

PACS numbers: 61.05.cf, 61.43.Hv, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.33.Ln, 82.70.Gg

Структура та діелектричні властивості боросилікофосфатних золь–гель нанокompозитів

В. В. Клепко, Ю. П. Гомза, Ю. А. Куницький*, А. П. Шпак**

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

**Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

***Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

На основі золь–гель-технології розроблено методи синтезу боросилікофосфатних нанокompозитів. Виконано дослідження структури, діелектричних властивостей і провідності в боросилікофосфатних органо-неорганічних системах різного складу. Показано, що структура досліджуваних систем може бути охарактеризованою в рамках фрактального підходу. Проаналізовано вплив сполук бору на структуру і провідність простого струму нанокompозитів.

The synthesis methods for borosilicaphosphate nanocomposites are developed based on sol–gel technology. The structure, dielectric properties and conductivity in borosilicaphosphate organic–inorganic systems of different compositions are studied. As shown, the structure of such systems can be described within the scope of the fractal approach. Influence of borides on the structure and d.c. conductivity of nanocomposites is analysed.

На основе золь–гель-технологии разработаны методы синтеза боросиликофосфатных нанокompозитов. Проведено исследование структуры, диэлектрических свойств и проводимости в боросиликофосфатных органо-неорганических системах различного состава. Показано, что структура исследуемых систем может быть охарактеризована в рамках фрактального подхода. Проанализировано влияние соединений бора на структуру и проводимость постоянного тока нанокompозитов.

Ключові слова: золь–гель-технології, боросилікофосфатні нанокompозити, мало- та ширококутова Рентгенівська дифрактометрія, йонна провідність.

(Отримано 1 грудня 2008 р.)

1. ВСТУП

Створення нових матеріалів з прогнозованими характеристиками є однією з ключових задач сучасного матеріалознавства. Одним із найбільш перспективних напрямів одержання якісно нових матеріалів з підсиленими регульованими характеристиками є нанотехнології. За своїм визначенням нанотехнології — це такі технології виробництва устаткування і їх компонентів, що дозволяють проводити маніпуляції атомами, молекулами або частинками розміром в межах від 1 до 100 нм. З точки зору розроблення метод одержання систем такого типу, тобто наносистем, останнє означає одержання наноструктурованих систем з інваріантною структурою на нанорівні. Одним із основних напрямків одержання наноструктурованих систем на сьогодні є одержання органо-неорганічних нанокомпозитів з використанням золь-гель-технології [1, 2]. Використання золь-гель-технології дозволяє ввести в неорганічну сітку органічні молекули, які можуть бути об'єднані на молекулярному рівні у різних співвідношеннях, що дозволяє формувати гібридні органо-неорганічні нанокомпозиційні матеріали різного складу [3]. Більшість золь-гель-систем проявляють властивості, притаманні фрактальним об'єктам.

На даний час встановлено, що фрактальний характер агрегації є характерним для більшості силікатних золь-гель-систем, неорганічних золь-гель-систем іншої природи та для відповідних органо-неорганічних золь-гель-матеріалів [4, 5]. Показано також, що в залежності від природи органічних і неорганічних компонентів гібридних систем їх механічні властивості можуть змінюватися від крихкого до еластичного кавучукоподібного типу, що у свою чергу суттєво впливає на їх функціональні властивості. Раніше було встановлено, що силікофосфатні золь-гель-нанокомпозити, одержані з використанням водно-спиртових розчинів тетраетоксисилану (ТЕОС) і ортофосфорної кислоти можна розглядати в якості перспективних протонних провідників для електрохімічного обладнання різного типу [6]. Але мало відомо про особливості структурної організації тих матеріалів, про залежність функціональних властивостей, зокрема, провідності, від складу вихідних реакційних сумішей і типу модифікаторів. В даній роботі наведено результати досліджень впливу сполук В, а саме триметилборату (ТМБ) і борної кислоти (БК) на структуру, діелектричні властивості і провідність боросилікофосфатних нанокомпозитів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Золь-гель-синтезу проводили з використанням водно-спиртових роз-

чинів тетраетоксисилана (ТЕОС) і ортофосфорної кислоти у відповідності з методикою описаною в [7]. Для синтезу використовувались тетраетоксисилан (ТЕОС), ортофосфорна кислота (H_3PO_4), етанол (в якості розчинника), а також HCl в якості каталізатора. Після гомогенізації і наступного гідролізу на певному етапі синтезу у реакційну суміш добавляли також додаткові модифікатори, такі як борна кислота (БК), фосфорна кислота, триметилборат (ТМБ) та гліцерин (ГЛ). Схеми синтезу гібридних силікофосфатних золь-гель-мембран наведено на рис. 1, склади реакційних сумішей подано в табл. 1. Сполуки бору використовувались з метою покращення гідролітичної стійкості та термостабільності силікофосфатних систем. Одержані ксерогелі сушили у вакуумі при 353 К протягом 24 г. Синтезовані зразки відрізнялись один від одного як співвідношенням вихідних компонентів, так і послідовністю введення основних компонентів в реакційну суміш в процесі синтезу гелів.

Висушені ксерогелі подрібнювали до розмірів частинок 10–15 мкм. Для рентгенографічних експериментів їх розміщували в кювети товщиною 0,2–0,3 мм з вікнами з лавсану товщиною 0,017 мм. Зразки для діелектричної спектроскопії готували пресуванням таблеток діаметром 16 мм и товщиною 0,05 мм з порошків ксерогелів, в які вводили полімерну основу з 10% етилацетатного розчину.

Ширококутові Рентгенові дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінненні мідної аноди з ніклевим фільтром на первинному жмуті. Реєстрація даних проводилась в режимі покроко-

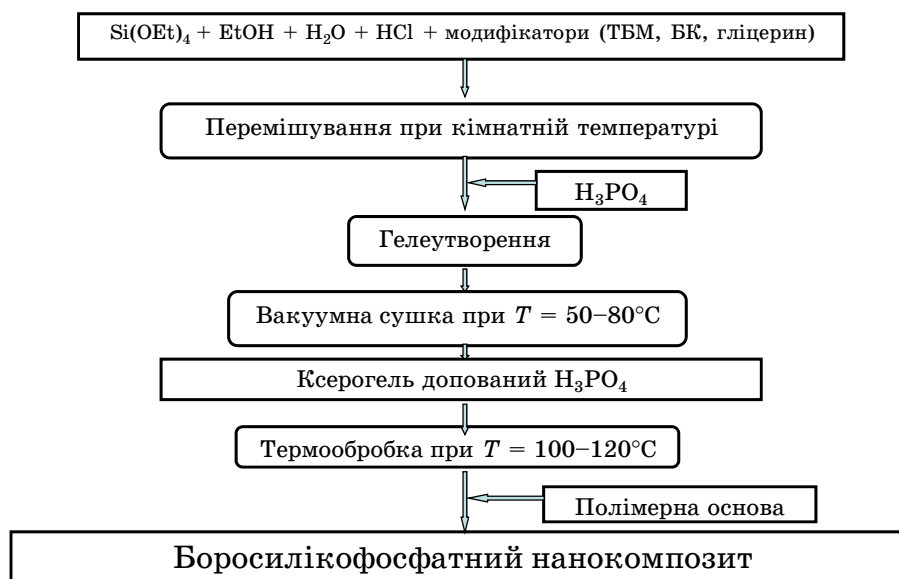


Рис. 1. Схема синтезу боросилікофосфатних нанокompозитів.

ТАБЛИЦЯ 1. Склад реакційних сумішей боросилікофосфатних нанокон-
позитів.

Шифр зразка	ТЕОС	H ₃ PO ₄	C ₂ H ₅ ОН	Гліцерин	H ₃ BO ₃	ТМВ
БК-0,2	1	1,5	6	0,6	0,2	—
БК-0,4	1	1,5	6	0,6	0,4	—
БК-1,6	1	1,5	6	0,6	1,6	—
ГЛ-0,6	1	1,5	6	0,6	1,6	—
ГЛ-3	1	1,5	6	3	1,6	—
ГЛ-6	1	1,5	6	6	1,6	—
ТМБ-0,3	1	3,3	1,5	—	—	0,3
ТМБ-1	1	3,3	1,5	—	—	1,0
ТМБ-2	1	3,3	1,5	—	—	2,0

*Кількість речовини приведена в молях.

вого сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсі-
яння від 5 до 30°, що відповідає інтервалу значень хвильового вектора
 q від 1,4 до 41 нм⁻¹. Для більш глибокої аналізи структури даних сис-
тем окрім методи ШКРР використовували також методу малокутового
Рентгенового розсіяння (МКРР). Криві малокутового розсіяння
одержували в вакуумній камері типу Кратки у випромінненні CuK_α
[8]. Зйомка проводилась в режимі багаторазового покрокового скану-
вання сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 0,03
до 4,0°, що відповідає величинам q від 0,022 до 2,86 нм⁻¹. Це забезпе-
чувало можливість вивчення структурних особливостей з характери-
стичними розмірами від 2 до 280 нм. Загальний інтервал хвильових
векторів, в межах якого вивчалась інтенсивність розсіяння Рентгено-
вих променів, становив біля трьох декад.

Попереднє оброблення рентгенографічних даних складалось із
видалення фонового розсіювання, нормування розсіяної інтенсив-
ности та введення колімаційних поправок. Для моделювання про-
філів малокутового Рентгенового розсіяння використовували під-
хід, заснований на принципах фрактальної геометрії [9]. Вимірю-
вання діелектричних характеристик боросилікофосфатів проводи-
ли в області температур від -40°C до 140°C в частотному діапазоні
10²–10⁵ Гц з використанням діелектричної спектроскопії реалізо-
ваної на базі моста перемінного струму Р5083. Значення провіднос-
ти перемінного струму визначали по стандартній методиці [10].

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати ширококутового Рентгенового розсіяння (ШКРР) засві-
дчили аморфний характер близького впорядкування боросиліко-
фосфатних систем, що є типовим для золь–гель-систем подібного

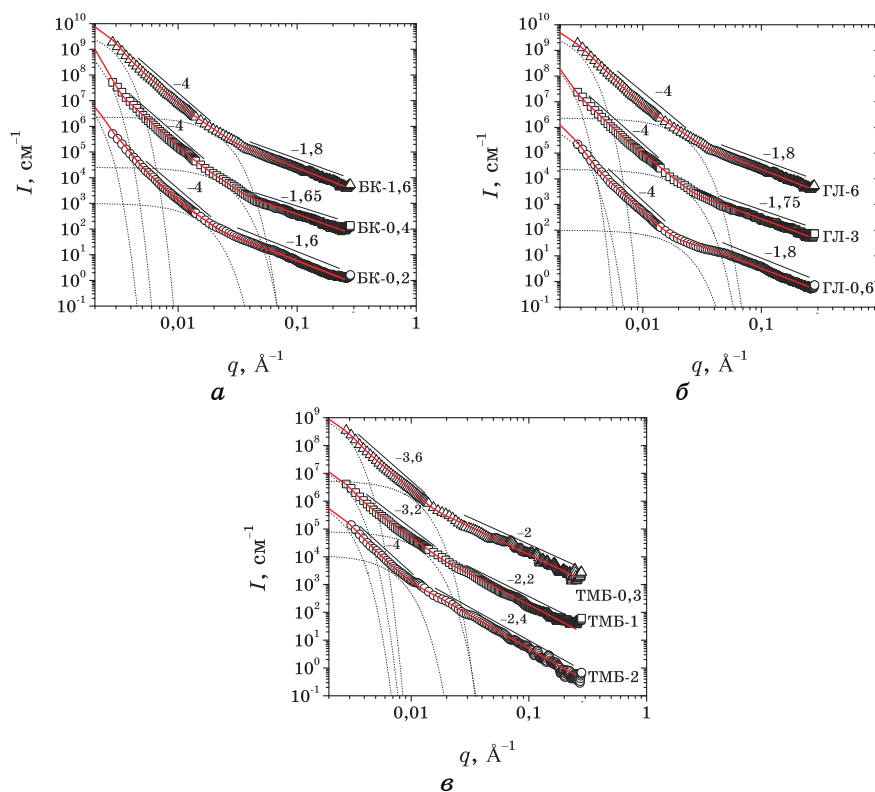


Рис. 2. Криві МКРР боросилікофосфатних нанокмполітів. Нумерація зразків як в табл. 1. Експериментальні дані представлені кружечками, результати моделювання рівняння (1) — суцільними лініями. Над лінійними ділянками кривих вказані відповідні значення нахилів.

типу [11]. Аналіза структурних параметрів, розрахованих із даних ШКРР, показала, що останні проявляють слабку залежність від зміни співвідношення компонентів вихідних реакційних сумішей та порядку їх змішування. Детально аналізу результатів ШКРР представлено в [12]. Для більш глибокої аналізу структури даних систем, окрім методи ШКРР, використовували також методу малокутового Рентгенового розсіяння (МКРР). Криві МКРР для боросилікофосфатів різного складу подано на рис. 2, де наведені криві згруповані в залежності від варіації концентрації того чи іншого модифікатора, відповідно, борної кислоти (рис. 2, а), гліцерину (рис. 2, б) та триметилборату (рис. 2, в).

З кривих рис. 2 випливає, що всі вони відповідають області Порода і характеризуються наявністю двох ділянок лінійного ходу інтенсивності. Як відомо, основою для висновку про фрактальний характер структури речовини є наявність в залежності інтенсивності розсіяння

від хвильового вектора, поданої у подвійному логаритмічному масштабі, лінійної ділянки протяжністю біля однієї декади. З рисунку 2 видно, що така протяжність лінійного ходу характерна, в цілому, для ділянок, які відповідають обом структурним рівням, перший з яких характеризується наногетерогенностями, розміри яких не перевищують 10–100 нм. Мінімальні розміри спостережених наногетерогенностей відповідають максимальному значенню хвильового вектора, яке тісно межує з Бреґговою областю і обмежене знизу значеннями характеристичної довжини біля 2 нм. Друга лінійна ділянка відповідає поведінці великомасштабних агрегатів, розміри яких виходять за межі зони інформації малокутової Рентгенової камери (більше 500 нм). З кривих рис. 2 видно, що для всіх досліджуваних зразків боросилікофосфатів на першому структурному рівні формуються масово фрактальні агрегати, фрактальні розмірності d_m яких змінюються в межах від 1,65 до 2,4. Аналіз кривих рис. 2 також показує, що на другому структурному рівні формуються агломерати переважно з гладкою поверхнею (нахил прямолінійних ділянок дорівнює -4), однак для кривих МКРР з різною кількістю ТМБ (рис. 2, в) спостерігається незначне відхилення від цього значення.

Для більш детальної аналізи результатів МКРР, а також розрахунку характерних розмірів структурних гетерогенностей боросилікофосфатів використовували узагальнене рівняння Бюкейджа [13, 14]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left[G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3) \left\{ \left[\operatorname{erf}(q R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / q \right\}^{-P_i} \right], \quad (1)$$

де G_i — коефіцієнт при відношенні Гінґе для рівня I ; B_i — коефіцієнт при множителі Порода для ступеневої залежності логаритму інтенсивності від логаритму хвильового вектора. P_i — експонента, яка ви-

ТАБЛИЦЯ 2. Режими фрактальної поведінки та параметри підгонки експериментальних кривих МКРР у рівняння (1).

Зразок	d_m	R_{g_1} , нм	d_s	R_{g_2} , нм
БК-0,2	1,6	90	2	1450
БК-0,4	1,65	115	2	1800
БК-1,6	1,8	105	2	1050
ГЛ-0,6	1,8	105	2	950
ГЛ-3	1,75	115	2	1530
ГЛ-6	1,8	105	2	1050
ТМБ-0,3	2	310	2,4	1050
ТМБ-1	2,2	210	2,8	1000
ТМБ-2	2,4	180	2	1000

значає фрактальну розмірність агрегатів на рівні i . У випадку масово фрактальної поведінки нахил прямолінійних ділянок змінюється в межах $1 < P < 3$. У даному випадку фрактальна розмірність визначається як $d_m = P = |x|$ (x — тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки). Для поверхневих фракталів нахил змінюється в межах $3 < P < 4$. У даному випадку фрактальна розмірність визначається як $d_s = 6 - P$.

Розраховані з використанням рівняння (1) параметри структурної агрегації боросилікофосфатів різного складу наведені в табл. 2.

Аналіза наведених у табл. 2 результатів показує, що системи з найбільш «пухкою» структурою спостерігаються для боросилікофосфатів з мінімальним вмістом (0,2 моль на 1 моль ТЕОС) борної кислоти. Дані системи характеризуються найменшими значеннями $d_m = 1,6$ та найменшим розміром масово-фрактальних агрегатів $R_{g1} = 90$ нм. Збільшення концентрації БК дещо ущільнює агрегати ($d_m = 1,8$ для БК-1,6) і збільшує розміри агрегатів до 115 нм (БК-0,4). Варіація концентрації гліцерину практично не впливає на структурні характеристики досліджуваних систем, тоді як модифікування силікофосфатів триметилборатом значно ущільнює структуру масо-

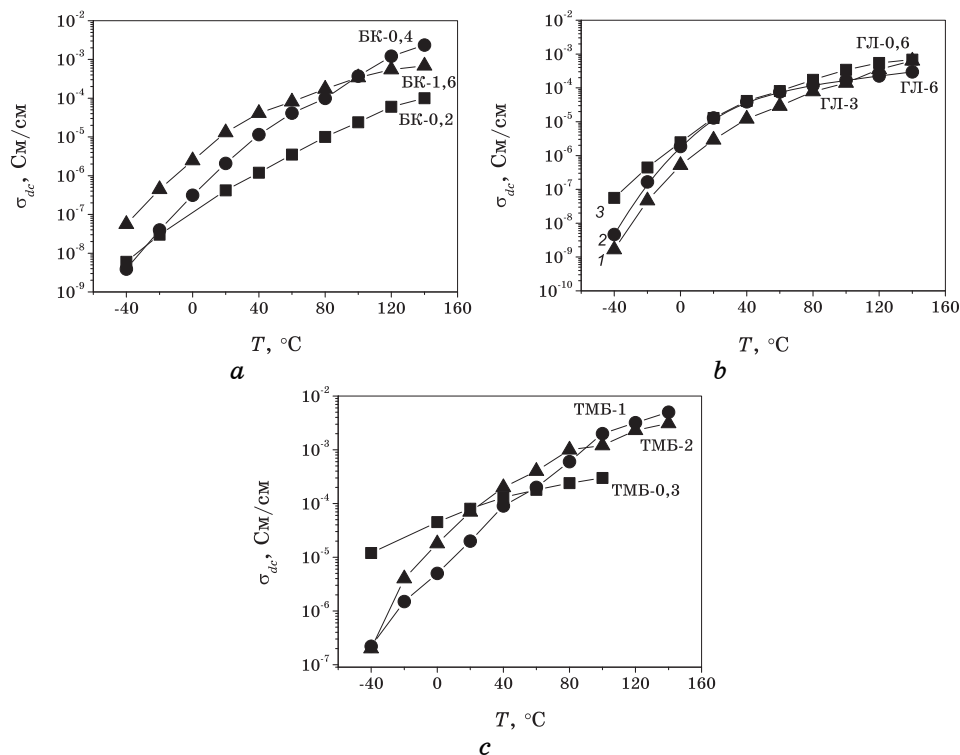


Рис. 3. Ізотерми провідності перемінного струму боросилікофосфатних нанокмполітів. Нумерація зразків та склад як в табл. 1.

во-фрактальних агрегатів ($d_m = 2,4$ для ТМБ-2), а також значно збільшує їх розміри до 200–300 нм.

На рисунку 3 наведені температурні залежності провідності прямого струму σ_{dc} боросилікофосфатів різного складу. Аналіз кривих свідчить, що всі боросилікофосфатні системи характеризуються високими рівнями провідності $\sigma_{dc} = 10^{-4}$ – 10^{-2} См/см при температурах вище 100°C. Тип модифікатора та його вміст дозволяє змінювати σ_{dc} в межах двох порядків величини. Найбільшими рівнями провідності $\sim 10^{-2}$ См/см при термостійкості за температур вищих 100°C характеризуються боросилікофосфатні системи модифіковані ТМБ.

Таким чином, проведені рентгеноструктурні дослідження боросилікофосфатів різного складу показують, що структура досліджених систем подібного типу може бути охарактеризована в рамках фрактальної геометрії. В залежності від складу та умов синтезу фрактальні розмірності змінюються з $d_m = 1,65$ до $d_m = 2,4$. Показано, що всі системи характеризуються високими рівнями провідності, що робить їх перспективними для використання в якості твердих електролітів для різного електрохімічного устаткування.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. H. Phillipps, T. S. Haddad, and S. J. Tomczak, *Cur. Op. Solid State Mater. Sci.*, **8**: 21 (2004).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (San Diego: Academic Press: 1990).
3. G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.*, **28**: 83 (2003).
4. D. W. Schaefer and K. D. Keefer, *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 1383 (1984).
5. A. C. Geiculescu and H. J. Rack, *Phys. Rev.*, **306**: 20 (2002).
6. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes. RSC Materials Monographs* (London: The Royal Society of Chemistry: 1997).
7. A. Matsuda, K. Hirata, M. Tatsuminago, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **45**: 108 (2000).
8. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк, *Рентгенографические методы изучения полимерных систем* (Киев: Наукова думка: 1982).
9. D. W. Schaefer, J. E. Martin and K. D. Keefer, *Physics of Finely Divided Matter* (Eds. N. Bocarra and M. Daoud) (Berlin: Springer-Verlag: 1985), p. 31.
10. A. Kyritsis, P. Pissis, and J. Grammatikakis, *J. of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, **33**: 1737 (1995).
11. А. П. Шпак и др., *Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры* (Киев: Академперіодика: 2004).
12. В. В. Клепко, Ю. П. Гомза, С. Д. Несін, В. П. Сорочинський, *Фізика конд. високомол. систем*, вип. 12: 60 (2007).
13. G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**: 717 (1995).
14. G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **29**: 134 (1996).