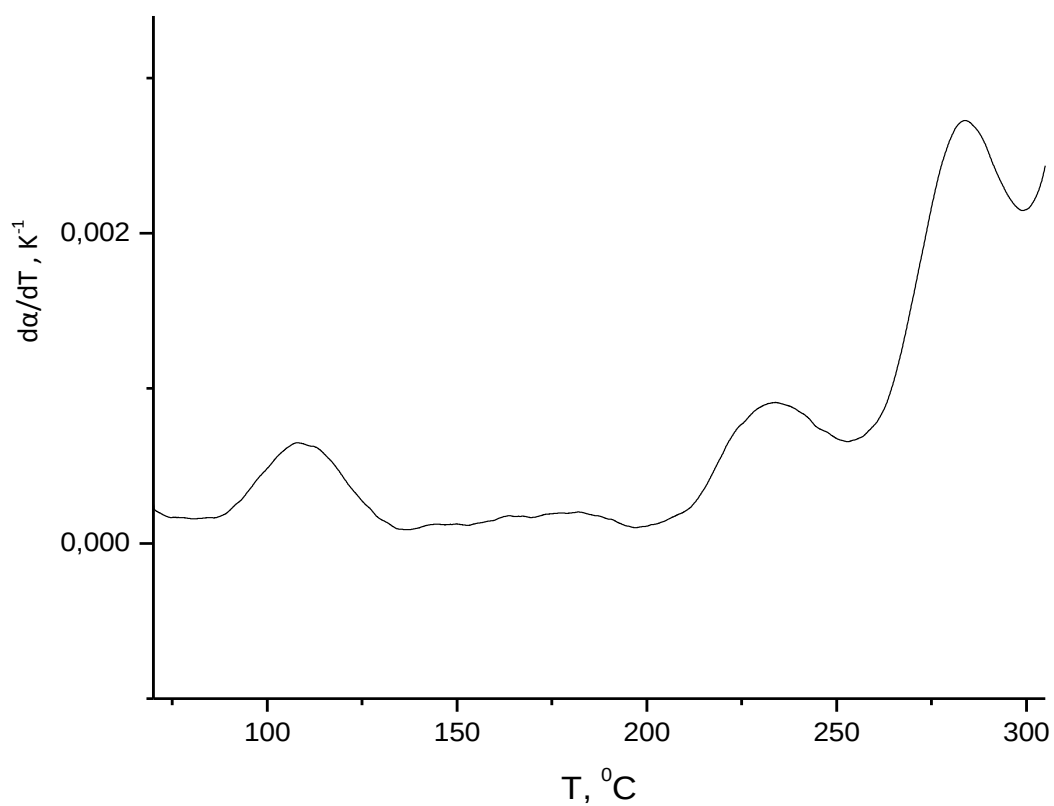


Рисунок 3.27 – Зависимость производной степени превращения (α) по температуре от температуры ИК-нагрева для ПАН

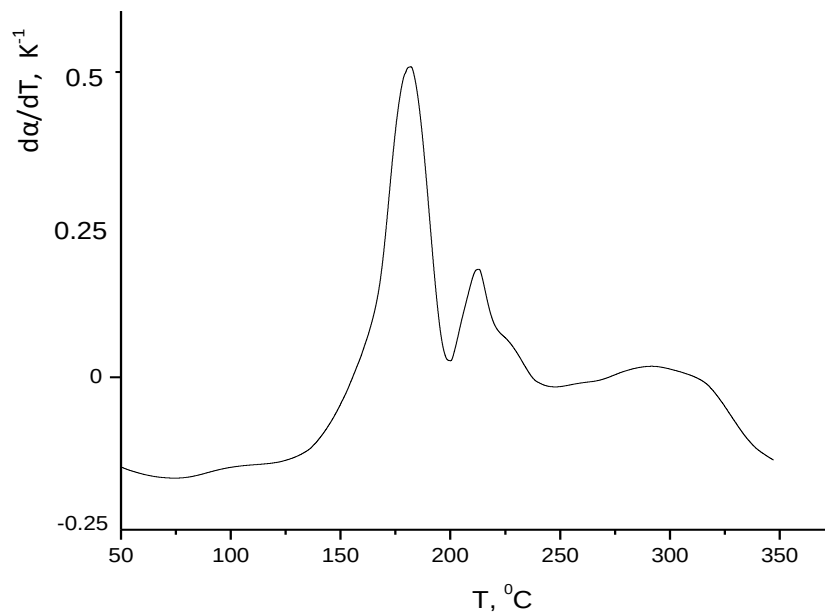


Рисунок 3.28 – Зависимость производной степени превращения (α) по температуре от температуры ИК-нагрева для нанокompозита Ag20/ПАН

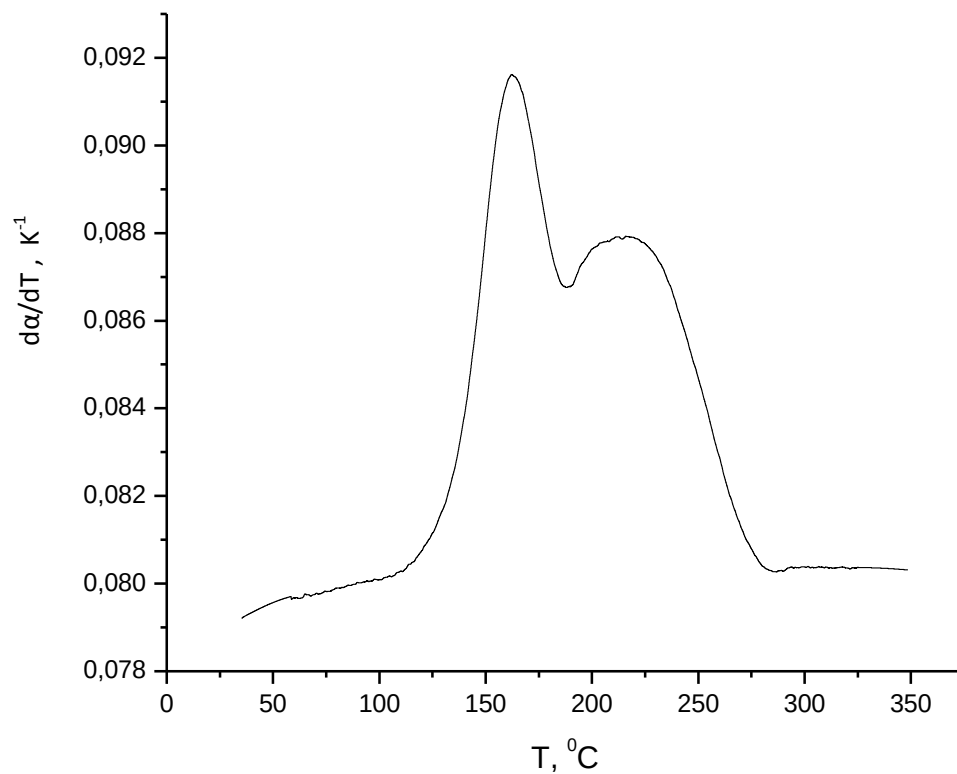


Рис. 3.29 – Зависимость производной степени превращения (α) по температуре от температуры ИК-нагрева для нанокompозита Ag80/ПАН.

Кинетические данные рассчитывались из зависимости степени превращения α от температуры выдерживания образца (рисунок 3.29), которая рассчитывалась по формуле: $\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}$, где Δm_i и $\Delta m_{\max}$ – текущее и максимальное значения изменения массы, соответственно.

Для описания данных метода ТГА было выбрано кинетическое уравнение первого порядка (таблица 3.1). На рисунке 3.30 приведены экспериментальные и теоретические кинетические кривые для композита Ag/ПАН, которые практически повторяют друг друга, а также экспериментальные и теоретические кривые зависимости $\ln k_0$ от $1/T$ (рисунок 3.31).

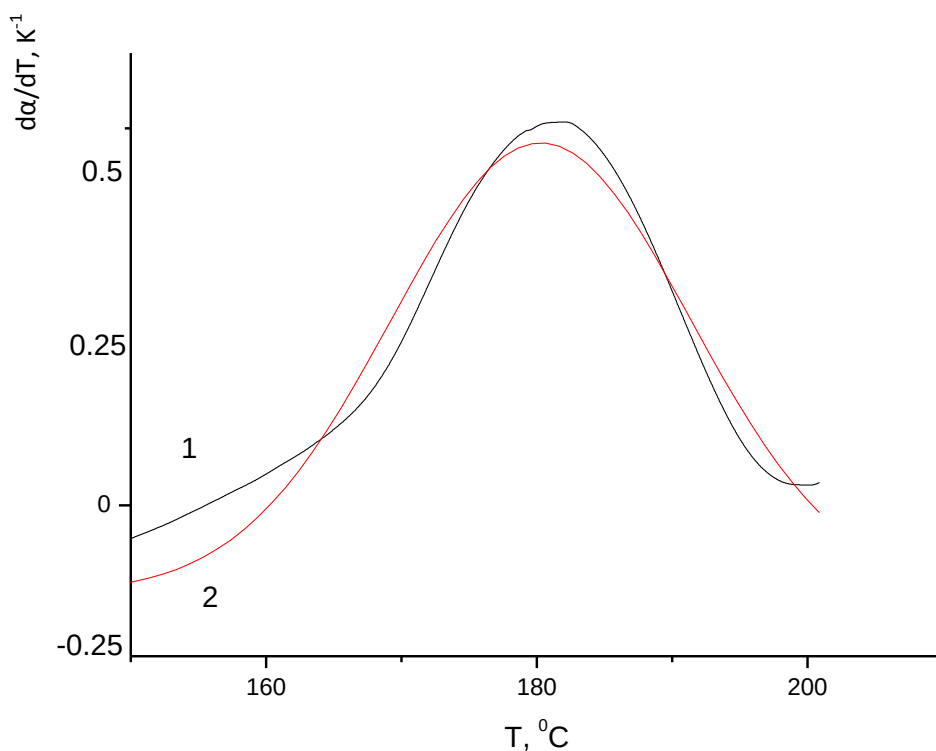


Рисунок 3.30 – Зависимость $d\alpha/dT$ от температуры ИК нагрева для образцов: 1 – экспериментальная и 2 – теоретическая кинетическая кривые ИК нагрева для композита Ag20/ПАН;

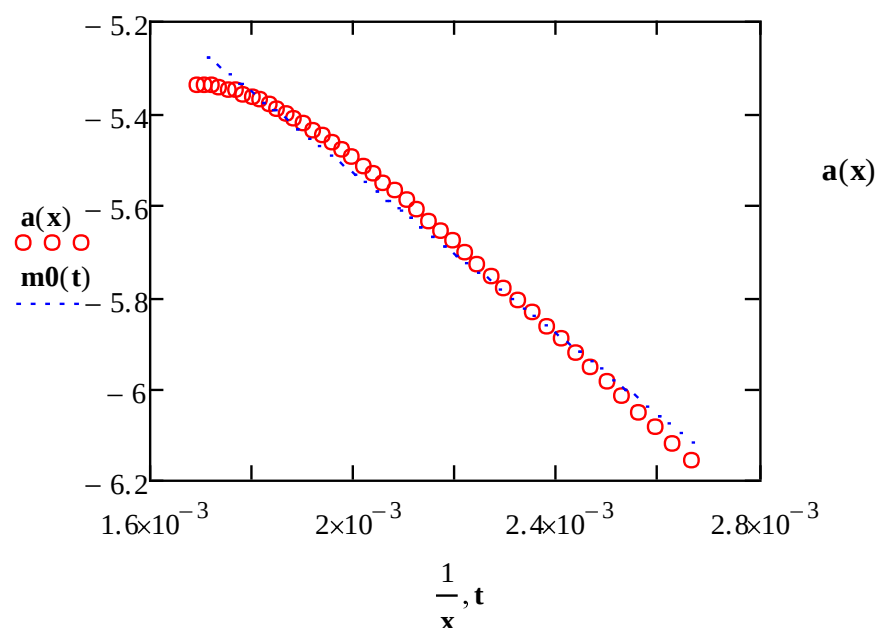
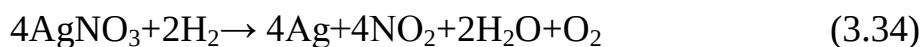
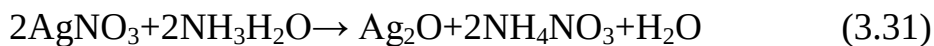
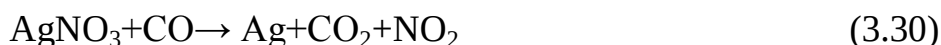
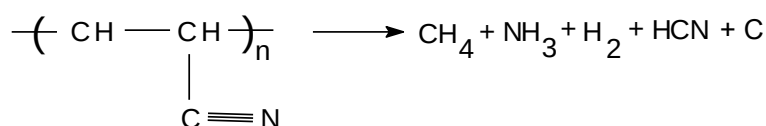
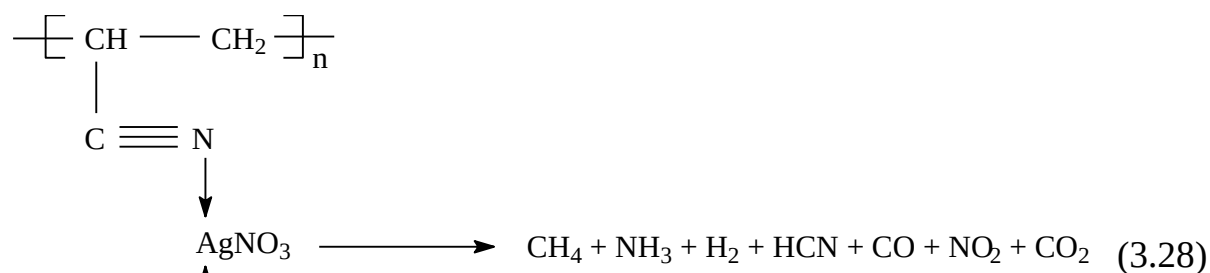


Рисунок 3.31 – Теоретическая кривая зависимости скорости реакции от температуры при ИК-нагреве композита Ag20/ПАН.

Таблица 3.10 – Кинетические параметры процессов превращения в ПАН и нанокompозитах Ag/ПАН при ИК-нагреве.

Состав образца	Т _{превращ.} , °С	Уравнение первого порядка	
		Е _а , кДж/моль	к ₀ , мин ⁻¹
ПАН	100-125	178,2	3,069·10 ¹⁴
	250-300	105,2	2,55·10 ⁸
Ag20/ПАН	150-200	94,0	6,78·10 ⁸
	200-250	17,4	2,4·10 ¹³
Ag80/ПАН	100-200	101,7	4,04·10 ⁷
	250-350	19,2	3,01·10 ¹⁴

На основе проведенных исследований и расчетов можно построить цепочку преобразований, происходящих при синтезе нанокомпозита Ag/ПАН при помощи ИК нагрева:



Моделирование кинетических кривых пиролиза полимера показало, что они могут быть описаны уравнениями гетерогенной кинетики. Предложенная модель позволяет определить лимитирующую стадию, связанную с термическим разложением ПАН и композита AgNO₃/ПАН.

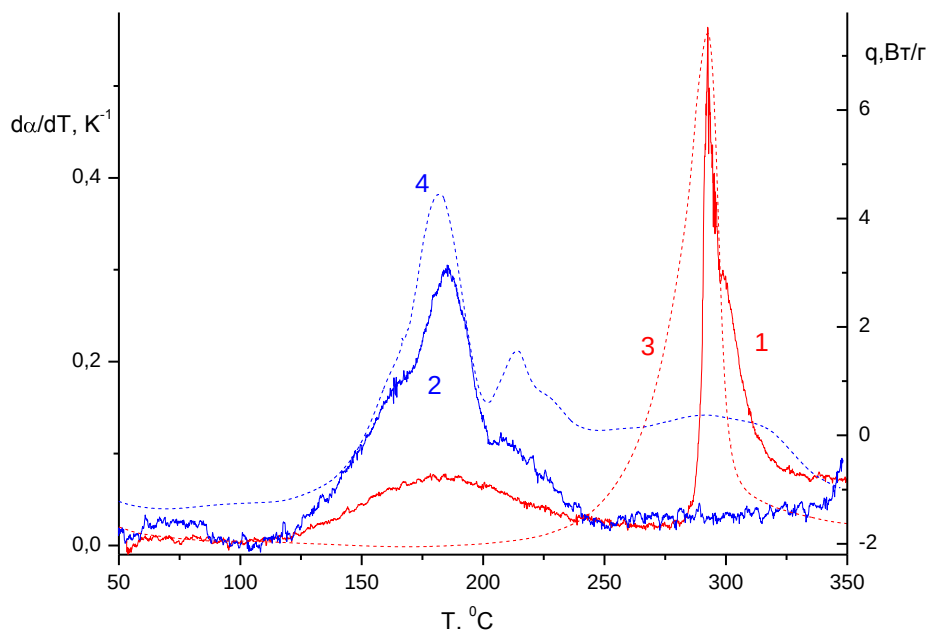


Рисунок 3.32 – Зависимости производной степени превращения по температуре $d\alpha/dT$ для ПАН (1) и композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ (2) и удельного теплового потока q для ПАН (3) и композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ (4) от температуры.

По данным метода ТГА при нагреве композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ происходит уменьшение значения температуры для пика химических превращений, связанных с восстановлением атомов серебра и деструкцией полимера, до $182,7^\circ\text{C}$ (рисунок 3.32, кривая 2) по сравнению со значением температуры для пика химических превращений ПАН, равного $292,6^\circ\text{C}$ (рисунок 3.32, кривая 1).

AgNO_3 ускоряет процесс превращений в композите по данным ДСК. Это подтверждается экзотермическим тепловым эффектом, измеренным с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Эти экзотермические эффекты связаны с деструкцией ПАН (рисунок 3.32, кривая 3) и с химическими превращениями композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$, содержащими деструкцию ПАН и восстановление Ag (рисунок 3.32, кривая 4).

3.7 Выводы

Методами РФА, СЭМ, УФ и ИК спектроскопии, ТГА, ДСК установлено, что:

при 80 °С ИК-нагрева композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ получены наночастицы Ag с размером около 20 нм, равномерно распределенных в полимере;

согласно результатам методов УФ спектроскопии и СЭМ в системе $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ образуется однородный раствор AgNO_3 , ПАН в ДМФА, где AgNO_3 образует комплексную связь с ПАН;

предложен механизм образования нанокompозита $\text{Ag}/\text{ПАН}$ при 80 °С восстановлением ионов Ag^+ с помощью H_2 , выделяющегося в процессе деструкция ПАН при ИК нагреве. Реакция подтверждена с помощью термодинамического расчета, основанного на минимизации энергии Гиббса.

ГЛАВА 4. Основы технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил с контролируемыми параметрами при использовании ИК-нагрева, и применение нанокompозита для сплавания компонентов электронных устройств

В последние годы для создания металлополимерных нанокompозитов привлекают методы неравновесной термодинамики [23]. Наиболее целесообразно использовать процессы самоорганизации. Для полимеров, представляющих аморфные вещества, характерно менее упорядоченное строение, чем у кристаллических веществ, и поэтому аморфные вещества имеют более высокие значения энтропии и внутренней энергии. Для того чтобы система перешла в особый режим, при котором образуются пространственно-организованные структуры, необходимо, чтобы внешнее воздействие достигло некоторого критического значения. Это утверждение находится в полном согласии с принципами самоорганизации и физики открытых систем, начало которым положили работы Б.П.Белоусова и И.Пригожина [24]. Наиболее простым случаем, когда формируются сильно неравновесные состояния твердого тела, являются процессы, происходящие при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, частоту которого определяют по пикам поглощения. В случае полимера частота излучения должна соответствовать диапазону ИК-излучения из-за активного поглощения органическим веществом в этой области. К недостаткам метода можно отнести повышенную чувствительность молекулярной структуры аморфных веществ к внешним условиям (давление, температура, влажность, pH, ИК-излучение), которые затрудняют воспроизводимость метода.

Разработка нанокompозитов Ag/ПАН требует развития эффективных методов и технологии изготовления, которые определяют воспроизводимость, качество и контроль физико-химических свойств композита. Однако технология изготовления нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве недостаточно изучена, и существует необходимость исследовать

конкретные условия получения нанокompозитов Ag/ПАН и их зависимость на физические и химические свойства композита.

4.1 Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН с контролируемыми параметрами, используя ИК-нагрев композита AgNO₃/полиакрилонитрил

На основе представленных результатов анализа кинетики, механизма реакций превращения в композите, результатов исследования структуры, физических и химических свойств в процессе синтеза нанокompозита Ag/ПАН при помощи ИК-нагрева ПАН была разработана технологическая схема для его синтеза (рисунок 4.1) [100].

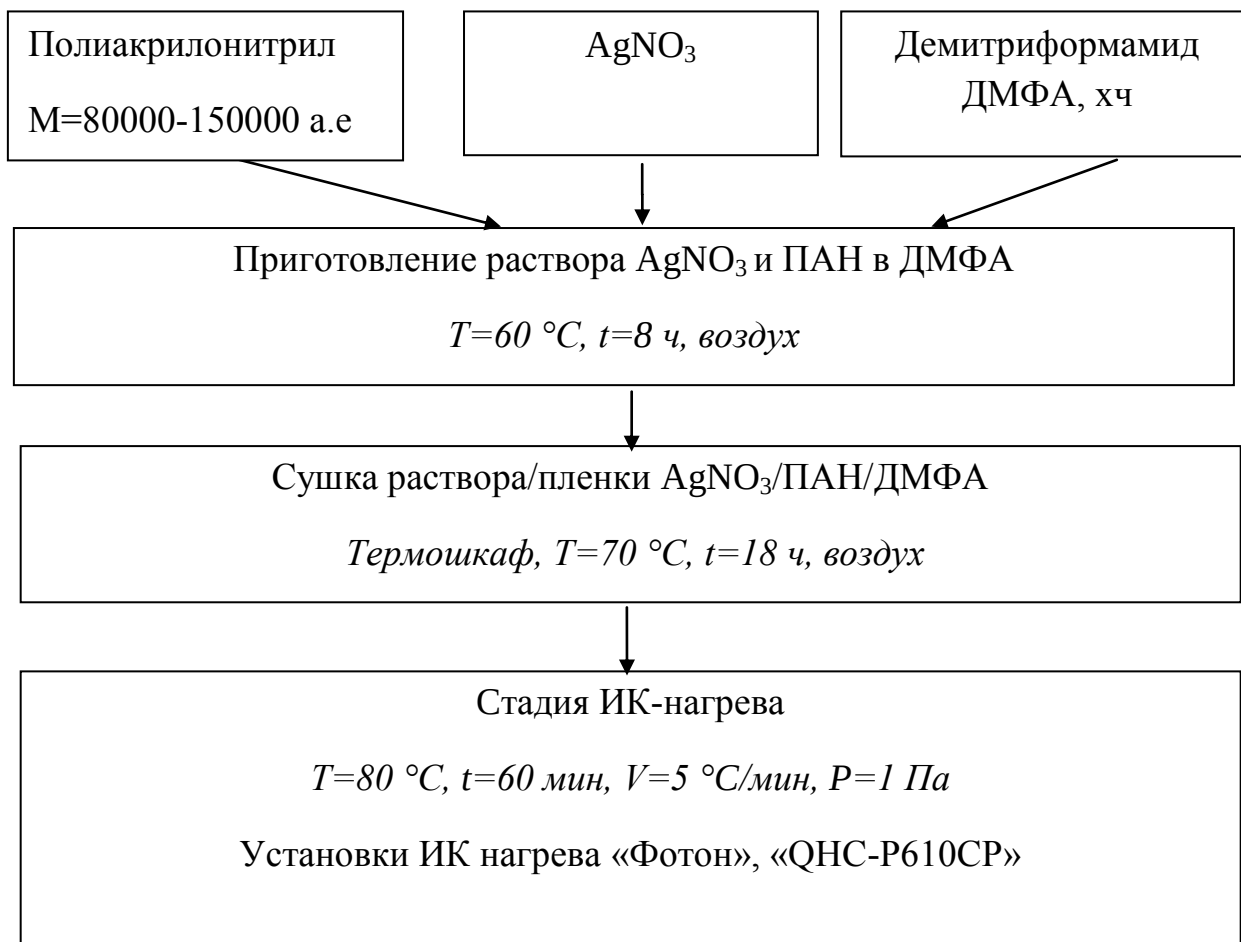


Рисунок 4.1 – Технологическая схема получения нанокompозита Ag/ПАН при помощи ИК-нагрева композита на основе ПАН и AgNO₃

Для приготовления нанокompозита Ag/ПАН на первой стадии получали однородный совместный раствор AgNO_3 - полиакрилонитрил (ПАН) - диметилформамид (ДМФА). Были использованы растворы ПАН в ДМФА с $C_{\text{ПАН}}=2$ масс. % и C_{Ag} , составляющими от 5 до 80 масс. % от массы ПАН в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$. Для получения раствора использовали следующие компоненты: ПАН производства ОАО "Полимер", г.Новополоцк, Витебская обл. с $M=80000$ а.е.; соль нитрата серебра (AgNO_3), х.ч.; ДМФА, х.ч.

В таблице 4.1 приведены стадии и параметры синтеза нанокompозита Ag/ПАН при помощи ИК-нагрева. Процесс синтеза разделен на три стадии. Каждая стадия описана с помощью параметров процесса (температура, время, атмосфера нагрева, состав образца) и используемого оборудования. Ниже более подробно характеризуется каждая стадия.

Особенностью полимера является продолжительное растворение, которое проходит через стадию набухания полимера растворителем. Поэтому сначала растворяется ПАН в ДМФА. Для ускорения растворения использован подогрев смеси при 60°C в течение 23 часов. Затем в полученный раствор ПАН-ДМФА добавляли AgNO_3 и перемешивали для ускорения растворения в течение 1 часа (таблица 4.1).

Для получения нанокompозита Ag/ПАН в виде пленки около 10 мкм раствор $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ наносили на кварцевую подложку, вращающуюся с использованием центрифуги со скоростью около 100 об/мин в течение 2 мин.

Пленку композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ можно приготовить выпариванием растворителя на стадии сушки раствора AgNO_3 -ПАН-ДМФА в чашке Петри при температуре 70°C на воздухе в термошкафу. Время сушки варьируется в зависимости от объема исходного совместного раствора AgNO_3 -ПАН-ДМФА. Для 40 мл $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ время сушки составляет 18 ч. Температура сушки выбрана согласно данным термодинамического расчета и результатам исследования методами РФА, УФ и видимой спектроскопии, ТГА и ДСК.

Таблица 4.1 - Рекомендуемые стадии и параметры условий синтеза нанокompозита Ag/ПАН (температура, время выдержки, атмосфера нагрева) при помощи ИК-нагрева

№ п/п	Стадия	T, °C	t, час	Атмос- фера	Вид продукта	Состав образца	Оборудование
1	Получение совместного раствора ПАН, AgNO ₃ в ДМФА	60	24	Воздух	Раствор	AgNO ₃ /ПАН/ДМФА	Термошкаф СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4
2	Сушка	70	18	Воздух	Пленка	Ag/AgNO ₃ /ПАН	Термошкаф СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4
3	Стадия ИК-нагрева	80	1	Вакуум (P=1 Па)	Пленка	Ag/ПАН	Установка ИК- нагрева «Фотон», «QHC-P610CP»

По ранее полученным результатам масс-спектрометрии [94, 95, 96] активная деструкция ПАН в процессе ИК-нагрева в присутствии AgNO_3 сопровождается выделением H_2 и CO . С помощью термодинамического расчета (рисунок 3.7) установлено, что реакция восстановления AgNO_3 с помощью H_2 и CO может происходить при комнатной температуре. Изучение кинетики и механизма реакций превращения в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ с помощью методов РФА, УФ и видимой спектроскопии, ТГА и ДСК позволило определить значение температуры 70°C , при которой начинается процесс образования наночастиц Ag (рисунки 3.10, 3.13, 3.31) (таблица 4.1).

Для активного образования наночастиц Ag в полимере использован ИК-нагрев с использованием установок «Фотон», «QНС-Р610СР» при 80°C в течение 1 часа в вакууме ($P=1$ Па). Ускоряющий эффект ИК-нагрева на реакции образования наночастиц Ag в композите связан с синергетическим эффектом ИК-излучения, способствующим протеканию процессов деструкции ПАН. С помощью метода РФА установлено образование наночастиц Ag после ИК-нагрева при 80°C (рисунок 3.13, кривая 1). Пики дифракции со значениями 2Θ , равными 38,12, 44,28, 64,43 и $77,47^\circ$ соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (200), (220) и (311) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки кристаллического серебра (JCPDS-04-0783). При растворении AgNO_3 в растворе ПАН и диметилформамида (ДМФА) возникают кластеры ионов Ag^+ , которые образуют комплексную химическую связь с нитрильными группами полимера, что подтверждает полоса поглощения около $\lambda=300$ нм на спектре УФ- и видимого диапазонов (рисунок 3.10, кривая 3). Эти кластеры ионов Ag^+ являются потенциальными центрами зародыше образования, которые обеспечивают предшествующее соединение для синтеза *in situ* наночастиц Ag (рисунок 3.13). Макромолекулы ПАН предотвращают агрегацию наночастиц Ag , стабилизируя их с помощью химической связи между атомами Ag и нитрильной группой – CN полимера. Размер кристаллитов Ag в нанокompозите $\text{Ag}/\text{ПАН}$ изменяется незначительно при увеличении

температуры и продолжительности ИК-нагрева (таблица 3.6). Анализ дифрактограмм РФА (рисунок 3.13) показывает, что введение солей Ag приводит к структурным превращениям матрицы уже при 80°C (рисунок 3.13, кривая 1). При этом уменьшается кристаллическая фаза структуры ПАН, выделяются газы H_2 , CO, которые способны восстанавливать ионы Ag^+ до атомов Ag^0 . В результате происходят реакции образования атомов Ag благодаря реакции распада комплексного соединения $AgNO_3$ и нитрильной группой полимера, образования зародыша металлического серебра и его рост в присутствии стабилизирующего влияния ПАН (таблица 4.1).

На рисунке 4.2 приведен рекомендуемые параметры ИК-нагрева (температура, время) при синтезе нанокompозита Ag/ПАН. Скорость нагрева составляет $V=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рисунки 4.1, 4.2).

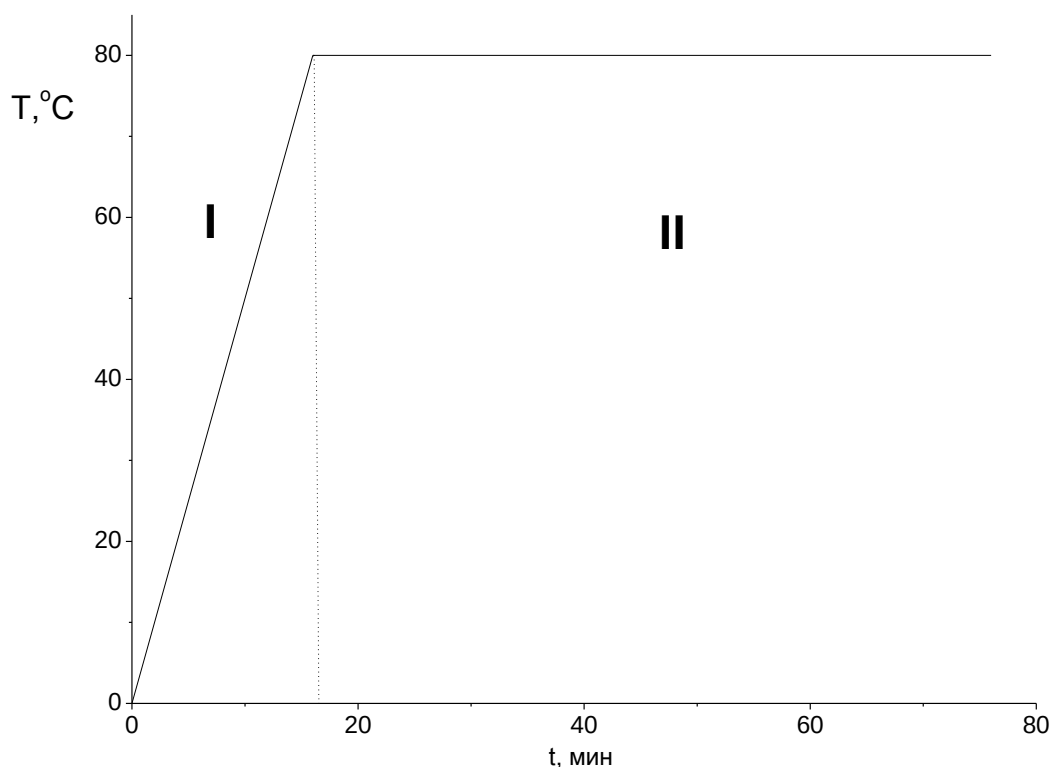


Рисунок 4.2 – Параметры ИК-нагрева при синтезе нанокompозита Ag/ПАН для двух стадий: I – стадия нагрева образца со $V=5^{\circ}/\text{мин}$; II – выдержка образца в течение 60 мин при 80°C.

На первом этапе композит подвергается ИК-нагреву до 80⁰С. Выбранная скорость нагрева ($V=5$ °С/мин) обеспечивает равномерный нагрев композита, который позволяет контролируемый синтез нанокompозита Ag/ПАН. Время выдержки при 80⁰С составляет 1 час. Эта продолжительность ИК-нагрева достаточно для полного превращения остатков AgNO₃ в наночастицы Ag благодаря реакциям восстановления с помощью продуктов деструкции ПАН (H₂, CO) (рисунок 4.2), (таблица 4.1). По методу синтеза нанокompозита получено Ноу-Хау №33-249-2013 ОИС.

Таким образом, с помощью анализа кинетики, механизма реакций превращения в композите, результатов исследования структуры, физических и химических свойств в процессе синтеза нанокompозита Ag/ПАН при помощи ИК-нагрева композита на основе AgNO₃ и ПАН

- разработаны основы технологии для синтеза нанокompозита Ag/ПАН;
- процесс синтеза имеет три стадии: приготовление раствора AgNO₃ и ПАН в ДМФА, T=60 °С, t=24 ч; сушка раствора AgNO₃/ПАН/ДМФА, T=70°С, t=18 ч; стадия ИК-нагрева, T=80 °С, t=60 мин, V=5 °С/мин, P=1 Па .

4.2 Применение нанокompозита Ag/полиакрилонитрил в технологии сплавления компонентов электронных устройств

В силовых модулях для установки интегральных схем широко используется пайка. Соединения являются основным источником отказов в устройствах, работающих в условиях циклических изменений нагрузки. В соответствии с эмпирическим соотношением стойкость устройства к термоциклированию уменьшается вдвое с ростом рабочей температуры на 20⁰С. Поэтому надежность функционирования устройств зависит от высокой теплопроводности и хороших термомеханических свойств материала, осуществляющего соединение силовых модулей с подложкой [101].

Хорошие электромеханические свойства серебра и высокая надежность соединений с помощью серебра выгодно отличают этот металл от

используемых в промышленности составов для соединения, которые имеют достаточно низкую температуру плавления. Но эти составы не способны длительное время выдерживать воздействие высоких температур, которые возникают при работе силовых устройств, и противостоять воздействию перепадов температуры.

При сплавлении точность позиционирования чипов на изолирующей подложке, достижимая на современном оборудовании, составляет 50 мкм, при использовании паяных соединений точность установки не превышает 400 мкм. Этот факт говорит о том, что для обеспечения процесса соединения требуется меньше фотошаблонов, а качество и плотность нанесения изображения получается гораздо выше. Современные кремниевые чипы, такие как IGBT 4/CAL 4, способны надежно работать при 175°C. Применение карбида кремния в будущем позволит еще больше расширить рамки температурного диапазона, поскольку такие кристаллы могут работать до 300 °C. Для того чтобы обеспечить функционирование модулей при таких перегревах, потребуется кардинально пересмотреть существующие методы сборки силовых модулей. Технология соединения с использованием нанокompозита Ag/ПАН способна решить эту задачу и обеспечить расширение диапазона рабочих температур без снижения надежности. Это утверждение основано на том факте, что температура плавления слоя Ag составляет 961°C, что примерно на 740 °C выше, чем у припоев, используемых в промышленности в настоящее время.

Разработанный нанокompозит Ag/ПАН применен для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов. Для пайки компонентов электронных устройств желательно использовать серебро, которое не окисляется, существенно дешевле золота или палладия и имеет лучшую тепло- и электропроводность. Стойкость серебра к термоциклированию намного выше, чем у стандартных припоев. Основным препятствием для широкого

применения серебряных припоев является высокая температура перехода в жидкое состояние ($>600^{\circ}\text{C}$), не позволяющая использовать обычные технологии соединения. Использование наночастиц Ag (в отличие от микрочастиц, применяемых для производства коммерческих паст для толстопленочных технологий) позволяет снизить температуру соединения за счет увеличения поверхностной энергии. Получен композит полиакрилонитрила (ПАН) с наночастицами Ag для осуществления процесса низкотемпературного соединения при изготовлении электронных устройств.

Нитрат серебра AgNO_3 , органический дисперсант ПАН были растворены в диметилформамиде (ДМФА) (таблица 4.1; рисунок 4.1). Был использован раствор ПАН в ДМФА с $C_{\text{ПАН}}=2$ масс. % и C_{Ag} , составляющей 80 масс. % от массы ПАН в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$, для приготовления нанокompозита Ag80/ПАН.

Для обеспечения соединения с помощью нанокompозита Ag/ПАН было увеличено содержание AgNO_3 в исходном композите для повышения концентрации Ag до 80 масс.%. Установлено, что при увеличении содержания AgNO_3 изменение массы композита увеличивается (рисунок 4.3).

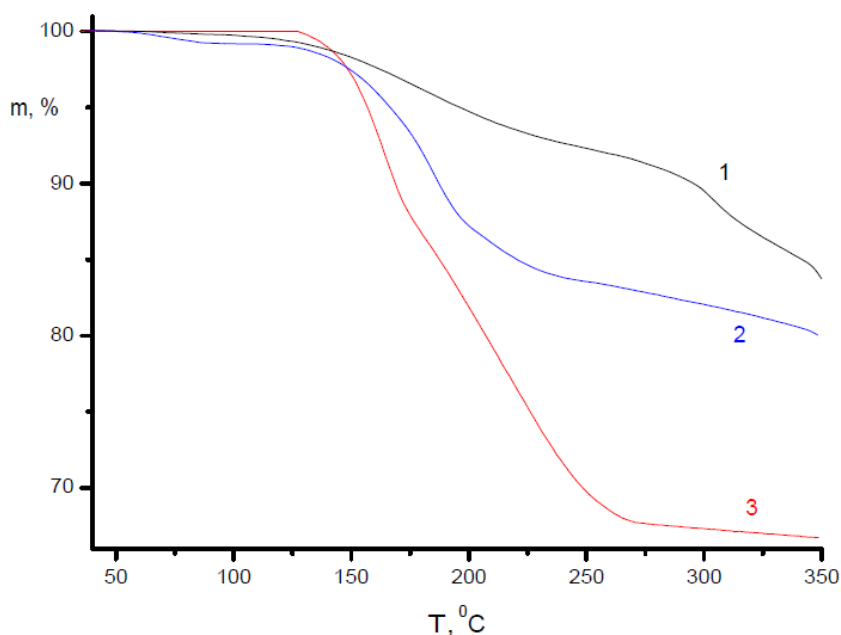


Рисунок 4.3 – Зависимости изменения массы (m) от температуры нагрева, полученные с помощью метода ТГА, для различных образцов: 1 – ПАН; 2 - Ag20/ПАН; 3 - Ag80/ПАН.

В случае нанокompозита Ag80/ПАН при 280⁰С получается только пленка Ag, что подтверждено с помощью метода РФА (рисунок 4.4).

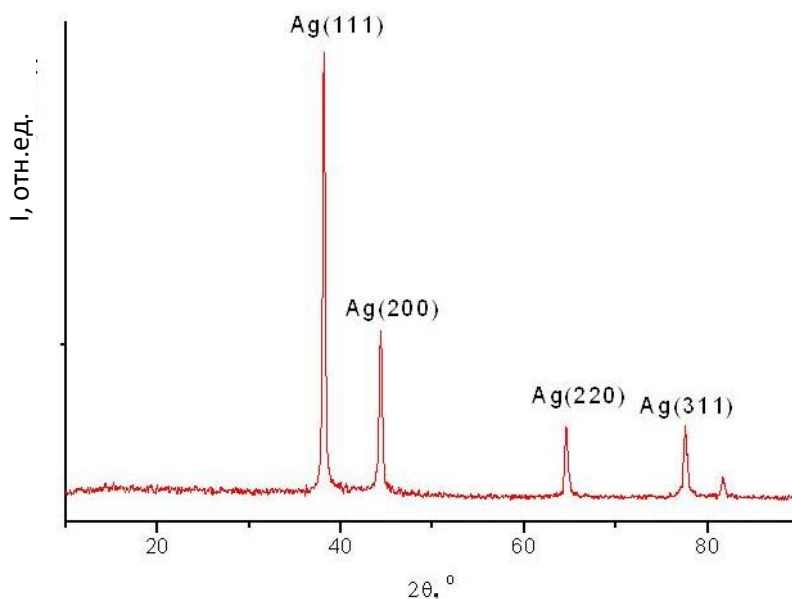


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма нанокompозита Ag80/ПАН после ИК-нагрева при 280⁰С

Для соединения были использованы пленки композита с толщиной 20 мкм, полученные из раствора AgNO₃/ПАН/ДМФА. После сушки при 70⁰С в течение 18 часов пленки композита подвергали ИК-нагреву при 80⁰С в течение 60 мин со скоростью нагрева $\nu=5^0/\text{мин}$ (рисунок 4.2). Полученные пленки содержали наночастицы Ag с размером приблизительно 20 нм, которые определены методом рентгеновского фазового анализа по формуле Дебая-Шеррера. Растворитель ДМФА способствует протеканию реакции восстановления AgNO₃. Эта восстанавливающая способность в мягких условиях показывает активность этого растворителя для восстановления ионов Ag⁺, чем способность этанола или других органических растворителей.

Под действием ИК-нагрева в присутствии AgNO₃ происходит активная деструкция макромолекул ПАН. По данным масс-спектрометрии в продуктах деструкции ПАН обнаружены газы H, H₂, CH₄, NH₃, H₂O, HCN, CO, C₃H₆, C₂H₄=NH, CO₂ [95 - 97]. Из этих газообразных продуктов H₂ и CO способны восстанавливать AgNO₃ до атомов Ag при комнатной температуре согласно

термодинамическому расчету методом минимизации свободной энергии Гиббса.

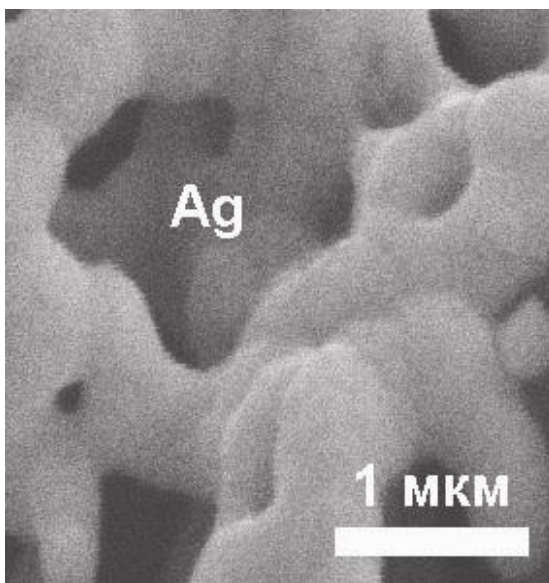


Рисунок 4.5 – Микрофотография СЭМ композита Ag/ПАН после ИК-нагрева при 280⁰С

Результаты термодинамического расчета и масс-спектрометрии подтверждены с помощью метода СЭМ для пленки нанокомпозита Ag80/ПАН (рисунок 4.5). При нагреве композита до 280⁰С полимер подвергается деструкции.

В результате разрушения макромолекул ПАН исчезают стабилизирующие химические комплексные связи между нитрильными группами полимера и поверхностными атомами Ag наночастиц. Деструкция полимера приводит к агрегации и сплавлению наночастиц Ag. На микрофотографии можно видеть пористое Ag образованное с помощью агрегации и сплавления наночастиц Ag. Процессы агрегации и сплавления наночастиц Ag сопровождаются активной деструкцией ПАН с образованием выделяющихся газообразных продуктов деструкции, что способствует образованию пор в Ag.

Пленка нанокомпозита Ag80/ПАН (ИК-нагрев при 280⁰С, 60 мин, вакуум) была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-800 с рентгеновским микроанализатором INCA-350 (рисунок 4.6-4.9).

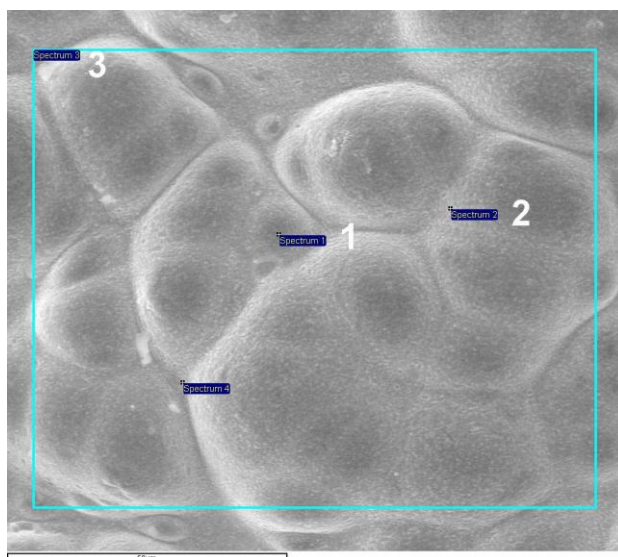


Рисунок 4.6 – Микрофотография нанокompозита Ag80/ПАН (ИК нагрев при 280 °C, 60 мин, вакуум), выполненная с помощью электронного микроскопа Hitachi S-800.

В точках 1, 2, 3 (рис. 4.7- 4.9) был сделан химический анализ поверхности с помощью рентгеновским микроанализатором INCA-350.

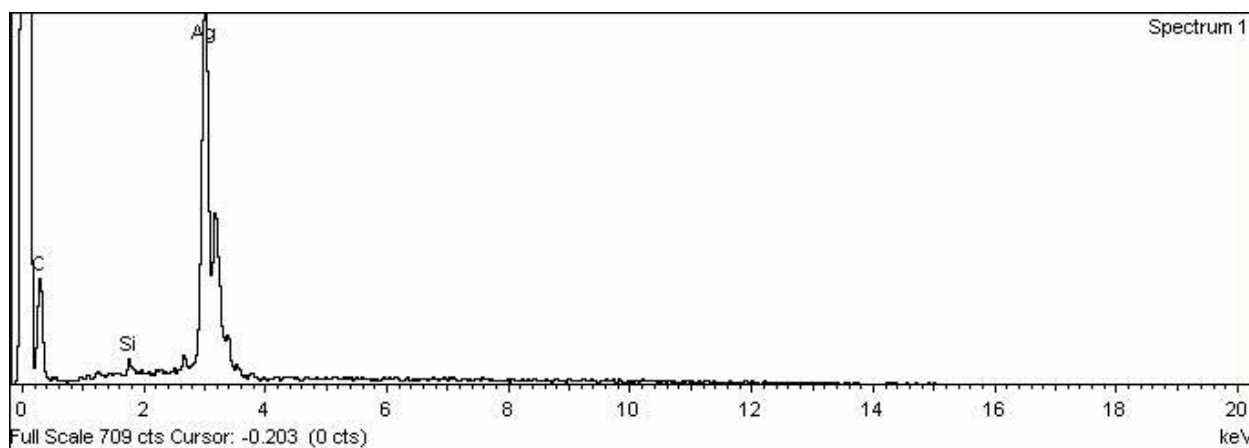


Рисунок 4.7– Химический анализ поверхности в точке 1 (рисунок 4.6) с помощью рентгеновского микроанализатора INCA-350

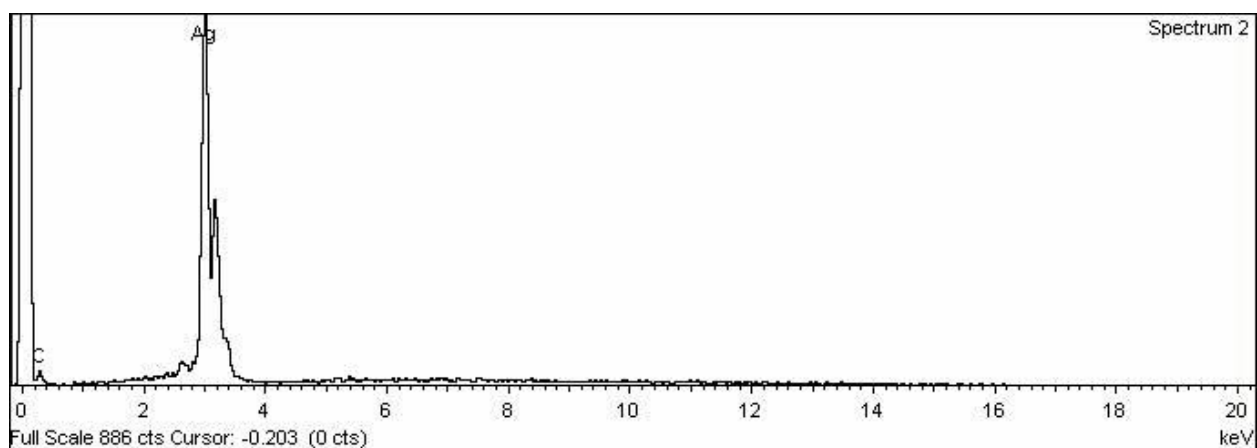


Рисунок 4.8– Химический анализ поверхности в точке 2 (Рис. 4.6) с помощью рентгеновского микроанализатора INCA-350

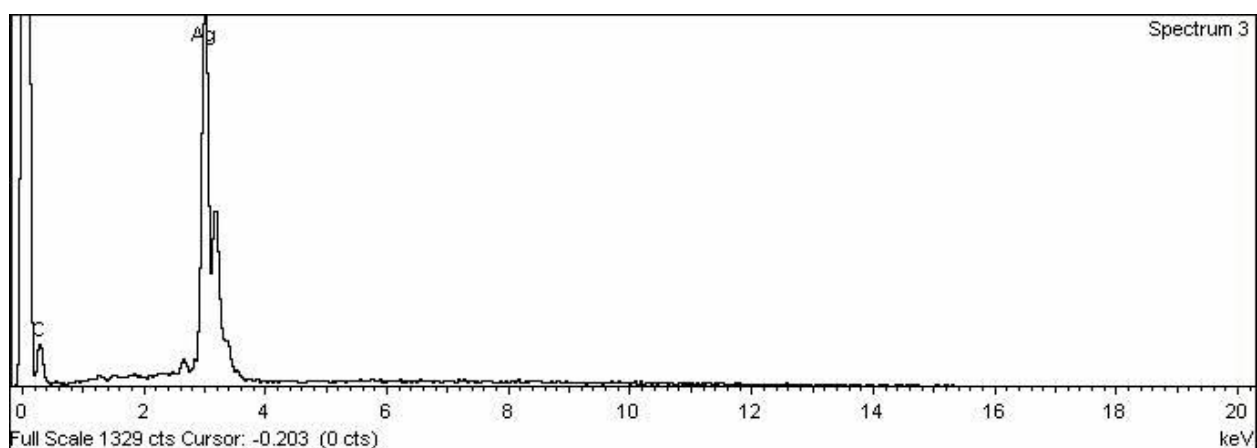


Рисунок 4.9. Химический анализ поверхности в точке 3 (Рис. 4.6) с помощью рентгеновского микроанализатора INCA-350

Таблица 4.2 - Химический состав нанокompозита Ag/ПАН после нагрева при 280⁰С в течение 1 часа

№ п/п	Точки	[C], %	[Si], %	[Ag], %	Общее содержание, %
1	1	2,98	0,80	96,22	100
2	2	3,93	-	96,07	100
3	3	4,26	-	95,74	100

Данные химического состава поверхности пленки Ag в точках 1,2 и 3 (рисунок 4.6) приведены в таблице 4.2.

С помощью рентгеновского микроанализатора INCA-350 определено, что слой соединения содержит более 95 масс.% серебра.

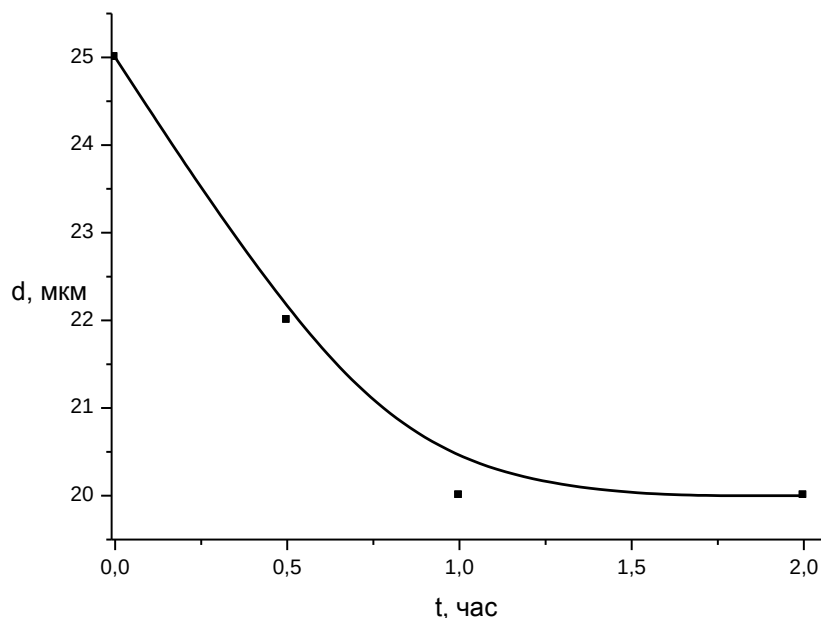


Рисунок 4.10 – Изменение толщины пленки Ag/ПАН от времени выдержки при 20°C , $P=10^{-2}$ мм.рт.ст. и давлении 5 кг.

Исследована зависимость толщины пленки композита Ag/ПАН от времени при 20°C , $P=10^{-2}$ мм.рт.ст. и давлении 1 кг/мм^2 (рисунок 4.10).

Установлено, что толщина пленки Ag/ПАН уменьшается с увеличением времени выдержки материала под давлением, подтверждая низкие значения микротвердости и упругости полимера.

В результате экспериментов выявлена зависимость толщины слоя соединения от температуры при разной исходной толщине пленки и времени достижения максимальной температуры нагрева (рисунок 4.11).

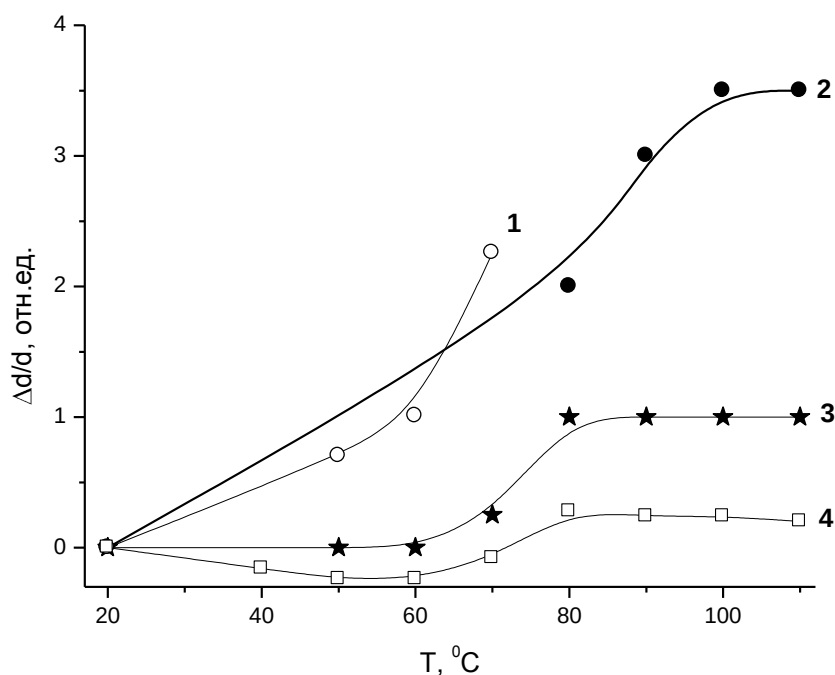


Рисунок 4.11 – Зависимость толщины пленки Ag/ПАН от температуры соединения при различных исходной толщине пленки (d) и времени достижения максимальной температуры соединения (t):

1 – d=132 мкм , t=45 мин; 2 - d=200 мкм , t=60 мин; 3 - d=200 мкм , t=100 мин;
4 - d=25 мкм , t=120 мин

Определено, что в случае медленного процесса увеличения температуры значение толщины пленки изменяется на небольшую величину по сравнению с более быстрым нагревом (рисунок 4.11, кривые 1, 4). Вероятно, остатки растворителя при испарении создают большое давление при быстром нагреве. Стоит отметить, что сплавнение лимитируется стадией диффузии наночастиц серебра, и поэтому применение материалов с наночастицами серебра потребует продолжительного времени для осуществления соединения [102].

Были получены методом соединения при 280⁰С структуры Мо-(Ag/Полимер)-Мо, Si-(Ag/Полимер)-Мо. Стандартная схема соединения для диодной структуры с молибденовым термокомпенсатором была использована для получения структур Мо-(Ag/Полимер)-Мо, Si-(Ag/Полимер)-Мо (рисунок 4.12).

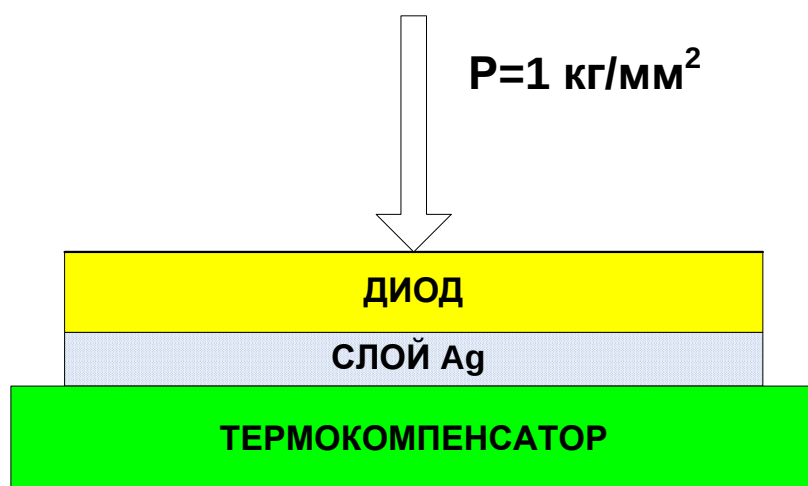


Рисунок 4.12 – Схема соединения для диодных структур с молибденовым термокомпенсатором

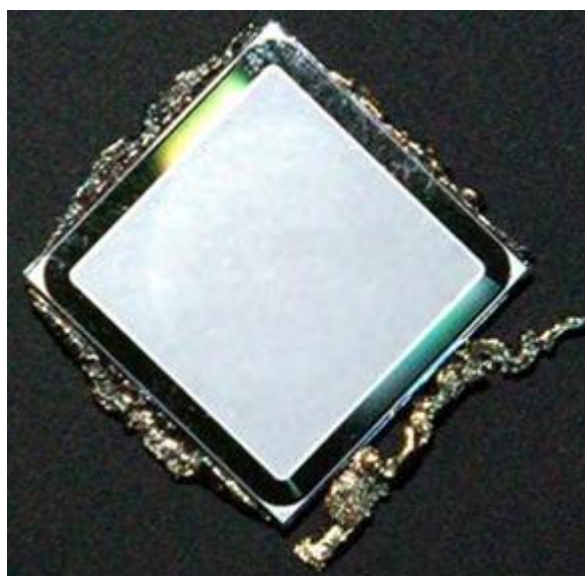


Рисунок 4.13 – Структура Si-(Ag80/ПАН)-Мо после сплавления

С использованием композита Ag/ПАН была сплавлена структура Si-(Ag/Полимер)-Мо при 280°C и $P=1 \text{ кг/мм}^2$ (рисунок 4.13).

Для сравнения изготовлены при 500°C структуры Мо-(Ag-фольга)-Мо, Si-(Ag-фольга)-Мо для с использованием фольги Ag толщиной 50 мкм. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгеновского микротомографа ВТ-50 (рисунок 4.14).

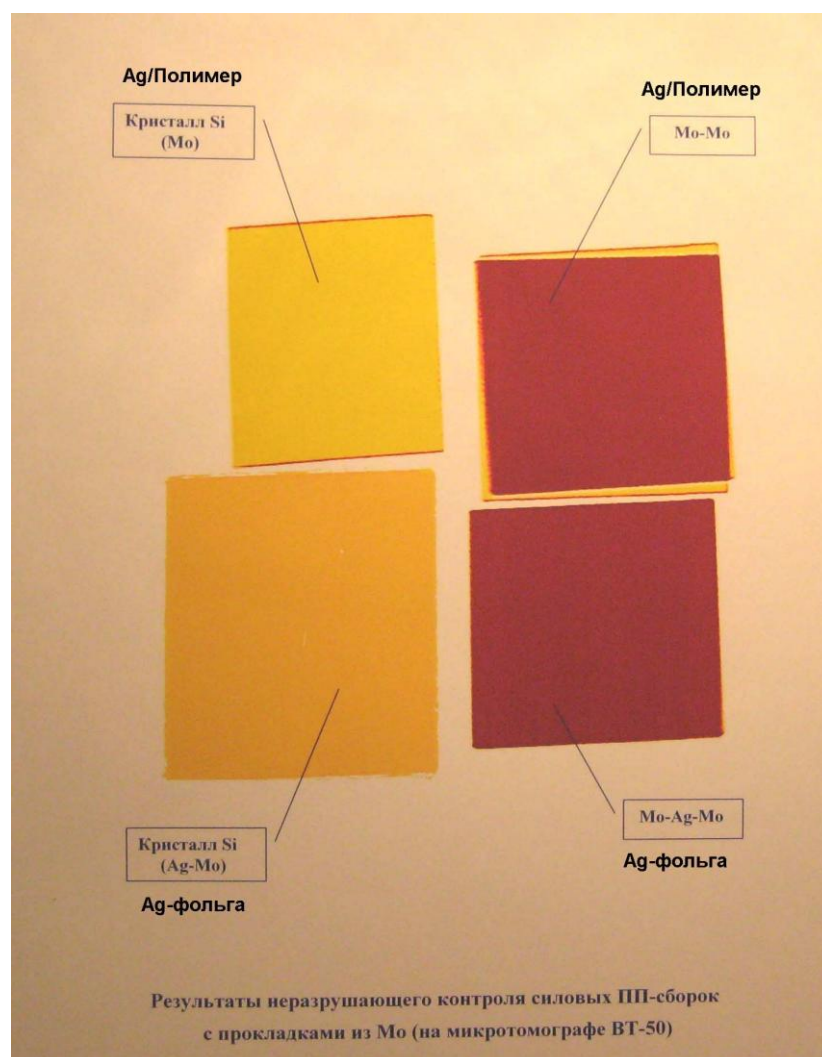


Рисунок 4.14 – Результаты рентгеновской томографии с помощью рентгеновского микротомографа BT-50 соединения структуры с использованием нанокompозита Ag/ПАН

Сплавление структуры Si-(Ag/Полимер)-Мо с помощью нанокompозита Ag/ПАН приводит к образованию однородной бездефектной пленки Ag. При использовании для соединения Ag фольги получается более толстый слой Ag, которая поэтому имеет более насыщенный желтый цвет по сравнению с пленкой Ag, полученной из нанокompозита Ag/ПАН.

Для химического анализа пленки нанокompозита Ag/ПАН после нагрева при 280⁰С были использованы методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и хроматографии.

Анализ металла проводили на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400 фирмы Perkin Elmer. Условия работы для определения Ag: $\lambda =$

328,1 nm; пламя – воздух : ацетилен; стандартные растворы Fluka для калибровочного графика 1,0 мкг/мл; 2,0 мкг/мл; 3,0 мкг/мл; 4,0 мкг/мл.

Концентрацию азота, углерода и водорода в нанокompозите Ag/ПАН определяли методом хроматографии с использованием прибора фирмы «Termo Scientific» Flash 2000 Organic Elemental Analyzer, применяя сжигание в динамической вспышке. Результаты анализа подтверждают данные, полученные с помощью рентгеновского микроанализатора INCA-350. Слой соединения содержит 96,76 масс.% серебра (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Химический анализ методами ААС и хроматографии

Композит	T, °C	C(N), масс. %	C(C), масс. %	C(H), масс. %	C(Ag), масс. %
Ag80/ПАН	280°C	0,48	1,2	0,03	96,76

Таким образом, установлено, что при нагреве до 280°C нанокompозита Ag80/ПАН получается пленка, содержащая C_{Ag} более 95 масс.%, которая определена с помощью методов рентгеновского микроанализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и хроматографии;

с использованием композита Ag80/ПАН сплавлена структура Si-(Ag/Полимер)-Mo при 280°C и $P=1 \text{ кг/мм}^2$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны основы технологии получения нанокompозита Ag/ПАН на основе ПАН, AgNO_3 и ДМФА при помощи ИК-нагрева, заключающиеся в следующем: выбор исходных реактивов, растворение, сушка пленок, термообработка в реакционной камере установки ИК нагрева.
2. Впервые под действием ИК-нагрева при 80°C получен нанокompозит Ag/ПАН с размером частиц Ag приблизительно 20 нм, равномерно распределенных в ПАН.
3. Впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структуры ТПАН установлено, что увеличение содержания атомов N, H и O уменьшает термостабильность ПАН. Результаты расчета экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии. Увеличение температуры нагрева ПАН от 600 до 900°C способствует снижению C_O в полимере от 3 до 1,4 ат.%, соответственно.
4. С помощью термодинамического метода расчета минимизации энергии Гиббса и методов РФА, ТГА, ДСК, ИК-, УФ- и видимой спектроскопии, измерения электропроводности и СЭМ подтверждены основы технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН при 80°C восстановлением ионов Ag^+ с помощью H_2 и CO , выделяющихся при деструкции ПАН, температура начала деструкции которого уменьшается до 70°C в присутствии AgNO_3 .
5. Установлено согласно результатам УФ- и видимой спектроскопии, что после выдержки при 70°C раствора AgNO_3 и ПАН в ДМФА в области $\lambda=407\div 428$ нм появляется полоса абсорбции, отвечающая за поверхностный плазмонный резонанс возникающих наночастиц Ag, которые стабилизированы с помощью образования комплексной химической связи с нитрильными группами ПАН, соответствующей полосе валентных колебаний $\nu=2160\text{ см}^{-1}$ на ИК спектре композита.

6. Впервые изучены кинетика и механизм образования при ИК-нагреве наночастиц Ag в ПАН, содержащем AgNO_3 . Установлено, что AgNO_3 образует комплекс $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$ при взаимодействии с полимером. Экспериментально обоснованно, что процессы нагрева композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ до 180°C характеризуются процессом деструкции комплекса $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$ с лимитирующей кинетической стадией ($E_a=94$ кДж/моль). При анализе кинетики и механизма гетерогенных процессов превращений при ИК-нагреве впервые определены технологические параметры синтеза нанокompозита Ag/ПАН (80°C ; $P=1$ Па; $V=5^\circ\text{C}/\text{мин}$, $t=60$ мин) с размером частиц около 20 нм.
7. Разработанный нанокompозит Ag/ПАН с $C_{\text{Ag}}=80$ масс.% использован для соединения силовых полупроводниковых приборов и модулей на их основе при 280°C и $P=1$ кг/мм².

ЛИТЕРАТУРА

1. Колпаков А. Новые технологии расширяют горизонты силовой электроники. Чась 1. // Компонеты и технологии. 2007. №4. С.116
2. Liu H., GeX., Ni Y.,Ye Q., and Zhang Z. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-silver nanocomposites by gamam irradiation// Radiation Physisc and Chemistry. 2001. V.61. P.89
3. Giersig M., Pastoriza –Santis I. and Lizmarzan L.Evidence of an aggregative mechnism during the formation of silver nanowires in NN-dimethylformamide // J. of materials Chemistry. 2004. V.14. P.607.
4. Khanna P., Singh N., Charan S., Subbarao V.Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method.// Materials Chemistry and Physics. 2005. V.93. P.117.
5. Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim YH., Kotaka T., Tateyama H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization // Polymer. 2000. N.41. P.3887.
6. Ramos J., Millan A., Palacio F. Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix // Polymer. 2000. N41. P 8461.
7. Zhu ZK., Yin J., Cao F., Shang XY., Lu QH . Photosensitive polyimide/silica hybrids // Adv. Mater. 2000. N.12. P.1033.
8. Hatchett DW, Josowicz M., Janata J., Baer DR. Acid-base and redox properties of polyaniline // Chem. Mater. 1999. №11. C.2989.
9. Chen TK, Tien YI, Wei KH. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites // Polymer. 2000. V.41. P.1343.
10. Mukherjee M., Datta A., Chakravorty D. Investigaion of silver-glass composites by position lifetime spectrocopy // Appl. Phy. Lett. 1996. V.64. P.1139.
11. Chang LT, Yen CC. Characterization of Heterogeneous Matrix Composites Using Scanning Acoustic Microscopy // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V.33. P.371.

12. Feng QL, Cui FZ, Kin TN, Kin JW. J. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* // *Mater .Sci. Lett.* 1999. V.18. P.339.
13. Fritzsche W, Porwol H, Wiegand A, Bornmann S, Kohler JM. In-situ formation of Ag-containing nanoparticles in thin polymer films// *Nanostruct Mater.* 1998. V.10. P.89.
14. Shiraishi Y, Toshima N. Oxidation of ethylene catalyzed by colloidal dispersions of poly (sodium acrylate)-protected silver nanoclusters// *Colloid. Surf. A.* 2000. V.169. P.39
15. Ghosh K, Maiti SN. Mechanical properties of silver-powder-filled polypropylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V.60. P.323.
16. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. М. Наука. 1997. 263 с.
17. Muller H., Opitz C., Skala L. Nanoparticle Formation by Laser Ablation // *J. Mol. Catal.* 1989. V.54. P.389.
18. Townsend P.D., Brooks R., Hole D.E., Wu Z., Turkler A., Can N., Suarez-Garcia A., Gonzalo S. Interdot interactions and band gap changes in CdSe nanocrystal arrays at elevated pressure // *J. Appl. Phys.* 2001. V.89. P.8127.
19. Lue J.-T. A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2001. V.62. P.1599.
20. Obraztsov A.N, Volkov A.P, Petrushenko Yu.V, Satanovskaya O.P. Application of Nano-carbon Cold Cathodes for Lighting Elements // *Nanotech.* 2003. V.2. P.234.
21. Gruen A. A convenient route to polyacrylonitrile to silver nanoparticle composite by simultaneous polymerization-reduction approach // *Polymer.* V.42. P. 8315–8318
22. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия. 2000. 648 с.

23. Chung D., Shui X. Metal filaments for electromagnetic interference shielding. // Patent WO9610901A1. 1996.
24. Jager E., Smela E., Inganas O. Microfabricating Conjugated Polymer Actuators. // Science. 2000. V.290. P.1540
25. Thayer A. Nanotech offers some there, there // C&EN. 2001. V.79. N48. P.21.
26. Li X., Quan X., Kutal Ch. Synthesis and photocatalytic properties of quantum confined titanium dioxide nanoparticle // Scripta Materialia. 2004.V.50. P.499.
27. Nyrup S.B., Poulsen M., Veje E. Electroluminescence from Porous Silicon Studied Experimentally // Journal of Porous Materials. 2000. V.7. P.267.
28. Hulteen J.C., Martin C.R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials // J. Mater. Chem. 1997. V.7. P.1075.
29. Park S.-J., Cho M.S. Graphitization of Carbon–Carbon Nanocomposites Produced in One Impregnation Step. // J. of Materials Science Letters. 1999. V.18. P.373.
30. Su X., Li S.F., O’Shea S.J. Au nanoparticle- and silver-enhancement reaction-amplified microgravimetric biosensor // Chem. Commun. 2001. P.755.
31. Zhou Y., Hao L.Y., Zhu Y.R., Hu Y., Chen Z.Y. A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Fabrication of Polyacrylamide–metal (M = Au, Pd) Nanocomposites at Room Temperature // J. of Nanoparticle Research. 2001. V.3. P.379.
32. Park C., Yoon J., Thomas E.L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns // Polymer. 2003. V.44. P.6725.
33. Chapman R., Mulvaney P. Electro-optical shifts in silver nanoparticle films // Chemical Physics Letters. 2001. V.349. P.358.
34. Talin A.A., Dean K.A., Jaskie J.E. Field emission displays a critical review // Solid-State Electronics. 2001. V.45. P.963.
35. Forster S., Konrad M. From self-organizing polymers to nano- and biomaterials // J. Mater. Chem. 2003. V.13. P.2671.

36. Richardson J.N., Aguilar Z., Kaval N., Andria S.E., Shtoyko T., Seliskar C.J., Heineman W.R. Optical and electrochemical evaluation of colloidal Au nanoparticle-ITO hybrid optically transparent electrodes and their application to attenuated total reflectance spectroelectrochemistry. // *Electrochimica Acta*. 2003. V.48. P.4291.
37. Grunes J., Zh J., Somorjai A. Catalysis and nanoscience // *Chem. Commun.*, 2003. P.2257
38. Fang Q., Liu Y., Yin P., Li X. Magnetic properties and formation of Sr ferrite nanoparticle and Zn, Ti/Ir substituted phases // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. V.234. P.366.
39. Sergeev G.B., Shabatina T.I. Low temperature surface chemistry and nanostructures // *Surface Science*. 2002. V.500. P.628.
40. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Korolev Yu.M., Shulga Yu.M., Efimov O.N. Influence of Fullerene on the Formation of Polyconjugated System in thin Polyacrylonitrile Film under IR-treatment. // *Mol. Mat.* 1998. V. 10. P.141.
41. T. P. Mohan, K. Kanny. Infrared heating assisted thermoforming of polypropylene clay nanocomposites. // *International Journal of Material Forming*. 2014. V10. P.59.
42. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Krinichnaya E.P., Efimov O.N., Moravsky A.P. Electrochemical Behavior of Polymer Compositions Containing Fullerene or Nanotubes. // *Molecular Materials*. 1998. V.11. P.107
43. Силиньш Э.А., Эйбус Я.А. Каталитическое воздействие ИК излучения на химические превращения. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т.ХI. Вып.3. С.555.
44. Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П. Структурные превращения композита на основе полиакрилонитрила и фуллерена C60 под воздействием ИК-излучения // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 5. С. 836.
45. Шукшенцева В.А. Вторичное серебро. М. Легкопромбытиздат. 1990. 63 с.

46. Теймурова Э.А., Ахмедов М.М., Меликова И.Г. Попутное извлечение серебра при комплексной переработке высокопиритистого свинцового концентрата // Техника кино и телевидения. 2008. №11. С. 24 - 28.
47. Фэн Оуян, Масааки Хаведа, Вэй Сунь, Йошиаки Киндайчи, Хидаки Хокамада. Роль поверхностных оксидов азота в активации пропена и восстановлении NO на Ag/Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 2008. Т.49. № 2. С. 249 - 257.
48. Воронова Г.А. Роль кислотно-основных свойств поверхности серебряных катализаторов в парциальном окислении этиленгликоля// Кинетика и катализ. 2003. Т.44. № 3. С 713 - 717.
49. Ламберов А.А. Изменение в процессе реакции и регенерации Pd - Ag/Al₂O₃ - катализатора селективного гидрирования ацетилена // Кинетика и катализ. 2007. Т.48. №1. С.143 - 149.
50. D.M. Liu, W.H. Tuan. Microstructure and thermal conduction properties of Al₂O₃ - Ag composites / // Acta mater. 1999. V.44. №2. P. 813 - 818.
51. Smith J.R. Stoichiometric interfaces of Al and Ag with Al₂O₃ / J.R. Smith, W. Zhang // Acta mater. 2000. V.48. P.4395 - 4403.
52. Zhao Wen-Bo. Photochemical synthesis of Au and Ag nanowires on a porous aluminium oxide template / Wen-Bo Zhao, Jun-Jie Zhu, Hong-Yuan Chen // J. Cryst. Growth. 2003. V.258. P.176-180.
53. И.Ф. Худяков, А.П.Дорошкевич, С.В. Карелов. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. М.: Металлургия. 1999. 528 с.
54. Stockel D. Entwicklungsrichtungen der Werkstoffe für Elektrische Kontakte / D. Stockel // Metall (W.Berlin). 1999. V. 37. № 1. P. 30-36.
55. Хольм Р. Электрические контакты. М. Иностран. лит. 2005. 462 с
56. Milenko Braunovic, Nikolai K. Myshkin, Valery V. Konchits Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology . CRC Press. 2006. 403 p
57. Jones F.L. The physics of electrical contacts. Oxford. 1997. 219 p.
58. Усов В.В. Металловедение электрических контактов. Л. Госэнергоиздат. 2003. 208 с.

59. Раховский Р.И. Разрывные контакты электрических аппаратов. Л. Энергия. 2006. 283 с.
60. Декабрун И.Е. Контакты аппаратов низкого напряжения / И.Е. Декабрун // Итоги науки и техники. Серия электромеханика и энергетика. Электрические машины и аппараты. М. ВИНТИ. 2003. С.126-212.
61. Таев И.С. Электрические контакты и дугогасительные устройства аппаратов низкого напряжения. М. Энергия. 2003. 423 с.
62. В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лазовская, С.А.Павлов. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. №4. С.45.
63. А.О. Литинский, Н.Г. Лебедев, И.В. Запороцкова. Модель ИВ-КЦК в MNDO-расчетах межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах” // Журнал физической химии, 1995. №1. С.215.
64. M.J.S. Dewar, W. Thiel. The MNDO method. Approximation and parameter. // J. Amer. Chem. Soc . 1977. V. 99. P.4899.
65. M.J.S. Dewar, W. Thiel. Ground states of molecules. // Theoret. Chim.Acta. 1977. V. 46. P.89.
66. R.Setnescu, S.Jipa, T.Setnescu, W.Kappel, S.Kobayashi, Z.Osawa. Structural Changes of Polyacrylonitrile Film by Catalytic Effects of Nickel Particles under Carbonization Process // Carbon. 1999. V.37. N1. P.232.
67. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела // Ленинград. ЛГУ. 1998. 280 с.
68. Почтеный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г. Эффект влажности на механические свойства нанокompозита. // Высокомолекул. соедин. А. 1997. Т.39. С.1199.
69. Morosoff N.C., Barr N.E., James W.J., Stephens R.B. 12-th Internat. Symp. On Plasma Chem. Aug. 21-25. 1995. Univ. Minnesota. 1995. V.1.147. p

70. Smith T.W., Wochick D. Colloidal iron dispersions prepared via the polymer-catalyzed decomposition of iron pentacarbonyl // J. Phys. Chem. 1990. V.84. P.1621.
71. Дыкман Л.А., Ляхов А.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю. Эффект полидисперсности на размер коллоидных частиц, определенных с помощью динамического светового рассеяния. // Коллоидный журнал. 1998. Т.60. С.757.
72. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев. Наукова думка. 1998. С.78.
73. Семчиков Ю.Д., Хватова Н.Л., Эльсон В.Г., Галлиулина Р.Ф. Эффекты глины в нанокompозите глина/полипропилен // Высокомолекул. соед. А. 1987. Т.29. С.503.
74. Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Yong Xiang Zheng, Han Min Zeng K Friedrich. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism // Polymer. 2001. P. 3301–3304
75. Л. В.Кожитов, Нгуен Хонг Виет, А. В. Костикова, И. В. Запороцкова, В.В.Козлов. Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила, полученного под действием ИК-нагрева. // Материалы электронной техники. 2013. №3. С.39-42.
76. Нгуен Хонг Виет, А.В.Костикова, В.В.Козлов, Нгуен Куанг Тхыон. Исследование влияния содержания атомов N и H в углеродном материале на стабильность химической структуры с помощью квантово-химического расчета MNDO. // Научные технологии. 2013. №10. С.44-48.
77. А.В.Костикова, Л.В. Кожитов, В.Г.Костишин, Н.Х.Виет, В.В.Козлов, А.П.Кузьменко. О синтезе нанокompозита FeNi₃/C на основе полиакрилонитрила FeCl₃·6H₂O и NiCl₂·6H₂O под действием ИК-нагрева // Инженерный вестник Дона. 2013. №3. С.297-300.
78. Н.Х.Виет, С.М.Зорин, В.В.Козлов, Н.К.Тхыон. Исследование процессов окисления полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. // Электромагнитные волны и электронные системы». 2014. №2. С.57-61.

79. L.V. Kozitov, N.Ch. V'et, V.V. Kozlov, S.G.Emelyanov. The structure and content peculiarities of carbon material obtained under the polyacrylonitrile infrared heating // Journal of Nano and Electronic Physics. 2013. Vol. 5 No 4. 040020-1-04020-3.
80. Н.Х.Виет, В.В.Козлов, С.М.Зорин. Исследования влияния содержания атомов кислорода на стабильность химической структуры полиакрилонитрила при ИК-нагреве. VI Международная научно-практическая конференция: "Отечественная наука в эпоху изменений". г.Екатеринбург, 6-7 февраля 2015 г. // Национальная ассоциация ученых. 2015. Ч.2. №1(6). С.137-141.
81. А.В.Костикова, Л.В.Кожитов, В.Г.Костишин, Н.Х.Виет, В.В.Козлов, А.П.Кузьменко. Свойства нанокompозита FeNi_3/C , синтезированного под действием ИК нагрева // Труды X-ой международной научной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". 5-7 июня 2013 г. Алматы: Казак Университет. 2013. Т1. С.297-303.
82. Н.Х.Виет, Л.В.Кожитов, В.В.Козлов. Влияние кислорода на структуру термообработанного полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. // Тезисы докладов. Международный симпозиум "Физика кристаллов 2013", посвященный 100-летию со дня рождения профессора М.П.Шаскольской. 28.10.-2.11.2013. Москва. М.: МИСиС. С.163.
83. Н.Х.Виет, Л.В.Кожитов, А.В.Костикова, В.В.Козлов. Свойства углеродного материала, полученного под действием ИК-нагрева полиакрилонитрила. // Тезисы докладов. Международный симпозиум "Физика кристаллов 2013", посвященный 100-летию со дня рождения профессора М.П.Шаскольской. 28.10.-2.11.2013. Москва. М.: МИСиС. С.164.
84. Н.Х.Виет, Л.В.Кожитов, В.В.Козлов. Структура термообработанного полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева в присутствии кислорода. // Сборник трудов Международной научно-практической конференции

«Физика и технология наноматериалов и структур». 20-22.11.2013. Курск: Юго-Западный государственный университет. С.253-257.

85. Н.Х.Виет, В.В.Козлов. Особенности свойств углеродного материала на основе термоработанного полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. / Материалы IX Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы”. 11-18.09.2013. Нальчик: Издательство “Принт Центр”. С149-151

86. Н.Х.Виет. Структурирование полиакрилонитрила под действием ИК нагрева. // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении". 3-5.06.2013. Москва: ИМЕТ РАН. С.232

87. V'et N.Ch, Zorin S.M., Kozlov V.V., KostishynV.G., Kozitov L.V. Polyacrylonitrile chemical structure transformations under infrared heating. / XII Международная научная конференция ”Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”. г. Усть-Каменогорск. 20– 23.05.2015 г. Часть 2. С.79-83

88. Л.В.Кожитов, А.В.Костикова, В.В.Козлов “Перспективные металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал, полученный при ИК-нагреве полимеров ” // Химия твердого тела. наноматериалы, нанотехнологии XI международная научная конференция. г. Ставрополь – Ставрополь. ФГБОУ ВПО СевКавГТУ. 2012. С.31-47.

89. В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лазовская, С.А.Павлов. “О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака” // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. №4. С.45.

90. Корн Г., Гранино А. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). определения, теоремы, формулы. Пер. с англ. М. Наука. 1993. С.831

91. Алоян А.Е. Динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. Курс лекций. М.ИВМ РАН. 2002. 201 с.

92. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М. Мир. 1972. 552 с.
93. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование. методы, алгоритмы, программы. М. Научный мир. 2002. 184 с.
94. Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лазовская. Е.В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке // Высокомолек. соедин. А. 2001. Т. 43. № 1. С.
95. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj.P. Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V.58. No 7. P.1161.
96. Surianarayanan M., Vijayaraghavan R, Raghavan K.V. Spectropic investigations of polyacrylonitrile. // J. Polym. Chem. 1998. N17. P.2503
97. Козлов В.В., Петров В.С., Лазовская Е.В., Павлов С.А. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака. / Тезисы докладов Всероссийской конференции “Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений. высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе”. Улан-Удэ. 2002. С.86.
98. T. Abdul kareem, A. Anu kaliani. Synthesis and thermal study of octahedral silver nano-plates in polyvinyl alcohol (PVA).// Arabian Journal of Chemistry. 2011. №4. P.325–331.
99. Кожитов Л. В., Крапухин В. В., Карпачева Г. П., Козлов В. В. Структура и физико-химические свойства органического полупроводника на основе полиакрилонитрила и его композита с наночастицами меди. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. №4. С.24.
100. Г.Е.Гельман, С.В.Ковалев, Л.В.Кожитов, Н.Х.Виет, Ю.Г.Сорокин, В.В.Козлов, А.В.Костикова, Б.Г.Киселев. Ag/полиакрилонитрил под

действием ИК-нагрева. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности №33-249-2013 ОИС от 3.06.2013.

101. Колпаков А. Новые технологии расширяют горизонты силовой электроники. Часть 1. // Компонеты и технологии. 2007. №4. С.116

102. Khanna P., singh N., Charan S., Subbarao V. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method.// Materials Chemistry and Physics/2005.V.93.P.117.