

Исследование механических свойств и структуры композита серебро – полиэтилентерефталат

Д. В. Панов

Методом матричного синтеза получены образцы композита “серебро – полимер”. В качестве матрицы использовали трековые мембраны из полиэтилентерефталата с порами разного диаметра при различной концентрации. Заполнение пор матрицы проводили методом электрохимического осаждения. Исследованы структура и механические свойства данного композита, представляющего собой полимерную пористую матрицу с нано- и микропроводами серебра, осажденного в поры. Экспериментально определены механические свойства образцов (получены диаграммы напряжение – деформация при растяжении образцов). Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлены длина и концентрация нано- и микропроводов, заполняющих поры матрицы ПЭТФ. Длина нано- и микропроводов неодинакова в одном и том же образце, при этом наблюдали частое взаимное пересечение проводов. Вероятность пересечения и количество пересекающихся нано- и микропроводов были рассчитаны по ранее разработанной методике, основанной на методе одиночной связи. Показано, что на механические свойства металл-полимерного композита существенное влияние оказывают количество пересечений проводов и, при одинаковой концентрации проводов, — их диаметр.

Ключевые слова: матричный синтез, трековые мембраны, электрохимическое осаждение, нано- и микропровода, механические свойства.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-6-17-23

Введение

В настоящее время активно развивается гибкая электроника, не ослабевает спрос на сенсоры и различные активные элементы. Уменьшение размера элементов делает востребованным и актуальным использование нано- и микроструктур, изучение их структурных особенностей и свойств [1 – 3]. Кроме того, данные структуры обладают рядом уникальных и перспективных свойств, значительно отличающих их от объемных материалов [4].

Развитие данного направления дало импульс созданию композитов на основе одномерных наноструктур с особыми уникальными свойствами. К таким структурам относятся нанопроволоки, в том числе их массивы [5, 6]. Один из распространенных способов их получения — метод матричного синтеза, суть которого состоит в заполнении требуемым веществом сквозных пор правильной формы в специально изготовленной пористой матрице [7, 8]. В качестве матрицы обычно используют раз-

личные пористые структуры, такие как пористый оксид алюминия, полимерные трековые мембраны и др. [9 – 12].

В данной работе использованы трековые мембраны, изготовленные из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), отличающиеся строгой геометрией имеющихся в них пор и их хаотичным расположением. Трековые мембраны создаются при облучении полимерной матрицы тяжелыми высокоэнергетическими ионами. При этом, из-за условий облучения невозможно получить строго перпендикулярные к поверхности сквозные поры, поэтому неизбежно возникает их взаимное пересечение. Полимерные трековые мембраны отличаются гибкостью и возможностью контролировать форму пор. В трековых мембранах можно независимо варьировать концентрацию пор и их диаметр в широких пределах [13].

Преимущества композита “серебро – полимер” состоит в том, что может быть использован в различных агрессивных средах благодаря химической

инертности серебра и ПЭТФ, кроме того нано- и микропроводами из этого композита могут применяться в качестве элементов гибкой электроники, составляющих частей фотоэлектропреобразователей, гибких нагревателей и т.д.

Цель работы — исследование структуры и механических свойств образцов композита из полимерной матрицы (ПЭТФ) с осажденными в поры матрицы нано- и микропроводами серебра.

Методика эксперимента

Получение наноструктур методом матричного синтеза можно разбить на несколько этапов (рис. 1*a – 1d*): выбор подходящей матрицы, создание электропроводящего слоя, электрохимическое заполнение пор матрицы необходимым материалом.

На рис. 1 показаны этапы подготовки композитного образца на основе пористого ПЭТФ с осажденными в поры матрицы нано- и микропроводами серебра.

На первом этапе (рис. 1*a*) в качестве матрицы было выбрано 3 вида пористых пленок из ПЭТФ толщиной 12 мкм, с диаметрами пор 100, 400, 600 нм и концентрацией пор $1,2 \cdot 10^9$, $6,3 \cdot 10^7$ и $3,9 \cdot 10^7$ см⁻² соответственно (производство ОИЯИ, Дубна, концентрация пор задана производителем).

На следующем этапе проводили процесс создания электропроводящего слоя на поверхности матрицы. Методом термического напыления на приборе ВУП-4 на поверхность матрицы наносили тонкий слой меди (рис. 1*b*). Толщина напыленного на образец слоя рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{m}{4\pi R^2 \rho}, \quad (1)$$

где m — масса напыляемого материала; R — расстояние от спирали нагрева до образца; ρ — плотность напыляемого материала.

Расстояние от спирали нагрева до образца равно 6 см, а масса навески — 400 мг. В итоге расчетная толщина напыляемого слоя составляла ~ 100 нм.

Далее проводили наращивание полученного тонкого слоя нанесением дополнительного толстого слоя меди поверх предыдущего (рис. 1*c*). Этот слой был необходим для улучшения электропроводности. Наращивание осуществляли осаждением меди в гальванической ванне с использованием электролита следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200 г/л; H_2SO_4 — 16 г/л. Для проведения гальваностатического осаждения применяли потенциостат-гальваностат Р-2Х (Ellins). Осаждение проводили при потенциале 0,6 В. Массе получаемого слоя рассчитывали по закону Фарадея:

$$m = \frac{q}{F} \cdot \frac{M}{z} = \frac{\bar{I} \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{z}, \quad (2)$$

где q — полный электрический заряд, прошедший через вещество; F — постоянная Фарадея; M — молярная масса вещества; z — валентность; \bar{I} — средняя сила тока; t — время.

Зная массу, можно рассчитать толщину гальванически осаждённого контактного слоя:

$$H = \frac{m}{\rho \cdot S}, \quad (3)$$

где S — площадь образца; ρ — плотность меди.

Расчетная толщина слоя составила около 5 мкм.

Далее проводили электрохимическое осаждение серебра в поры выбранных матриц (рис. 1*d*). При этом использовали электролит следующего состава: AgNO_3 — 30 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 50 г/л; K_2CO_3 — 40 г/л; KSCN — 100 г/л. Осаждение осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале 0,9 В до полного заполнения пор металлом. Площадь поверхности матрицы составляла 12 см². Использовали анод из серебра.

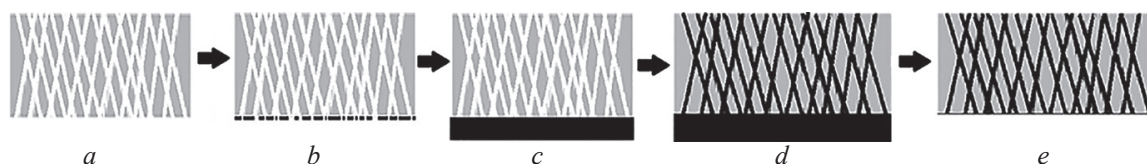


Рис. 1. Этапы подготовки композитного образца: *a* — выбор пористой матрицы; *b* — создание электропроводящего слоя; *c* — укрепление электропроводящего слоя; *d* — электрохимическое осаждение серебра в поры; *e* — селективное удаление электропроводящего слоя.

Fig. 1. Stages of preparation of a composite sample: *a* — selection of a porous matrix; *b* — creation of an electrically conductive layer; *c* — strengthening of the electrically conductive layer; *d* — electrochemical deposition of silver into pores; *e* — selective removal of the electrically conductive layer.

На последнем этапе для получения металл-полимерного композита проводили селективное удаление медного контактного слоя с помощью раствора H_2O_2 с добавлением $C_6H_8O_7$ — 300 г/л; $NaCl$ — 50 г/л (рис. 1d).

В ходе работы было выполнено электронно-микроскопическое исследование полученных образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа JCM-6000 Plus (JEOL) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Состав проволок определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Механические свойства образцов определяли экспериментально в режиме одноосного растяжения (со скоростью 2 мм/мин) на универсальной испытательной машине Autograph AGS – 5kN фирмы “Shimadzu” с программным обеспечением, позволяющим их автоматически рассчитывать. Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 5×18 мм и вырубались с помощью ручного вырубного прессы REY RAN. Направление растяжения было выбрано параллельно проекции оси цилиндрической поры на поверхность пленки.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Были получены металл-полимерные композиты со следующими параметрами: диаметры пор 100, 400 и 600 нм при концентрациях пор $1,2 \cdot 10^9$, $6,3 \cdot 10^7$ и $3,9 \cdot 10^7$ $см^{-2}$ соответственно. Толщина полимерной пленки составляла 12 мкм. Нано- и микропровода выращивали до полного заполнения пор. Полученные композиты были исследованы

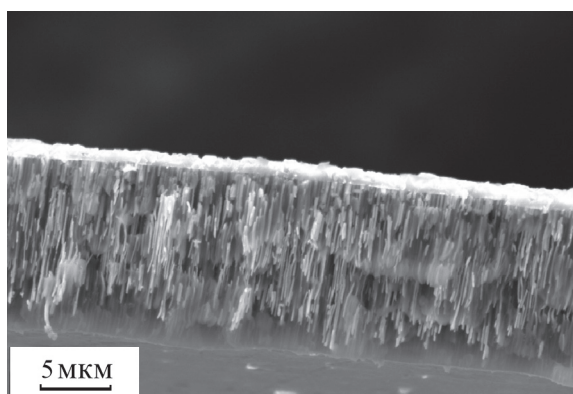


Рис. 2. РЭМ изображение поперечного сечения композита на основе ПЭТФ с нанопроволоками из серебра с диаметром 100 нм.

Fig. 2. SEM image of a cross section of a PET-based composite with silver nanowires with a diameter of 100 nm.

методами РЭМ и ЭДРС. полученного композита представлено на рис. 2.

На рис. 2 представлено РЭМ изображение поперечного сечения матрицы с нанопроволоками серебра. Видно, что серебряные нанопроволоки расположены не строго перпендикулярно к поверхности матрицы. При этом длина нано- и микропроводов, заполняющих поры матрицы ПЭТФ неодинакова в одном и том же образце, и наблюдается частое взаимное пересечение проволок. В ходе электронно-микроскопического исследования была использована ЭДРС. На рис. 3 представлен энергодисперсионный спектр композита.

На основании результатов ЭДРС (рис. 3) можно сделать вывод, что основными химическими элементами композита являются углерод, кисло-

Таблица 1

Химический состав и содержание элементов в композите серебро-ПЭТФ

Table 1

Chemical composition and content of elements in the silver-PET composite

Химический элемент	Содержание	
	масс. %	ат. %
C	45,66	68,32
O	21,94	24,64
Mg	0,07	0,05
Al	0,3	0,2
Cl	3,44	1,74
Cu	2,38	0,67
Ag	26,21	4,37
I	0	0

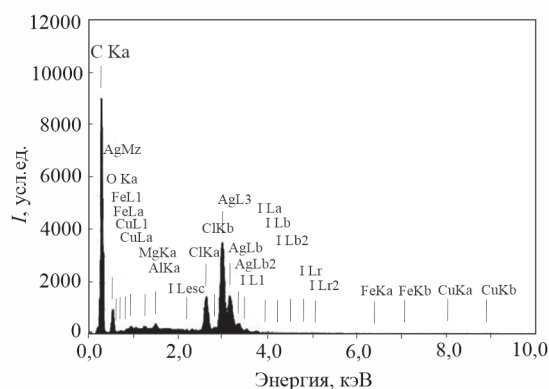


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр композита с нанопроволоками диаметром 100 нм.

Fig. 3. Energy-dispersive spectrum of a composite with nanowires 100 nm in diameter.

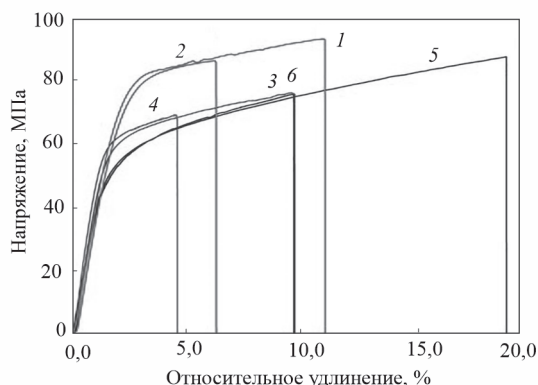


Рис. 4. Диаграммы “напряжение – деформация” образцов композита серебро-ПЭТФ с различным диаметром пор: 1, 2 — образцы с диаметром пор 100 нм; 3, 4 — 400 нм; 5, 6 — 600 нм; образцы 1, 3, 5 вырезаны из центральной области поверхности матрицы, а образцы 2, 4, 6 — с края матрицы.

Fig. 4. Stress-strain diagrams of silver-PET composite samples with different pore diameters: 1, 2 — samples with a pore diameter of 100 nm; 3, 4 — 400 nm; 5, 6 — 600 nm; samples 1, 3, 5 were cut from the central region of the matrix surface, and samples 2, 4, 6 were cut from the edge of the matrix.

род и серебро (углерод и кислород входят в состав ПЭТФ, при этом пики водорода не определяются). Точный химический состав композита представлен в табл. 1.

Далее были проведены испытания на растяжение подготовленных образцов композитов. Вид диаграммы “напряжение – деформация” образцов при испытаниях на растяжение представлен на рис. 4.

Проведены исследования образцов композитов с диаметрами пор 100 нм (1, 2), 400 нм (3, 4) и 600 нм (5, 6) и соответствующими концентрациями ($1,2 \cdot 10^9$, $6,3 \cdot 10^7$ и $3,9 \cdot 10^7$ см⁻²). Образцы 1, 3, 5

были вырезаны из центральной области матрицы, образцы 2, 4, 6 — с края матрицы. Механические свойства исследованных образцов представлены в табл. 2.

Различие в механических свойствах (прежде всего, в пластичности) образцов 1 и 2 с одинаковыми диаметрами нанопроволок, но вырезанных из разных областей композита (центральной и периферийной) обусловлено особенностями осаждения и, как следствие, различиями в их геометрических параметрах. Дело в том, что разница в показателях для разных областей массива (центральной и периферийной) нано- и микропроволок (металл-полимерного композита) связана с различием концентраций ионов в этих областях, вблизи поверхности матрицы. Из-за естественной конвекции электролита, а также краевого эффекта гальванической ячейки, концентрация ионов осаждаемого серебра выше по краям осаждаемой области, чем в центральной области, то есть имеет место так называемый “градиент роста” при электрохимическом осаждении материала [14, 15]. Из-за повышенных значений концентрации ионов и плотности ионного тока скорость роста нанопроволок на периферийной части композита — также более высокая; что приводит к возникновению дополнительных механических напряжений в структуре периферийных проволок и, как следствие, — к меньшей пластичности периферийной области композита по сравнению с центральной.

Заметим, что заполнение пор проводилось до появления так называемых “переростов” (областей, где осаждаемый металл вышел за пределы матрицы), которые являются нежелательными (рис. 5).

Аналогичная ситуация наблюдается соответственно при сравнении образцов 3 и 4, а также 5 и 6.

При сравнении композитов с разными диаметрами, но примерно равной концентрацией пор

Таблица 2

Механические свойства образцов композита серебро-ПЭТФ

Table 2

Mechanical properties of silver-PET composite samples

Номер образца	Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности, σ_B , МПа	Относительное удлинение, %
1	70,03	95,34	11,39
2	69,96	88,22	6,47
3	52,64	77,98	9,96
4	52,60	70,83	4,66
5	41,33	89,57	19,73
6	41,24	65,32	4,71

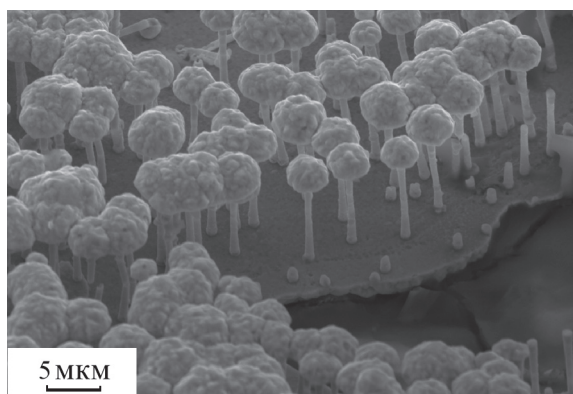


Рис. 5. РЭМ изображения нанопроволок с “переростами”.

Fig. 5. SEM image of nanowires with “overgrowths”.

необходимо учитывать наличие цепей, пересекающихся нано- и микропроволок. Дело в том, что при заполнении наклоненных к поверхности матрицы пор могут образовываться массивы взаимных пересечений пор (рис. 2). Данные массивы образуют сеть взаимно пересекающихся нано- и микропроволок в композите, которая может стать упрочняющим фактором. Подобные результаты были получены в работе [16].

В работе был выполнен расчет вероятности взаимного пересечения нано- и микропроволок с использованием методики, предложенной ранее в статьях [16, 17].

В исследованном металл-полимерном композите, была рассчитана, согласно [16], вероятность взаимного пересечения проволок в образцах для центральной области поверхности композита:

$$P_{cros.i} = \frac{V_{30}}{V_m} \cdot i! \times \left(1,8 \cdot \frac{V_{-30}}{V_m} \cdot \frac{V_{ind}}{V_{nanowires} - V_{ind}} \cdot \frac{\sqrt{l^2 - H_f^2}}{\bar{r}H} \right)^{i-1}, \quad (4)$$

где $P_{cros.i}$ — вероятность взаимного пересечения проволок, выращенных в трековой мембране; V_{30} , V_{-30} — объемы, занимаемые порами с углом наклона относительно плоскости поверхности от $0 - 30^\circ$ и $-30 - 0^\circ$ соответственно; V_m — объем матрицы; $V_{nanowires} = 2\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 H_f$ — объем одной проволоки; l — средняя длина проволок; H_f — длина проволоки; $\bar{r}H$ — минимальное расстояние между порами в горизонтальной проекции, связанное с особенностями используемых трековых мембран, имеющих наклон в одном из направлений не более $\pm 0,5^\circ$; данное определение $\bar{r}H$ взято из работы [16], в которой для расчетов использована формула (4).

Количество взаимных пересечений пор в матрице:

$$N_{cros.i} = P_{cros.i} \cdot N, \quad (5)$$

где N — концентрация пор, $см^{-2}$.

Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Образцы 1, 2, 3 отличаются различными значениями диаметра нано- и микропроволок и концентраций пор.

Следует отметить, что в расчетах использовалось условие учета пересечений нано- и микропроволок: учитывали только те из проволок, для которых акт взаимопересечения с другими проволоками осуществлялся в объеме V_{10} , не меньшем, чем 10 % от ее полного объема.

Объем проволоки V_{ind} в V_{10} определяли по формуле:

$$V_{ind} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 d, \quad (6)$$

где d — диаметр поры.

Существенное различие расчетного количества взаимных пересечений исследуемых проволок, имеющих диаметры 100, 400 и 600 нм в соответствующих образцах, связано со значительной разницей концентраций пор в используемых трековых мембранах.

Таблица 3

Расчетное количество пересечений пор в матрицах

Table 3

Estimated number of intersections of pores in matrices			
Свойства	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Диаметр нано- и микропроволок, d , нм	100	400	600
Концентрация пор, N , $см^{-2}$	$1,2 \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$
Расчетное количество пересечений пор, $N_{cros.i}$, ед.	$3,15 \cdot 10^5$	$3,44 \cdot 10^4$	$4,81 \cdot 10^4$

Таким образом, основываясь на полученных в работе данных по испытаниям механических свойств металл-полимерного композита, можно сделать вывод, что взаимопересечение проволок действительно является упрочняющим фактором в исследованных нанокompозитах. Отметим, что для корректного сравнения проволок с различными диаметрами использовали образцы, вырезанные из центральной области поверхности композита.

Из данных табл. 3 можно видеть, что наибольшее количество пересечений исследуемых проволок наблюдается в композите с диаметром проволок 100 нм и их наибольшей концентрацией, при этом согласно табл. 2 они имеют наибольшее значение предела прочности.

При сравнении образцов 3 и 5 с диаметрами проволок 400 и 600 нм соответственно, имеющих концентрацию пор и число взаимных пересечений одного порядка, обращает на себя внимание различие в два раза в значении относительного удлинения образцов, то есть образцы с большим диаметром проволок являются значительно более пластичными. Такое различие в пластичности образцов, вероятно, связано с большим количеством серебра в образце композита 5 по сравнению с образцом 3.

Выводы

Исследованы структура и механические свойства на растяжение композита серебро-полимер.

Установлено, что длина нано- и микропровонок, заполняющих поры матрицы ПЭТФ неодинакова в одном и том же образце, при этом наблюдалось частое взаимное пересечение проволок.

Рассчитаны вероятности пересечений нано- и микропровонок. Показано, что на механические свойства металл-полимерного композита оказывают существенное влияние количество пересечений проволок и, при одинаковой концентрации проволок, — их диаметр.

Полученные результаты могут быть использованы при создании металл-полимерных композитов с заданными механическими свойствами.

Работа частично выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Растровую электронную микроскопию проводили на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Литература/References

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Под ред. Ю.Д. Третьякова. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010, 456 с.
- Eliseev A.A., Lukashin A.V. ed. Tretyakov Yu.D. Funkzionalnye materialy [Functional nanomaterials]. Moscow, Fizmatlit, 2010, 456 p.
2. Анищик В.М. Под ред. В.Борисенко, И. Толочко. Наноматериалы и нанотехнологии, Минск: Изд. БГУ, 2008, 375 с.
- Anishik V.M. Ed. Borisenko V., Tolochko I. Nanomateriali i nanotehnologii [Nanomaterials and nanotechnology]. Minsk, Publ. BSU, 2008, 375 p.
3. Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б. Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017, 230 с.
- Borisenko V.E., Danilyuk A.L., Migas D.B. Spintronica [Spintronics]. Moscow, Knowledge laboratory, 2017, 230 p.
4. Martin C.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach, Science, 1994, v. 23, no. 266, pp. 1961 – 1966.
5. Lupu N. Electrodeposited nanowires and their applications. InTech, Croatia 2010, 228 p.
6. Pena D.J., Mbindyo J.K.N. Template growth of photoconductive Metal-CdSe-Metal nanowires. J. Phys. Chem, 2002, v.106, pp. 7458 – 7462.
7. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. Nanotechnology, 2012, v. 23, art. 335601.
8. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. Science, 1995, v. 268, no. 5216, pp. 1466 – 1468.
9. Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J., Vazquez M., Araujo J.P. Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: enhancing the deposition rate. Electrochim. Acta, 2012, v. 72, pp. 215 – 221.
10. Давыдов А.А., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (обзор), Электрохимия, 2016, т. 52, № 9, с. 905 – 933.
- Davydov A.D., Volgin V.M. Templatnoe elektroosazdenie metallov [Template electrodeposition of metals. Review]. Russian Journal of Electrochemistry, 2016, v. 52, no. 9, pp. 806 – 831.
11. Vazquez M. Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications. Woodhead Publ., 2015, 847 p.
12. Daniele Pullini. Influence of deposition potential on structure of ZnO nanowires synthesized in track-etched membranes. Journal of The Electrochemical Society, 2012, v. 159, no. 4, pp. 45 – 52.
13. Mitrofanov A.V., Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Orelovitch O.L. Diffraction filters based on polyimide and poly(ethylene naphthalate) track membranes. Technical Physics, 2006, v. 76, no. 9, pp. 121 – 127.
14. Volgin V.M., Davydov A.D. Natural-convective instability of electrochemical systems: a review. Russ. J. Electrochem, 2006, v. 42, pp. 567 – 608.

15. Kalinin I.A., Davydov A.D., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Sobolev A., Shatalov M., Zinigrad M., Bograchev D. Influence of natural convection on the electrodeposition of copper nanowires in anodic aluminium oxide templates. *Electrochimica Acta*, 2023, v. 441, art. 141766.
16. Doludenko I.M., Volchkov I.S., Turenko B.A., Koshelev I.O., Podkur P.L., Zagorskiy D.L., Kanevskii V.M. Electrical properties arrays of intersecting of nanowires obtained in the pores of track membranes. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, v. 287, art. 126285.
17. Clark P.J., Evans F.C. Distance to nearest neighbor as a measure of spatial relationships in populations. *Ecology*, 1954, v. 35, pp. 445 – 453.

*Статья поступила в редакцию — 12.01.2023 г.
после доработки — 30.01.2023 г.
принята к публикации — 31.01.2023 г.*

Панов Дмитрий Вячеславович — Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики” (101000, Москва, Мясницкая, 20), аспирант; ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (119333, Москва, Ленинский проспект, 59), младший научный сотрудник, специализируется в области матричного синтеза, растровой электронной микроскопии. E-mail: dggamer@mail.ru.

Study of the mechanical properties and structure of the “silver – polyethylene terephthalate” composite

D. V. Panov

Samples of the “silver – polymer” composite were obtained by the matrix synthesis method. Track membranes made of polyethylene terephthalate with pores of different diameters and with different concentrations were used as a matrix. The matrix pores were filled by electrochemical deposition. The structure and mechanical properties of this composite, which is a porous polymer matrix with nano- and microwires of silver deposited into pores, have been studied. Mechanical properties were determined experimentally by stretching the samples. Using the method of scanning electron microscopy, it was found that the length of nano- and microwires filling the pores of the PET matrix is not the same in the same sample, while frequent mutual intersection of the wires was observed, the concentrations of nano- and microwires were determined from SEM microimages. The crossing probability and the number of crossing nano- and microwires were calculated using a previously developed technique based on the single bond method. It is shown that the mechanical properties of the metal-polymer composite are significantly affected by the number of wire intersections and, at the same concentration of wires, their diameter.

Keywords: matrix synthesis, track membranes, electrochemical deposition, nano- and microwires, mechanical properties.

Panov Dmitry — HSE University (101000, Moscow, Myasnitckaya, 20), graduate student; FSRC “Crystallography and Photonics” RAS (119333, Moscow, Leninskiy Prospek, 59), junior researcher; specialist in matrix synthesis, scanning electron microscopy. E-mail: dggamer@mail.ru.