

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Hk, 71.30.+h, 81.07.Bc, 81.16.-c, 81.70.Pg, 82.35.Np

## Одержання та властивості нанорозмірного AgI

І. М. Мудрак, П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, Л. С. Дзюбенко,  
О. І. Оранська, В. В. Левандовський

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Синтезовано нанорозмірний йодид срібла з розміром агрегатів у 200–300 нм та характерним розміром первинних кристалітів у 30 нм, якому притаманне зменшене (на 47 К) по відношенню до мікрокристалічного AgI (розмір частинок — 4–6 мкм) значення температури фазового переходу діелектрик–суперіонік.

Nanosized silver iodide with average particles size of 200–300 nm and typical grain size of 30 nm is synthesized. Temperature of ‘dielectric–superionic’ phase transition in nanosized AgI is 47 K lower than that in microcrystalline silver iodide (with particle size of 4–6 μm).

Синтезирован поликристаллический наноразмерный иодид серебра с размером агрегатов в 200–300 нм и характерным размером кристаллитов в 30 нм, который обладает пониженной (на 47 К) температурой фазового перехода диелектрик–суперионик в сравнении с микрокристаллическим AgI (размер частиц — 4–6 мкм).

**Ключові слова:** ультрадисперсний йодид срібла, фазовий перехід діелектрик–суперіонік, наночастинки, поліелектроліт.

*(Отримано 29 листопада 2007 р.; після доопрацювання 1 жовтня 2009 р.)*

## 1. ВСТУП

Розвиток науки і техніки зумовлює потребу у створенні матеріалів з новими функціональними властивостями. Перспективним напрямком їх розроблення є використання речовин з фазовими переходами типу провідник–високотемпературний надпровідник [1–3], метал–напівпровідник [4–6], діелектрик–суперіонік [7] тощо. За-

стосування нанотехнологій відкриває можливість створення таких об'єктів з новими властивостями, відмінними від властивостей об'ємних матеріалів.

В останні роки зусилля багатьох науковців було спрямовано на пошук нових і вдосконалення вже існуючих метод одержання неорганічних речовин у нанорозмірному стані. Серед них одним із найбільш універсальних і перспективних метод формування монодисперсних фракцій із незначним відхиленням за розміром і формою частинок є метода осадження таких речовин із водного розчину за присутності полярного полімера (поліелектроліту). Автори [8–12] досліджували вплив полімерів на процес кристалізації різних матеріалів, зокрема речовин із сегнетоелектричними, магнетними та суперйонними властивостями. Було встановлено, що введення під час синтезу розчину поліелектроліту впливає на форму, розмір, розподіл за розміром та структуру частинок. Такі параметри як температура, рН розчину також істотно впливають на процес кристалізації і, отже, на властивості одержаних матеріалів.

Хоча і має місце певний прогрес у розумінні процесу зародкування і росту наночастинок за присутності поліелектроліту, все ще залишається нез'ясованим механізм взаємодії на межі поділу фаз полімер–дисперсний наповнювач. Саме тому існує потреба в подальших дослідженнях, котрі допоможуть детальніше описати і пояснити вказані процеси [10]. Це суттєво розширить можливості синтезу матеріалів із заданими властивостями.

Йодид срібла завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема, наявності стрибкоподібного фазового переходу у суперйонний стан та аномальній дилатометричній поведінці, є перспективним матеріалом для дослідження та практичного використання в нанорозмірному стані. Зменшення середнього розміру кристалів AgI та його вузький розподіл може призвести до зміни його питомих характеристик (параметрів фазового переходу та ін.), що суттєво розширить межі його застосування, наприклад, в електрохімічних пристроях.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Нанорозмірний AgI синтезовано осадженням із розчину  $\text{AgNO}_3$  і KI (марки ЧДА) за присутності полі(діалілдиметиламонію хлориду) (ПДАДМАХ, 20% водний розчин,  $M \sim 100,000\text{--}200,000$  г·моль<sup>-1</sup>). Для проведення синтезу були використані розчини:

20% водний розчин ПДАДМАХ — реагент 1;

розчин 0,033 моль KI в 150 мл етанолу — реагент 2;

розчин 0,1 моль  $\text{AgNO}_3$  в 50 мл в змішаному розчиннику етанолу і води (1:1) — реагент 3.

Після змішування реагентів 1 і 2 до одержаної суміші додавали реагент 3. Розчин перемішували протягом 1 години і залишали на

3–4 доби для осадження у захищеному від видимого світла місці. Одержаний осад промивали у дистильованій воді і висушували за температури 100°C до повної втрати вологи.

Зразки мікрокристалічного AgI (розмір частинок 4–6 мкм) одержували згідно з методикою [13].

Дослідження морфології наночастинок здійснювали за допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ; мікроскоп JEOL-JSM6490LV).

Дифрактограми досліджуваних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки за Бреґгом–Брентано у випроміненні  $\text{CuK}_\alpha$ -ліній аноди з нікелевим фільтром у відбитих променях.

Особливості поведінки ультрадисперсного AgI в області фазових перетворень вивчали за допомогою диференціальної термічної і гравіметричної аналіз (ДТГА). Термограми знімали за допомогою дериватографа Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) з швидкістю нагрівання і охолодження 5 К/хв.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено рентгенограми зразків мікрокристалічного (а) та синтезованого нами нанорозмірного (б) йодиду срібла. Ідентифікація дифракційних максимумів одержаних рентгенограм вказує на присутність в обох зразках гексагональної модифікації йодиду срібла.

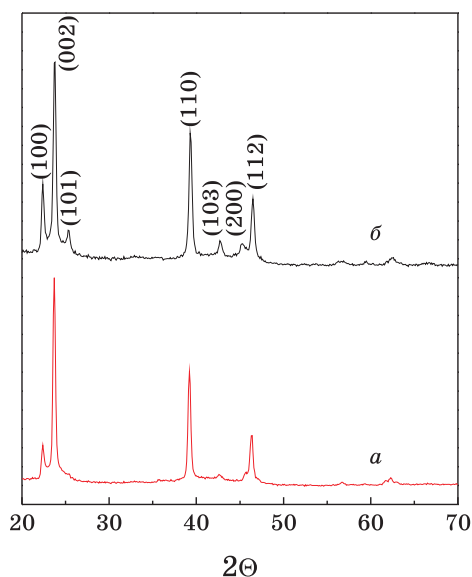
Відповідно до Шеррерової формули, розмір кристалітів визначався за шириною напівмаксимумів дифракційних піків:

$$L = 0,89\lambda / B \cos\theta,$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі Рентгенового випромінення;  $B$  — константа, визначена для конкретного дифракційного піка;  $\theta$  — дифракційний кут. Одержане значення розміру кристалітів для нанорозмірного йодиду срібла складає 30 нм.

Данні термогравіметричних досліджень зразків мікро- і нанорозмірного йодиду срібла наведено на рис. 2.

З рисунку видно, що на термограмі мікродисперсного йодиду срібла присутній ендотермічний пік з максимумом за температури 147°C, котрий відповідає  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазовому переходу типу діелектрик–суперіонік (рис. 2, а). Для нанорозмірного йодиду срібла на кривій ДТГА нагрівання (рис. 2, б) спостерігали зміщення піка на 5°C в область нижчих температур. Слід зазначити, що при нагріванні інтенсивність і форма піків для мікрокристалічного і нанорозмірного AgI залишались подібними. В процесі охолодження (рис. 2, б) спостерігався зсув піка до 100°C, котрий відповідає фазовому



**Рис. 1.** Рентгенограми зразків мікросталічного (*a*) і нанорозмірного (*б*) AgI.

переходу діелектрик–суперіонік. Окрім цього, за повторного нагрівання зразків одержали відтворюваність даних результатів (температури і ширини фазового переходу).

На СЕМ-зображенні ультрадисперсного йодиду срібла (рис. 3) можна спостерігати, що зразок складається із окремих частинок розміром 200–300 нм. Форма частинок нанорозмірного йодиду срібла близька до сферичної, що може свідчити про їх агрегаційне походження. Як відомо, мікродисперсний AgI характеризується розміром частинок 2–8 мкм, що мають форму подібну до прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін 1:1:3 [14].

Зміну розміру і форми частинок йодиду срібла в даному випадку можна пояснити специфічною поведінкою ПДАДМАХ у розчині, що пов'язана з особливостями просторової орієнтації йонних груп поліелектроліту. Завдяки наявності Кульонові взаємодії (відштовхування однойменно заряджених груп у макромолекулі і притягання протилежно заряджених йонів до макромолекулі поліелектроліту) поведінка розчинів лінійних поліелектролітів суттєво відрізняється від поведінки як нейонних полімерів, так і низькомолекулярних електролітів. А саме, завдяки силам електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими йонними групами макромолекула поліелектроліту прагне розгорнутися і набути більш асиметричної форми в порівнянні з формою статистичного клубка, характерної для «незаряджених ланцюгів» [15]. Саме тому поліелектролітам притаманна властивість специфічно зв'язувати

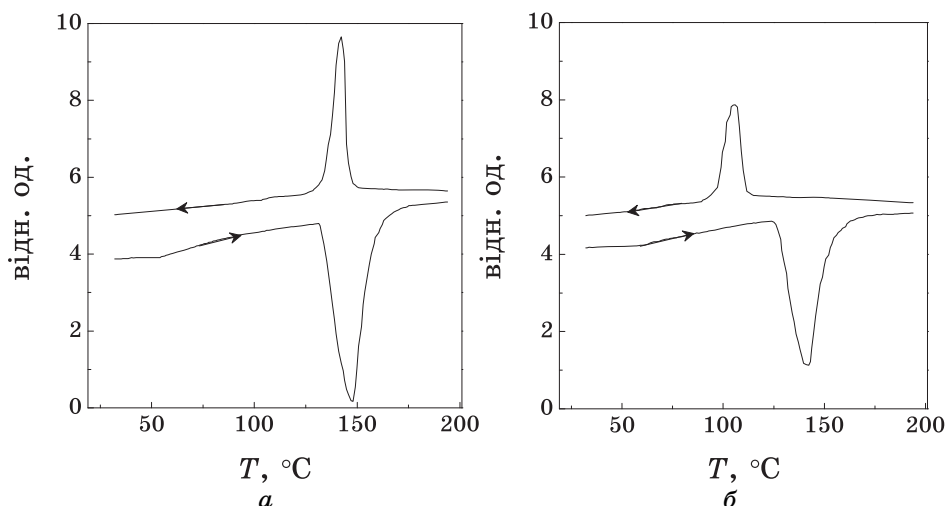


Рис. 2. Криві ДТА мікрокристалічного (а) і нанорозмірного (б) AgI.

йони протилежного знаку (утворення йонних пар між «зарядженими» групами поліелектроліту і протилежними за знаком йонами). Такі ефекти можуть бути пов'язані з особливостями будови йонних груп поліелектролітів і гідратних оболонок протилежних за знаком йонів. Відомо, що більшість поліелектролітів здатні створювати стійкі комплекси як із багатозарядними йонами, так і йонами перехідних металів [16].

Автори [17] пояснюють процеси зміни форми і розміру частинок на прикладі сульфату барію. Вони допускають, що молекулі поліелектроліту можуть зв'язуватись із протилежно зарядженими йонами кристалів і тим самим впливати на кінцеву морфологію частинок. В досліджуваному випадку, вірогідно, йони хлору ( $\text{Cl}^-$ ) ПДАДМАХ, взаємодіючи із частинками йодиду срібла, сповільнюють швидкість кристалізації і тим самим визначають форму і розмір частинок.

Прояв таких властивостей як зміна температури фазового переходу нанорозмірного AgI можна пояснити з точки зору моделю шару просторового заряду [18], що має місце для матеріалів із розвинутою поверхнею. Перехід йонів у кристалічній ґратниці з однієї позиції в іншу може відбуватись як за вакансійним, так і міжвузловим термічно активованим стрибковим механізми [19]. При цьому йон долає потенціальний бар'єр, зумовлений взаємодією з оточуючими йонами. Під час фазового переходу на межі між двома розпорядкованими частинками існує значна кількість зміщених із своїх позицій йонів по відношенню до загального їх числа і, відповідно, надлишкового вільного об'єму. Таким чином, границям частинок притаманні як висока щільність дефектів, так і рухливість

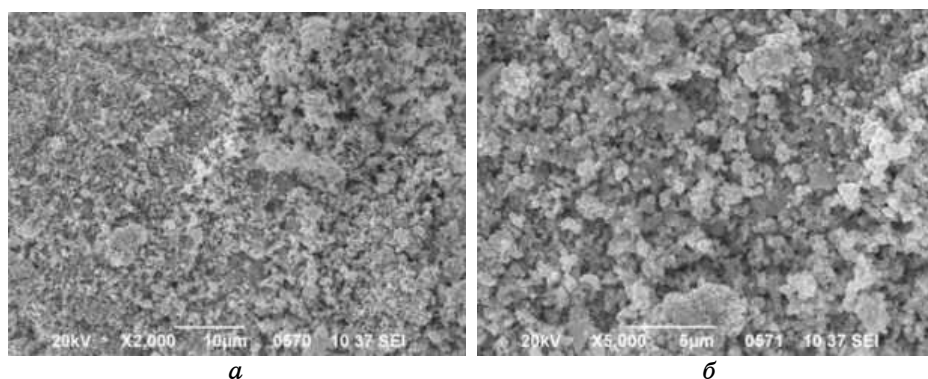


Рис. 3. СЕМ-зображення нанорозмірного AgI.

йонів, що забезпечує підвищену швидкість переміщення йонів.

У випадку нанорозмірного матеріалу частка площі міжфазних меж частинок суттєво зростає і збільшується відносний вміст поверхневих дефектів. Отже, енергія утворення наступних дефектів зменшується [20], що може якісно впливати на зміну температури фазового переходу (лявіноподібного утворення дефектів у всьому об'ємі матеріалу).

#### 4. ВИСНОВКИ

Методом осадження із розчину з використанням катіонного поліелектроліту ПДАДМАХ як агента покриття опрацьовано технологію та одержано ультрадисперсний AgI з розміром агрегатів 200–300 нм та характерним розміром первинних кристалітів 30 нм. Йодид срібла в нанорозмірному стані порівняно із мікрокристалічним характеризується зниженою (на 47 К) температурою фазового переходу діелектрик–суперіонік, що дозволяє значно розширити межі його функціонального застосування в електрохімічних пристроях нового покоління.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. П. А. Возний, Л. В. Галушко, П. П. Горбик и др., *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, 5, № 8: 1478 (1992).
2. П. А. Возний, Л. В. Галушко, П. П. Горбик и др., *ДАН Украины*, 11: 55 (1991).
3. N. V. Abramov, M. V. Bakuntseva, M. A. Vasil'ev et al., *Met. Phys. Adv. Techn.*, 16: 1433 (1998).
4. П. А. Возний, П. П. Горбик, В. В. Левандовский и др., *Функциональные материалы*, 2, № 1: 160 (1995).
5. П. О. Возний, П. П. Горбик, В. В. Дякин та ін., *УФЖ*, 40, № 6: 636 (1995).

6. П. А. Возный, П. П. Горбик, В. В. Дякин и др., *ДАН Украины*, **12**: 36 (1991).
7. М. В. Бакунцева, П. П. Горбик, О. В. Комащенко та ін., *ДАН України*, **12**: 78 (1991).
8. C. G. Goltner and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **9**: 431 (1997).
9. S. Bai, J. Shieh, and T. Tseng, *Mater. Chem. Phys.*, **41**: 104 (1995).
10. C. G. Goltner, B. Berton, E. Kramer, and M. Antonietti, *Chem. Comm.*, **21**: 2287 (1998).
11. H. Colfen and M. Antonietti, *Langmuir*, **14**: 582 (1998).
12. H. Colfen and Q. Limin, *J. Chem. Eur.*, **7**: 106 (2000).
13. Г. Брауер, *Руководство по неорганическому синтезу* (Москва: Наука: 1985).
14. М. В. Бакунцева, П. П. Горбик, В. В. Комащенко та ін., *ДАН України*, **12**: 78 (1998).
15. Ч. Тенфорд, *Физическая химия полимеров* (Москва: 1965).
16. *Polyelectrolytes and Their Applications* (Eds. A. Rembaum and E. Selegny) (Dordrecht–Boston: 1975).
17. P. V. Coveney, R. Davey, J. Griffin, H. Yan, J. D. Hamlin, S. Stackhouse, and A. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 11557 (2000).
18. J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, **23**: 171 (1995).
19. P. Knauth and H. L. Tuller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**: 1654 (2002).
20. Ю. Я. Гуревич, *Суперионные проводники* (Москва: Наука: 1992).