

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Tm, 77.22.Ch, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 82.70.Dd

Вплив природи поверхні діоксиду кремнію на електрофізичні властивості полімерних нанокompatитів з електронно-йонною провідністю

Р. В. Мазуренко, Г. М. Гуня, С. М. Махно, П. П. Горбик

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

Досліджено електрофізичні властивості в надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах за кімнатної температури нанокompatитів на основі високодисперсного діоксиду кремнію та гідрозолу, модифікованих йодидом міді. У композитах CuI/SiO₂ та CuI/гідрозоль встановлено оптимальний вміст йодиду міді ($\cong 50\%$ мас.), за якого проявляється найбільш ефективна міжфазна взаємодія й електрофізичні параметри набувають максимальних значень. Виявлено, що полімерні композити CuI/гідрозоль–поліхлортрифторетилен мають вищі значення комплексної діелектричної проникності та електропровідності в порівнянні з системою, яка містить модифікований високодисперсний діоксид кремнію.

The electrophysical properties of finely dispersed silica dioxide and hydrosol chemically modified with copper iodide at 295 K are studied in the microwave range and at low frequencies. As found, the optimal bulk content of copper iodide within the CuI/SiO₂ and CuI/hydrosol composites is of $\cong 50$ wt.%, when the interfacial interaction manifests itself most intensively and there are maximum values of electrical parameters. As shown, the polymer CuI/hydrosol–polychlorotrifluoroethylene composites have higher values of the real and image complex dielectric permittivity and conductivity as compared with systems, which contain modified finely dispersed silica dioxide.

Исследованы электрофизические свойства в сверхвысокочастотном диапазоне и на низких частотах при комнатной температуре нанокompatитов на основе высокодисперсного диоксида кремния и гидрозоль, модифицированных иодидом меди. Установлены оптимальные концентрации CuI ($\cong 50\%$ мас.) в композитах CuI/SiO₂ и CuI/гидрозоль, при которых проявляется наиболее эффективное межфазное взаимодействие и электрофизические параметры имеют максимальные значения. Обнаружено, что полимерные композиты CuI/гидрозоль–полихлортрифторэтилен имеют бо-

лее высокие значения комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности по сравнению с системой, которая содержит модифицированный высокодисперсный диоксид кремния.

Ключові слова: композиційні матеріали, дисперсні наповнювачі, міжфазна взаємодія, високодисперсний діоксид кремнію.

(Отримано 19 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

В останні десятиріччя інтенсивно розвиваються нові напрями створення наноматеріалів, шляхом модифікування полімерів нанорозмірними частинками металів, напівпровідників тощо [1–3]. Інтерес до створення таких композитів обумовлений як використанням переваг процесів наноструктурування, наданням високодисперсного стану речовинам в матриці полімеру так і досягненням нових функціональних характеристик матеріалів.

На сьогодні одержано безліч найрізноманітніших видів нанокompозитів на основі полімерів, що знайшли впровадження в різних галузях для виготовлення різноманітних типів захисних покриттів, вогнетривких матеріалів, протонпровідних мембран, електронних і оптичних пристроїв тощо [4–7]. Однак, незважаючи на значні успіхи в цій області, загальні закономірності взаємозв'язку параметрів вихідного нанонаповнювача та полімерної матриці з властивостями нанокompозиту достатньо не визначені. Якщо для «класичних» мікророзмірних композитів визначальними чинниками вважалися форма й об'ємний вміст мікрочастинок, а також рівень взаємодії наповнювача з матрицею, то значення цих факторів з переходом до нанорозмірних композитів недостатні, як недостатні і критерії для оптимізації властивостей композиційних матеріалів.

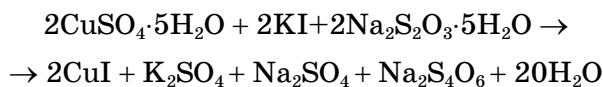
Для дослідження факторів, що впливають на якість отриманого матеріалу та шляхів оптимізації його властивостей, необхідний комплекс досліджень по вивченню природи взаємодії наночастинок з полімерною матрицею. В той же час невирішеність цієї ключової проблеми пов'язана з відсутністю добре вивчених нанорозмірних функціоналізованих наповнювачів, зокрема, із змінною хімічною природою поверхні і систематичних досліджень їх властивостей. Одним з наповнювачів, поверхня якого має високу реакційну здатність та можливість модифікування молекулами з різними функціональними групами, який широко використовуються в полімерних композитах є діоксид кремнію [8]. Одержання наночастинок діоксиду кремнію різної структури з хімічно модифікованою поверхнею електропровідними сполуками а також дослідження їх взаємодії з

полімерною матрицею та впливу на характеристики полімерних наноконкомпозитів в цілому є актуальними.

Метою роботи є синтез та дослідження електрофізичних властивостей систем на основі високодисперсного діоксиду кремнію та гідрозолу, модифікованих йодидом міді та поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ), а також впливу природи поверхні діоксиду кремнію на процеси структування CuI , на його поверхні.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

В роботі проведено осадження йодиду міді (концентрація до 60% (мас.)) з водного розчину CuSO_4 та KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ згідно [9]:



в присутності високодисперсного (пірогенного) діоксиду кремнію А-300 (ДОСТ 1422-77, $S_{\text{пит.}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$). Також йодид міді осаджували в присутності гідрозолу $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (колоїдний кремнезем — 20% розчин полікремнієвої кислоти). Стабілізація золю відбувалась водним розчином аміаку (0,1 моль/л) до $\text{pH} = 7$, оскільки від'ємний заряд, що утворюється на поверхні частинок SiO_2 , внаслідок сорбції гідроксильних груп, не дозволяє частинкам наближатись на відстань, яка є достатньою для їх коагуляції [10, 11].

Осаджений йодид міді в присутності діоксиду кремнію (CuI/SiO_2) а також гідрозолу ($\text{CuI}/\text{гідрозоль}$), попередньо промитий в дистильованій воді, потім спирті та діетиловому ефірі, висушували в потоці пари сірчаної кислоти за умов пониженого тиску. Полімерні композити на основі наноструктур CuI/SiO_2 , $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$ і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ, марки П, ТМВ-240) отримували методом пресування за температури 513 К та тиску 2 МПа.

Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складових комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18, вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом [12], а електропровідність (σ) на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц двоконтактним методом [13] за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14. Похибка визначення ϵ' , ϵ'' та σ не перевищувала 5%.

Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випромінюванням CuK_α -лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Розмір кристалітів визначали по ширині відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з Шерреровим рівнянням [14].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ідентифікація дифракційних максимумів вказує на присутність у всіх зразках йодиду міді, а основні рефлекси зростають пропорційно вмісту CuI (рис. 1 *a, б*). Дифузне гало в області $2\Theta = 22^\circ$ відповідає діоксиду кремнію. З одержаних дифрактограм розраховано значення середнього розміру кристалітів йодиду міді для композитів CuI/SiO₂, CuI/гідрозоль та становлять $\cong 40$ нм і $\cong 17$ нм відповідно.

Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень (Inspect-F, FEI Company) наноструктур CuI/SiO₂ свідчить, що поверхня SiO₂ переважно вкрита кластерами ультрадисперсних частинок CuI (рис. 2, *a*). Середній розмір частинок йодиду міді становить

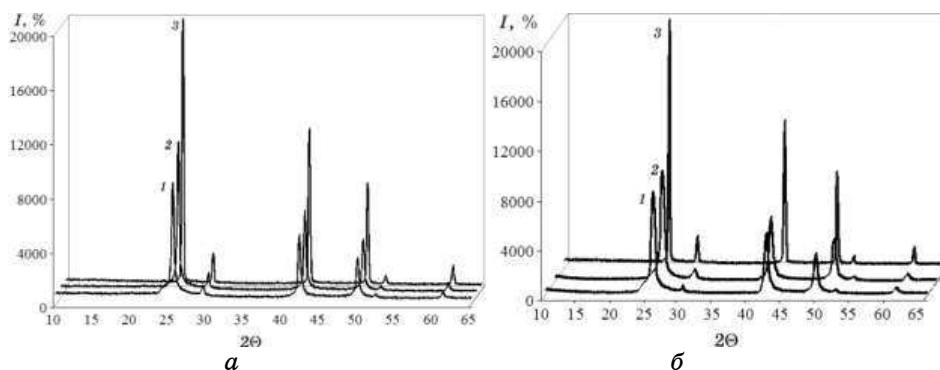


Рис. 1. Дифрактограми композитів CuI/SiO₂ (*a*) та CuI/гідрозоль (*б*). Концентрація CuI (% мас.): 1 — 37,5, 2 — 50, 3 — 100.

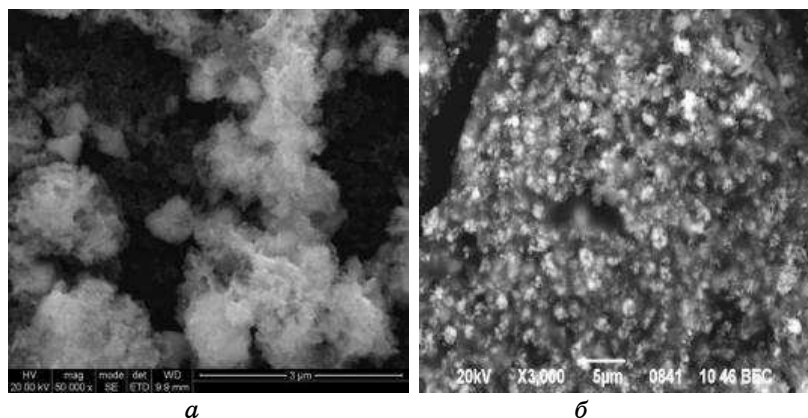


Рис. 2. Електронні фотографії кремнезему (*a*) та гідрозолю (*б*), модифікованого йодидом міді. Концентрація CuI — 37,5% (мас.).

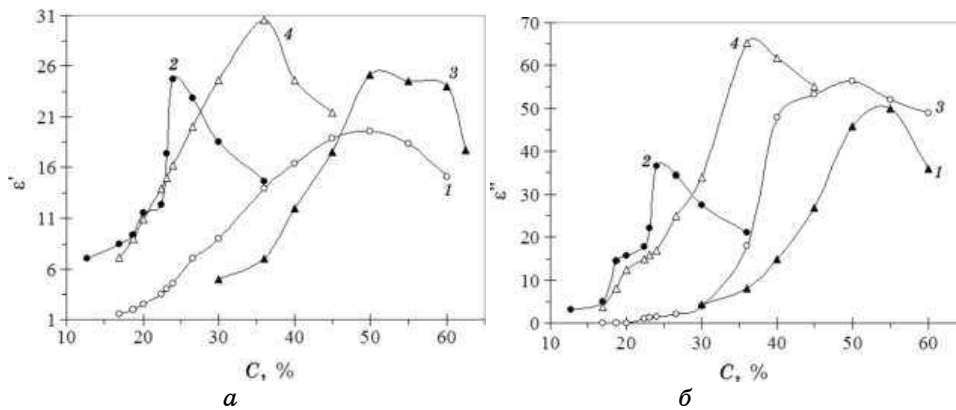


Рис. 3. Залежності ε' (а) та ε'' (б) від масового вмісту йодиду міді на частоті 10 ГГц ($T = 295$ К) для систем: 1 — CuI/SiO_2 , 2 — 50% CuI/SiO_2 -ПХТФЕ, 3 — $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$, 4 — 50% $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$ -ПХТФЕ.

$\cong 50$ нм. Кластери CuI рівномірно розміщуються по всій поверхні кремнезему, а за умови збільшення кількості йодиду міді, утворюються агрегати і значно більшого розміру.

На основі результатів вимірювань побудовано концентраційні залежності дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності (рис. 3) при температурі 295 К для систем CuI/SiO_2 -ПХТФЕ та $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$ -ПХТФЕ. На залежностях ε' та ε'' від вмісту йодиду міді спостерігалось істотне зростання відповідних значень при $C > 15\%$ для композитів CuI/SiO_2 (крива 1) і $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$ (крива 3), з максимумами $\cong 40\%$ та $\cong 50\%$ відповідно. Даний ефект пояснюється тим, що при збільшенні концентрацій йодиду міді в системі при синтезі (до максимальних значень ε' та ε'') зростає кількість провідних частинок на поверхні пірогенного SiO_2 та гідрозолу. Подальше зростання вмісту CuI ($C \geq 50\%$) приводить вже до зростання їх розміру при даних технологічних умовах синтезу систем. Оптимальні концентрації йодиду міді на поверхні високодисперсного SiO_2 та гідрозолу за яких електрофізичні параметри (ε' , ε'') набувають максимальних значень для зазначених систем знаходяться в межах $40\% < C < 60\%$. Слід зауважити, що значення уявної складової діелектричної проникності при вмісті йодиду міді $45\% < C < 60\%$ для системи, яка містить гідрозоль, значно вищі ніж для системи з високодисперсним діоксидом кремнію.

Введення систем 50% CuI/SiO_2 і 50% $\text{CuI}/\text{гідрозоль}$ в полімер ПХТФЕ покращує не тільки механічні властивості композитів, але й призводить до зростання значень ε' , ε'' . Такий ефект можна пояснити збільшенням величини питомої поверхні взаємодії між компонентами. Як відомо [15], саме в міжфазній області утворюється

«просторовий» заряд, що виникає при поляризації складових систем, внаслідок дефектної структури CuI та полімеру при формуванні композитів. Різні значення ϵ' , ϵ'' та нахил кривих вказує на істотні зміни в процесі структуроутворення в нанокompозитах на основі гідрозолу, так і при їх введенні в ПХТФЕ в порівнянні з системами, що містять пірогенний діоксид кремнію. Такі зміни ϵ' , ϵ'' також пов'язані з впливом граничних шарів полімеру на електрофізичні властивості одержаних полімерних композитів, оскільки, як відомо, приріст дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності відбувається внаслідок зростання питомої поверхні на якій відбувається взаємодія полімеру та наповнювача [16]. Це підтверджується даними електронно-мікроскопічних досліджень, що вказують на різний розподіл частинок йодиду міді (рис. 2) в розглянутих системах. Для системи CuI/SiO₂ частинки йодиду міді утворюють розгалуженні кластери на поверхні пірогенного SiO₂, а для системи CuI/гідрозоль—частинки CuI (меншого розміру) розподілені між частинками діоксиду кремнію. Такий розподіл частинок обумовлений тим, що колоїдний кремнезем, насичений молекулами води, в порівнянні з пірогенним діоксидом кремнію, має більшу питому поверхню та кількість функціональних (силанольних) груп, що забезпечує більшу реакційну здатність [11] та ймовірно, більше центрів кристалізації йодиду міді в процесі його осадження за умов синтезу, описаного раніше.

Введення систем 50% CuI/SiO₂ і 50% CuI/гідрозоль в поліхлоротрифторетилен призводить і до зростання значень електропровідності (σ) на низьких частотах. Експериментальні результати дослідження σ від об'ємного вмісту йодиду міді полімерних композитів систем 50% CuI/SiO₂—ПХТФЕ та 50% CuI/гідрозоль—ПХТФЕ представлено на рис. 4. Для обох систем основний вклад в електропровідність композитів вносить іонний провідник йодид міді. Зростання значень σ зразків відбувається немонотонно, що свідчить про пороговий характер провідності. А саме, чітко вирізняється дві ділянки: різке зростання σ при збільшенні вмісту наповнювача до порогу перколяції та більш монотонне зростання провідності на ділянці збільшення концентрації йодиду міді вище порогу перколяції.

Введення системи, яка містить гідрозоль (крива 2) в ПХТФЕ приводить до зсуву порогу перколяції в область менших концентрацій наповнювача та зростання значень σ на декілька порядків величини при $10\% < C < 15\%$ в порівнянні з системою, що містить пірогенний SiO₂ (крива 1). Це обумовлено різною дисперсністю синтезованих систем (50% CuI/SiO₂, 50% CuI/гідрозоль), внаслідок різної природи поверхні гідрозолу та високодисперсного діоксиду кремнію. Згідно електронно-мікроскопічних досліджень дисперсність вища для системи 50% CuI/гідрозоль, впливаючи тим самим на розміри провідних елементів в ПХТФЕ, а саме, утворюються більш розгалу-

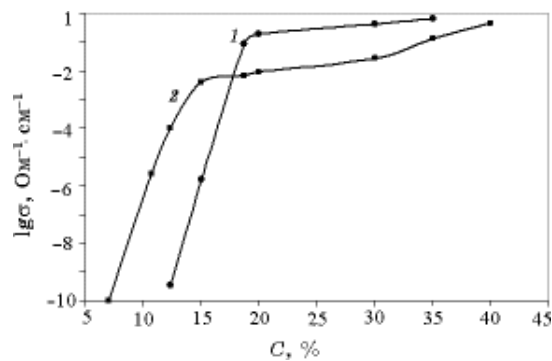


Рис. 4. Залежності логарифму електропровідності композитів від концентрації йодиду міді на частоті 100 Гц ($T = 295$ К) для систем: 1 — 50% CuI/SiO₂-ПХТФЕ, 2 — 50% CuI/гідрозоль-ПХТФЕ.

женні кластери. Однак, після порогу перколяції, для композитів 50% CuI/гідрозоль-ПХТФЕ характерні менші значення електропровідності, що обумовлено зменшенням провідності перколяційного кластера на порядок величини, внаслідок більшого сумарного контактного опору в більш дефектній структурі частинок CuI/гідрозоль в порівнянні з системою, яка містить пірогенний SiO₂.

Проаналізувавши одержані дані з позиції теорії перколяції, згідно з рівнянням [17] $\sigma = \sigma_i(\varphi - \varphi_c)^t$, де σ_i — електропровідність наповнювача, φ — об'ємний вміст, φ_c — значення концентрації, що відповідає порогу перколяції, t — критичний індекс, було визначено значення порогу перколяції та критичні індекси. Для системи 50% CuI/SiO₂-ПХТФЕ значення порогу перколяції становить $\varphi_c = 0,063$ ($t = 1,3 \pm 0,005$), а для системи 50% CuI/гідрозоль-ПХТФЕ $\varphi_c = 0,0393$ ($t = 2,02 \pm 0,005$), що в перерахунку на масові концентрації йодиду міді становить $\cong 10\%$ і $\cong 15\%$ відповідно.

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано наноккомпозити на основі високодисперсного кремнезему, гідрозолу з осадженням на них хімічним способом йодидом міді та встановлено оптимальні концентрації ($\cong 50\%$), за яких ϵ' , ϵ'' та σ набувають максимальних значень.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено відмінності дисперсності та розподілу синтезованих частинок йодиду міді на поверхні пірогенного SiO₂ по відношенню до гідрозолу, що обумовлено різною природою поверхні оксидів. Показано, що більш ефективна взаємодія електромагнітного випромінювання НВЧ-діапазону відбувається з компонентами системи на основі гідрозо-

лю, внаслідок більшого ефективного значення міжфазної поверхні на якій відбувається взаємодія CuI та ПХТФЕ.

Встановлено зміщення порогу перколяції на $\cong 5\%$ в область менших концентрацій наповнювача йодиду міді та підвищення значень електропровідності на низьких частотах до порогу перколяції для полімерних композитів CuI/гідрозоль–ПХТФЕ по відношенню до системи, яка містить високодисперсний діоксид кремнію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Москва: Химия: 2000).
2. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* (Ред. М. С. Роко, В. С. Уильямс, П. Аливисатос) (Москва: Мир: 2002).
3. А. Д. Помогайло, *Рос. хим. журн.*, XLVI, № 5: 64 (2002).
4. *Smart Materials and Structures* (Ed. С. М. Friend) (London: Chapman and Hall: 1996).
5. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов, *Принципы создания композиционных материалов* (Москва: Химия: 1990).
6. D. Y. Godovsky, *Advances in Polymer Science*, 153: 163 (2000).
7. Н. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, *Успехи физических наук* 177, № 6: 619 (2007).
8. Н. Zhang, Zh. Zhang, K. Friedrich, and C. Eger, *Acta Materialia*, 54, No. 7: 1833 (2006).
9. *Руководство по неорганическому синтезу* (Ред. Г. Брауэр) (Москва: Мир: 1985).
10. Р. Айлер, *Химия кремнезема* (Ред. В. П. Прянишников) (Москва: Мир: 1982), ч. 2.
11. А. С. Брыков, *Силикатные растворы и их применение* (СПб.: СПбГТИ(ТУ): 2009).
12. Л. М. Ганюк, В. Д. Игнатков, С. М. Махно, П. М. Сорока, *УФЖ*, 40, № 6: 627 (1995).
13. Л. П. Павлов, *Методы определения параметров полупроводниковых материалов* (Москва: Высшая школа: 1987).
14. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит.: 1995).
15. А. В. Дегтярёв, А. С. Тонкошкур. *Вестник Днепропетровского университета. Серия «Физика. Радиоэлектроника»*, 12/1, вып. 14: 18 (2007).
16. В. Е. Мурадян, Е. А. Соколов, С. Д. Бабенко А. П. Моравский, *ЖТФ*, 80, вып. 2: 83 (2010).
17. И. А. Чмутин, Н. Г. Рывкина, А. Т. Пономаренко В. Г. Шевченко, *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 38, № 2: 291 (1996).

REFERENCES

1. A. D. Pomogajlo, A. S. Rozenberg, and I. E. Ufljand, *Nanochastitsy Metallov v*

- Polimerakh* (Moscow: Khimiya: 2000) (in Russian).
2. *Nanotekhnologiya v Blizhajshem Desyatiletii. Prognoz Napravlenija Issledovaniy* (Ed. M. S. Roko, V. S. Williams, and P. Alivisatos) (Moscow: Mir: 2002) (Russian translation).
 3. A. D. Pomogajlo, *Ros. Khim. Zhurn.*, **XLVI**, No. 5: 64 (2002) (in Russian).
 4. *Smart Materials and Structures* (Ed. C. M. Friend) (London: Chapman and Hall: 1996).
 5. A. A. Berlin, S. A. Vol'fson, V. G. Oshmjan, N. S. Enikolopov, *Printsipy Sozdaniya Kompozitsionnykh Materialov* (Moscow: Khimiya: 1990) (in Russian).
 6. D. Y. Godovsky, *Advances in Polymer Science*, **153**: 163 (2000).
 7. N. A. Golovan', V. Yu. Timoshenko, P. K. Kashkarov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **177**, No. 6: 619 (2007) (in Russian).
 8. H. Zhang, Zh. Zhang, K. Friedrich, and C. Eger, *Acta Materialia*, **54**, No. 7: 1833 (2006).
 9. *Rukovodstvo po Neorganicheskomu Sintezu* (Red. G. Brauer) (Moscow: Mir: 1985) (Russian translation).
 10. R. Ajler, *Khimiya Kremnezyoma* (Red. V. P. Pryanishnikov) (Moscow: Mir: 1982), ch. 2.
 11. A. S. Brykov, *Silikatnye Rastvory i Ikh Primenenie* (SPb.: SPbGTI(TU): 2009) (in Russian).
 12. L. M. Ganjuk, V. D. Ignatkov, and S. M. Mahno, P. M. Soroka, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **40**, No. 6: 627 (1995) (in Ukrainian).
 13. L. P. Pavlov, *Metody Opredeleniya Parametrov Poluprovodnikovyykh Materialov* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1987) (in Russian).
 14. A. Guinier, *Rentgenografiya Kristallov* (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1995) (Russian translation).
 15. A. V. Degtyaryov and A. S. Tonkoshkur, *Vestnik Dneprovskogo Universiteta. Seriya 'Fizika. Radioelektronika'*, **12/1**, Iss. 14: 18 (2007) (in Russian).
 16. V. E. Muradjan, E. A. Sokolov, S. D. Babenko, and A. P. Moravskij, *Zhurn. Tekh. Fiz.*, **80**, Iss. 2: 83 (2010) (in Russian).
 17. I. A. Chmutin, N. G. Ryvkina, A. T. Ponomarenko, and V. G. Shevchenko, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*, **38**, No. 2: 291 (1996) (in Russian).