

PACS numbers: 61.30.Jf, 68.37.Lp, 73.20.Mf, 73.22.Lp, 78.15.+e, 78.67.Sc, 81.07.Pr

## **Оптические жидкокристаллические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами серебра**

Т. А. Мирная, Г. Г. Яремчук, Н. А. Леонова, В. Н. Асаула,  
С. В. Волков

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03142 Киев-142, Украина*

Представлены экспериментальные результаты по синтезу и оптическим свойствам нанокompозитов каприлата кадмия с наночастицами серебра. Наночастицы серебра получены путём восстановления нитрата серебра непосредственно в ионной жидкокристаллической матрице каприлата кадмия. Методами оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы серебра в жидкокристаллической матрице имеют сферическую форму со средним диаметром от 14 до 20 нм.

Представлено експериментальні результати з синтезу й оптичних властивостей нанокompозитів на основі каприлата кадмію з наночастинками срібла. Наночастинки срібла одержано шляхом віднови нітрату срібла безпосередньо в йонній рідкокристалічній матриці каприлата кадмію. За допомогою метод оптичної спектроскопії та просвітлювальної електронної мікроскопії встановлено, що наночастинки срібла в рідкокристалічній матриці мають сферичну форму із середнім діаметром від 14 до 20 нм.

Experimental data for synthesis and optical properties of nanocomposites based on the cadmium caprylate with silver nanoparticles are represented in a given article. Silver nanoparticles are obtained by the reduction of argentum nitrate within the ionic liquid-crystalline matrix of cadmium caprylate. As revealed by the optical spectroscopy and transmission electron microscopy techniques, silver nanoparticles within the liquid-crystalline matrix have a spherical shape with an average diameter of 14–20 nm.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, наночастицы, благородные металлы, оптические свойства, плазмонный резонанс.

*(Получено 19 ноября 2013 г.; после доработки — 10 декабря 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря набору уникальных физико-химических свойств, которыми обладают наночастицы благородных металлов, а также непрерывному совершенствованию инструментальных методов их изучения открывается все больше новых прикладных областей использования этих объектов [1–3].

В последнее время исследовательский интерес в области нанотехнологий сконцентрирован на разработке новых функциональных оптических композитов, содержащих наночастицы благородных металлов, в том числе серебра [3–6]. Под действием электромагнитного поля световой волны в наночастицах серебра возникает так называемый поверхностный плазмонный резонанс, который приводит к появлению разнообразных нелинейно-оптических эффектов, что перспективно для их использования в нанофотонике.

Для создания материалов с заданными оптическими характеристиками в последнее время активно используют разнообразные структурированные среды, например, золь–гель-плёнки [5], полимерные и жидкокристаллические матрицы [6]. Особый интерес представляют ионные жидкие кристаллы алканоатов металлов. Поскольку они не только позволяют синтезировать различные наночастицы заданного размера и формы, но и, вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стёкол, создавать новые оптические материалы [7].

В данной работе исследованы условия синтеза наночастиц серебра в ионной жидкокристаллической матрице каприлата кадмия  $(C_7H_{15}COO)_2Cd$ , а также изучены их размер и форма.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Мезогенные алканоаты металлов характеризуются бислоевой структурой, которая обусловлена комбинацией электростатического межйонного взаимодействия между катионами металла и карбоксильной группой и ван-дер-ваальсового взаимодействия между алкильными цепями алканоат-анионов. Они проявляют термотропный мезоформизм, т.е. формируют жидкие кристаллы при нагревании. Примером такого ионного мезогена является каприлат кадмия, который образует мезофазу (смектик А) при  $98^\circ C$  и способен к переохлаждению с образованием при комнатной температуре стекла, имеющего смектическую бислоистую структуру [8].

Наночастицы серебра были синтезированы в мезофазе каприлата кадмия  $Cd(C_7H_{15}COO)_2$  путём восстановления ионов серебра при температуре существования мезофазы ( $98–165^\circ C$ ) в течение 3 часов. Для синтеза использовали нитрат серебра (х.ч., Aldrich). Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона.

При охлаждении расплава получали мезоморфные стёкла каприлата кадмия с наночастицами серебра. Стёкла имели светлорусую окраску, интенсивность которой усиливалась с увеличением содержания серебра. Концентрацию ионов серебра варьировали от 0,1 до 8,0 мол.%. Полученные образцы исследовали методами электронной спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии.

Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 40 мкм. Морфологию частиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100CXII ( $U = 100$  кВ). Текстуру расплавов и застеклованных образцов исследовали с помощью политермической поляризационной микроскопии.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

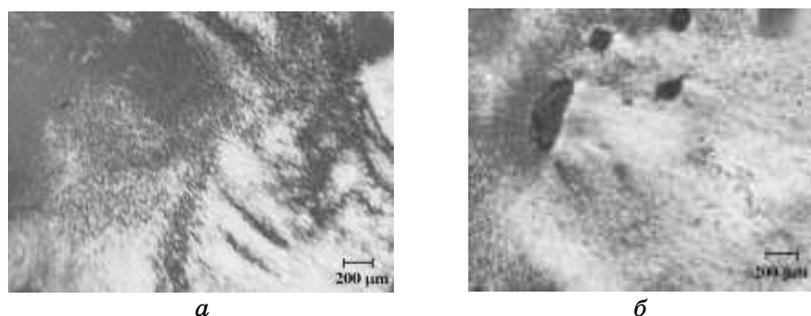
Наночастицы серебра обладают редким сочетанием ценных свойств: уникальными оптическими характеристиками, высоко развитой поверхностью, высокой ёмкостью двойного электрического слоя, а также нелинейно-оптическими свойствами [6].

Как известно, наночастицы металлов, в том числе серебра, характеризуются сильным оптическим поглощением света из-за резонансного отклика их свободных электронов на электромагнитное излучение. При возбуждении металлических наночастиц светом происходит индуцирование волны коллективной электронной осцилляции, ограниченной поверхностью наночастицы. Это явление известно как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) [9]. Положение максимума ЛППР зависит от размера наночастиц, гомогенности распределения наночастиц по размеру и локализации их в среде, а также от природы самой среды [6]. Так, для водного коллоидного раствора наночастиц серебра малого размера максимум полосы поглощения плазмонов располагается при  $\cong 380$  нм [9], тогда как в геле и стекле для наночастиц такого же размера полоса поглощения сдвигается в красную область — 390 и 410 нм соответственно [5]. Используя свойство чувствительности полосы ЛППР к изменению формы, размера и концентрации частиц, можно оценить размеры наночастиц серебра.

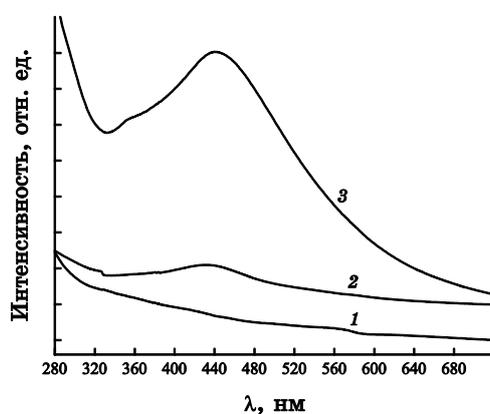
В работе изучено влияние температуры, времени синтеза и концентрации ионов серебра в матрице на процесс формирования наночастиц и их размеры.

Средой для синтеза наночастиц серебра был выбран расплав каприлата кадмия, который в диапазоне температур (98–165°C) формирует мезофазу и обладает восстановительными свойствами.

Наноконпозиты, представляющие собой застеклованную мезо-



**Рис. 1.** Текстуры, наблюдаемые с помощью поляризационного микроскопа, для чистой мезофазы  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  (а) и её смеси с наночастицами серебра (б) при  $150^\circ\text{C}$ .

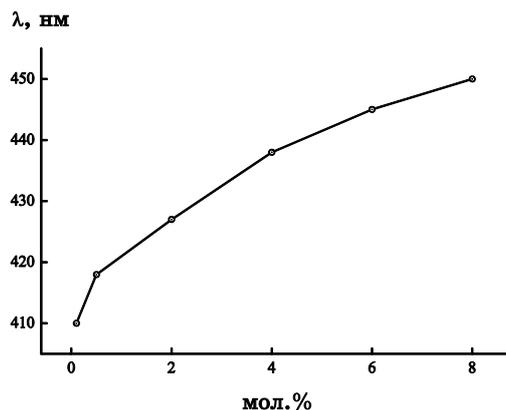


**Рис. 2.** Спектры поглощения мезоморфного стекловидного нанокompозита на основе  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  с наночастицами серебра в зависимости от времени синтеза при  $150^\circ\text{C}$ : 1 — 1 час, 2 — 2 часа, 3 — 3 часа.

фазу  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ , в которой стабилизированы наночастицы серебра, были изучены методом поляризационной микроскопии. Их текстура в поляризованном свете имела такой же вид, как и текстура мезофазы индивидуального  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ , т.е. типичный для смектика А вид: это веерная или фокально-коническая текстура (рис. 1).

Из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов и их небольшого размера наблюдаемая текстура, как для индивидуальной мезофазы  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ , так и для её смеси с Ag-нанокристаллами, была мелкозернистой.

В работе оптимизирован температурный режим выполнения синтеза. Было установлено, что температура расплава влияет на продолжительность процесса восстановления ионов серебра, а также на



**Рис. 3.** Зависимость положения максимума оптического поглощения мезоморфного стекловидного нанокompозита на основе  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  с наночастицами серебра от концентрации наночастиц серебра; время синтеза — 3 часа.

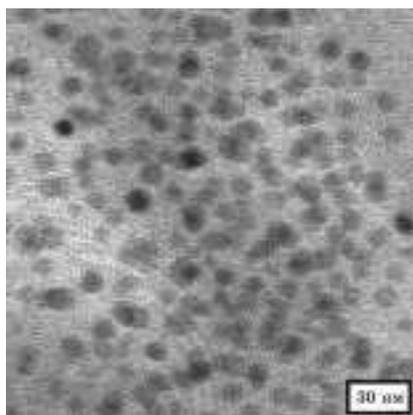
однородность их распределения по размеру.

Так, повышение температуры синтеза в среднем от  $120^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$  сокращает среднее время синтеза с 6 часов до 1 часа. При  $180^\circ\text{C}$  каприлат кадмия из жидкокристаллического расплава переходит в изотропное состояние, что приводит к образованию более крупных наночастиц ( $> 20$  нм). Жидкокристаллическое упорядочение среды для синтеза наночастиц серебра позволяет получить наночастицы серебра малого размера ( $< 20$  нм). В дальнейших исследованиях за рабочую температуру принимались  $150^\circ\text{C}$ .

На рисунке 2 приведена зависимость спектров оптического поглощения наночастиц серебра от времени синтеза при исходной концентрации ионов серебра 4 мол.% и рабочей температуре  $150^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, при образовании наночастиц серебра появляется полоса плазмонного резонанса в виде небольшого максимума при  $\lambda = 440$  нм (кривая 2), интенсивность которой возрастает с увеличением времени синтеза (кривая 3).

При этом визуально наблюдался переход из прозрачного бесцветного расплава (кривая 1) после первого часа синтеза в расплав с жёлтой (кривая 2) и светло-коричневой (кривая 3) окраской после двух и трёх часов синтеза соответственно.

В работе изучено влияние исходной концентрации ионов серебра на оптические свойства стекловидного композита каприлата кадмия с наночастицами серебра. Было установлено, что повышение исходной концентрации ионов серебра от 0,1 до 8 мол.% в реакционной смеси практически не влияет на продолжительность синтеза, но влияет на положение максимума поглощения ЛППР (рис. 3). Варьирование концентрации ионов серебра приводит к увеличению



**Рис. 4.** ПЭМ-микрофотография мезоморфного нанокompозита с наночастицами серебра; концентрация наночастиц серебра — 4 мол.%; время синтеза — 3 часа.

среднего размера наночастиц, о чём свидетельствует красный сдвиг положения максимума полосы плазмонного резонанса от 410 до 450 нм. При этом полуширина спектров оптического поглощения увеличивается. По-видимому, увеличение количества наночастиц серебра в матрице приводит к большей вероятности столкновения зародышевых наночастиц серебра с другими наночастицами или с «незадействованными» ионами серебра. И из-за большой энергии развитых поверхностей происходит укрупнение наночастиц. Из-за увеличения частоты вероятностных столкновений происходит повышение неоднородности в размерах. Но всё же, благодаря смектическому жидкокристаллическому упорядочению каприлатной матрицы, не происходит резкого увеличения в размерах.

Известно [5, 6], что сдвиг положения максимума полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра свидетельствует об изменении их среднего размера. Так, сдвиг положения максимума полосы плазмонного резонанса от 410 нм до 450 нм свидетельствует об изменении размера наночастиц от  $\cong 14$  нм до  $\cong 20$  нм.

Методом электронной просвечивающей микроскопии выполнена оценка размера наночастиц серебра в нанокompозитах на основе каприлата кадмия с 4 мол.% наночастиц серебра. Как видно из микрофотографии (рис. 4), наночастицы серебра равномерно распределены по матрице и имеют сферическую форму со средним диаметром 14 нм.

#### 4. ВЫВОДЫ

Синтезированы наночастицы серебра в жидкокристаллическом

расплаве каприлата кадмия (98–165°C). Показано, что варьирование концентрации ионов серебра приводит к увеличению среднего размера наночастиц серебра от  $\cong 14$  нм до  $\cong 20$  нм. Установлено, что наночастицы серебра равномерно распределены по матрице и имеют сферическую форму.

Таким образом, жидкокристаллическая фаза каприлата кадмия, являющаяся наноструктурированной матрицей, позволяет создавать новые нанокompозитные материалы с ценными оптическими свойствами.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Toshima, *New Chem.*, **22**: 1179 (1998).
2. Anh-Tuan Le, P. T. Huy, Tran Quang Huy, Phung Dac Cam, A. A. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин, Ю. А. Крутиков, *Российские нанотехнологии*, **5**, № 7–8: 125 (2010).
3. К. К. Белоглазкина, *Успехи химии*, **81**, № 1: 65 (2012).
4. J. A. Dionne, *MRS Bulletin*, **37**, No. 8: 717 (2012).
5. M. G. Ventura, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**: 1342 (2011).
6. Ю. А. Крутыков, *Успехи химии*, **77**, № 3: 242 (2008).
7. Т. А. Мирная, *Physics and Chemistry of Solid State*, **13**, No. 1: 131 (2012).
8. В. Н. Асаула, *Укр. хим. журн.*, **77**, № 1: 24 (2011).
9. P. K. Jain, *Chem. Phys. Lett.*, **487**: 153 (2010).

## REFERENCES

1. N. Toshima, *New Chem.*, **22**: 1179 (1998).
2. Anh-Tuan Le, P. T. Huy, Tran Quang Huy, Phung Dac Cam, A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, G. V. Lisichkin, and Yu. A. Krutikov, *Rossiiskie Nanotekhnologii*, **5**, Nos. 7–8: 125 (2010) (in Russian).
3. K. K. Beloglazkina, *Uspekhi Khimii*, **81**, No. 1: 65 (2012) (in Russian).
4. J. A. Dionne, *MRS Bulletin*, **37**, No. 8: 717 (2012).
5. M. G. Ventura, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**: 1342 (2011).
6. Yu. A. Krutyakov, *Uspekhi Khimii*, **77**, No. 3: 242 (2008) (in Russian).
7. T. A. Mirnaya, *Physics and Chemistry of Solid State*, **13**, No. 1: 131 (2012).
8. V. N. Asaula, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **77**, No. 1: 24 (2011) (in Russian).
9. P. K. Jain, *Chem. Phys. Lett.*, **487**: 153 (2010).