

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

Електрофізичні властивості нанокompозитів на основі поліхлортрифторетилену та оксиду магнію, модифікованого йодидом міді

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ, Україна, e-mail: dvdrusik@ukr.net

Досліджено електрофізичні властивості в надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах композитів на основі хімічно модифікованого йодидом міді високодисперсного оксиду магнію та поліхлортрифторетилену в інтервалі температур 25 - 170°C і концентрацій CuI від 0 до 0,80 об'ємних часток. Встановлено оптимальний об'ємний вміст йодиду міді (~ 0,75) в композитах CuI/MgO, при якому міжфазна взаємодія проявляється найбільш інтенсивно, а електрофізичні параметри набувають максимальних значень. Показано, що полімерні композити, до складу яких входить CuI/MgO, мають вищі значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності в порівнянні з системою, яка не містить модифіковані компоненти.

Ключові слова: міжфазна взаємодія, провідність, діелектрична проникність, нанокompозити, йодид міді.

Стаття поступила до редакції 25.05.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Покращення властивостей матеріалів шляхом модифікування структурного, фазового та хімічного стану привертає останнім часом все більшу увагу дослідників різних галузей науки і техніки. Такий підхід дозволяє досягати істотної зміни характеристик матеріалу особливо у тих випадках, коли при використанні традиційних методів обробки виявляється складно ефективно поєднати властивості об'єму і поверхні. Інтерес до матеріалів, що представляють собою неорганічну матрицю з хімічно закріпленими на її поверхні електропровідними сполуками, обумовлений можливістю їх використання як селективних сорбентів, гетерогенних каталізаторів, сенсорів, наповнювачів полімерів то що [1]. Для одержання таких матеріалів, як електропровідний компонент, може бути використаний йодид міді, який все більше набуває широкого застосування в каталізі, фотоніці, а також у п'єзоелектричних та інших діелектричних пристроях [2-4]. Значний інтерес до дисперсних оксидів (MgO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), в якості неорганічних матриць викликаний їх багатофункціональністю. Так, оксид магнію використовується у складі каталізаторів, носіїв активної фази і самостійної каталітичної системи та

найбільшого поширення MgO набув в якості модельних матриць для хімічного модифікування [5]. Також, оксиди магнію успішно застосовуються для виготовлення активних і пасивних елементів фотоніки, при конструюванні оптичних приладів та технічних пристроїв [6].

Тому актуальним є одержання оксиду магнію, хімічно модифікованого електропровідними сполуками, зокрема, йодидом міді, а також створення нових функціональних матеріалів на його основі і дослідження впливу хімічної природи компонентів на фізико-хімічні властивості таких композитів в цілому.

Метою роботи є одержання та дослідження електрофізичних характеристик в макронеупорядкованих полімер-наповнених системах на основі поліхлортрифторетилену та високодисперсного оксиду магнію з осадженим хімічним способом на його поверхні йодидом міді.

I. Об'єкти та методи дослідження

В роботі було використано високодисперсний MgO (ГОСТ 4526-75), Cu(CH₃COO)₂ марки «Ч» (ГОСТ 5852-79) та KI марки «ЧДА» (ГОСТ 4232-74). Модифікування високодисперсного оксиду магнію йодидом міді (вміст до 0,75 об'ємних долей)

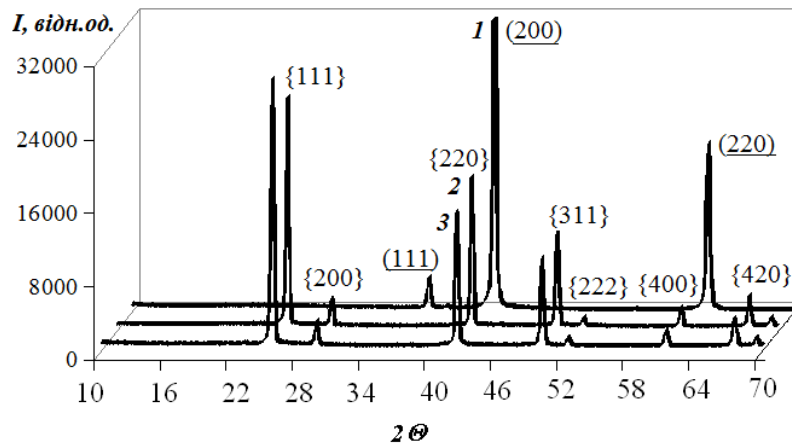
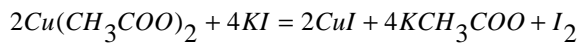


Fig. 1. Diffraction patterns of synthesized nanocomposite CuI/MgO at a volume content CuI: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 0,75.

проведено в процесі осадження CuI з водних розчинів $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KI згідно [7] в присутності MgO ($\text{pH}_{\text{розчину}} = 3$):



Полімерні композити на основі CuI/MgO і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) одержували методом пресування за температури 513 K та тиску 2 МПа. Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складової комплексної діелектричної проникності, композитів проведено у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8 - 12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом [8], а електропровідність (σ) на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц [9] двоохватним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14. Частотні залежності комплексної діелектричної проникності та питомої електропровідності композитів визначали з спектрів імпедансу $Z^* = Z' + iZ''$ в діапазоні частот 10^{-1} – 10^6 Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solatron SI 1260. 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 за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера [10].

II. Результати та їх обговорення

Аналіз одержаних дифрактограм синтезованих нанокompозитів CuI/MgO вказують на наявність кубічної структури йодиду міді, а основні чітко вираженні рефлекси зростають пропорційно вмісту CuI (рис. 1). Розмір кристалітів йодиду міді, синтезованих на поверхні оксиду магнію становить ~ 80 нм. Слід зазначити, що для нанокompозитів CuI/MgO характерні рефлекси, які відповідають основним рефлексам йодиду міді. Отже, поверхня частинок оксиду магнію вкрита частинками CuI.

Температурні залежності електропровідності нанокompозитів CuI/MgO на частоті 100 Гц представлено на рис. 2. Видно, що із збільшенням вмісту (f) йодиду міді в композитах провідність зростає та досягає максимальних значень при $f = 0,75$. Необхідно зауважити, що електропровідність композитів CuI/MgO із збільшенням вмісту CuI зростає з підвищенням температури, такий характер залежності притаманний дисперсному йодиду міді [11].

Електрофізичними дослідженнями експериментально встановлено оптимальний вміст CuI (досягає 0,75 об. часток) в композитах CuI/MgO при якому дійсна (ϵ') та уявна (ϵ'') складові комплексної діелектричної проникності у надвисокочастотному діапазоні та електропровідність на низьких частотах досягають максимальних значень за рахунок утворення неперервного перколяційного кластера на поверхні MgO. Модифікування поверхні оксиду магнію йодидом міді приводить до збільшення значень ϵ' та ϵ'' в НВЧ діапазоні полімерних композитів

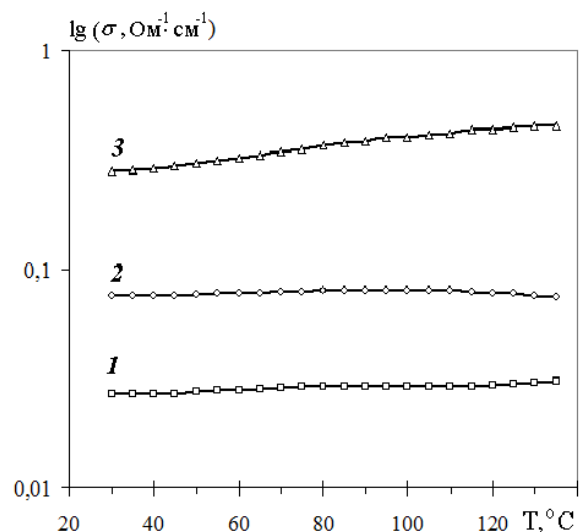


Fig. 2. The temperature dependence of the logarithm of the electrical conductivity of nanocomposites CuI/MgO. Volumetric content of copper iodide: 1 – 0,05; 2 – 0,06; 3 – 0,75.

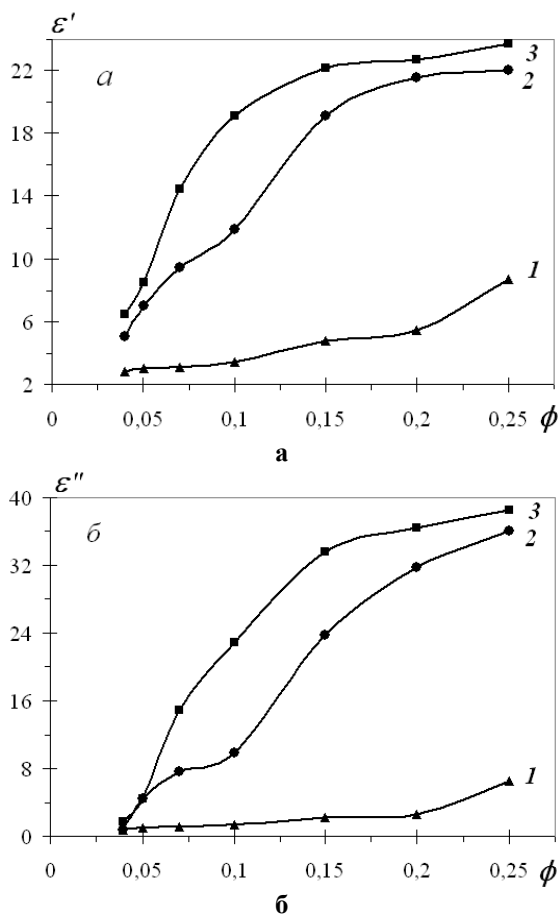


Fig. 3. Dependence of ϵ' (a) and ϵ'' (b) at a frequency of 9 GHz polymer nanocomposites by volume content (ϕ) of copper iodide in systems: *1* – CuI–PCTFE, *2* – 0,6CuI/MgO– PCTFE, *3* – 0,75CuI/MgO– PCTFE.

(CuI/MgO–поліхлортрифторетилен) по відношенню до системи, що не містить хімічно модифікованих компонентів (CuI–ПХТФЕ), зокрема, ϵ'' зростає майже в 15 разів при вмісті йодиду міді в композитах більше 0,07 об. часток (рис. 3).

Введення гетероструктури CuI/MgO в поліхлортрифторетилен приводить до збільшення значень електропровідності (рис. 4, а), майже на три порядки величини при вмісті йодиду міді $0,06 < f < 0,12$ в порівнянні з композитами CuI–ПХТФЕ. Також, спостерігається зміщення порогу перколяції в область низьких концентрацій йодиду міді, що містять модифіковані компоненти і найнижчі значення порогу перколяції має система 0,75CuI/MgO–ПХТФЕ.

Аналіз одержаних результатів з позиції теорії перколяції [12] згідно рівняння:

$$\sigma = \sigma_i (\phi - \phi_c)^t,$$

де σ_i – електропровідність наповнювача; ϕ – об’ємний вміст наповнювача; ϕ_c – значення вмісту, що відповідає порогу перколяції; t – критичний індекс, дав можливість визначити значення порогу перколяції та відповідні критичні індекси.

Так для систем: 0,6CuI/MgO–ПХТФЕ значення становить $\phi_c = 0,06 \pm 0,005$ ($t = 2,5 \pm 0,1$), 0,75CuI/MgO–ПХТФЕ – $\phi_c = 0,04 \pm 0,005$ ($t = 1,4 \pm 0,1$), а для CuI–ПХТФЕ значення

$\phi_c = 0,11 \pm 0,005$ ($t = 2,6 \pm 0,1$).

Визначено поверхневий заряд безконтактним індукційним методом зразків систем CuI–ПХТФЕ та CuI/MgO–ПХТФЕ (рис. 4, б). Для обох систем між поверхневим зарядом і вмістом наповнювача залежність має екстремальний характер, який є результатом зміни ефективної поверхні наповнювача зі збільшенням його вмісту в полімерній матриці. Крім того, зміна значень поверхневого заряду корелює з характером зміни електропровідності від вмісту йодиду міді (рис. 4, а), що пов’язано зі зміщенням порогу перколяції. Максимальних значень заряду поверхні системи набувають при концентраціях йодиду міді дещо нижчих за значення порогу перколяції. Наявність заряду на поверхні композитів після порогу перколяції можна пояснити існуванням провідних ділянок на поверхні зразків, де накопичується заряд. При високому наповненні ПХТФЕ електропровідною компонентою значення поверхневого заряду буде прямувати до нуля. Отже зменшення питомого заряду після досягнення максимальних значень у системах при зростанні вмісту CuI характеризує утворення неперервного перколяційного кластера в системі.

З метою визначення механізму провідності композитів CuI/MgO–ПХТФЕ та можливості

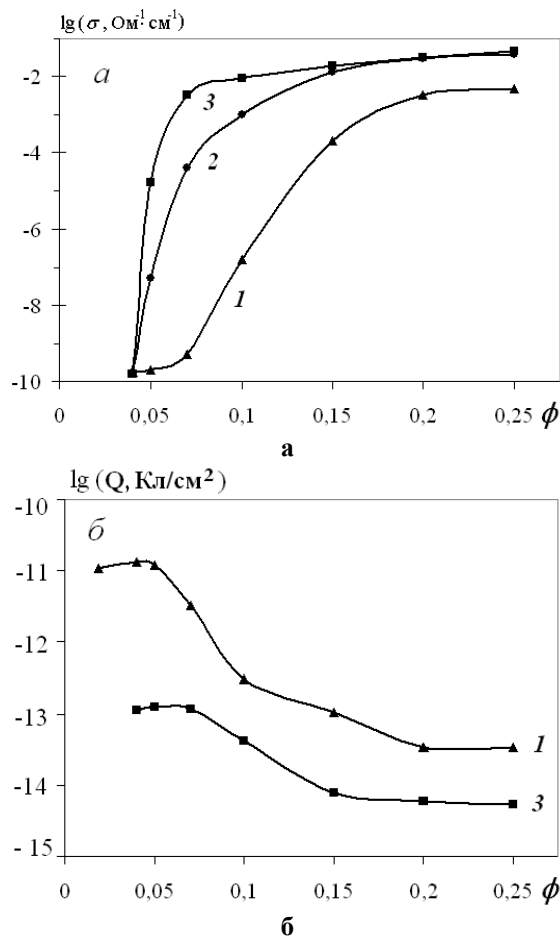


Fig. 4. Dependencies of both conductivity (σ) at a frequency of 100 Hz and specific surface charge (Q) of volume content (ϕ) of copper iodide in systems: *1* – CuI–PCTFE, *2* – 0,6CuI/MgO– PCTFE, *3* – 0,75CuI/MgO– PCTFE.

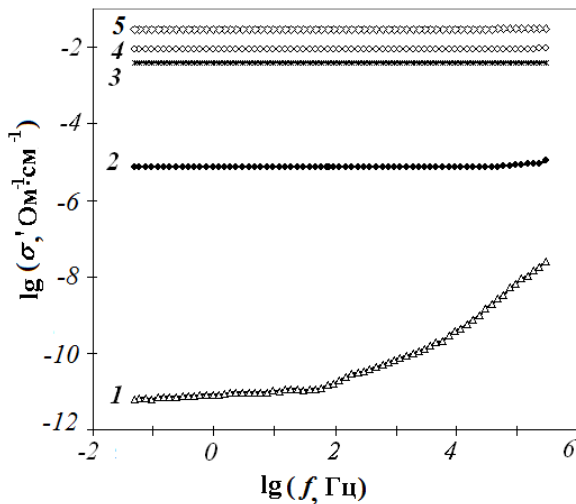


Fig. 5. Dependence of real part of electrical conductivity on frequency for systems 0,75CuI / MgO-PHTFE with a volume content of iodide copper: 1 – 0,04; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,1; 5 – 0,25.

застосування значення електропровідності на частоті 1 ГГц для визначення порогу перколяції та критичних індексів згідно з перколяційним рівнянням було проведено вимірювання імпедансу зазначених композитів за кімнатних температур в діапазоні частот $10^{-2} - 10^6$ Гц, при вмісті CuI від 0,04 до 0,25 об'ємних часток. Значення комплексної питомої електропровідності визначали відповідно до рівняння:

$$\sigma^* = \sigma' + i \sigma'' = 1 / \rho^*, \text{ де } \rho^* = \rho' + i \rho'' = Z^* (\text{S/h}),$$

де S і h – площа та товщина зразка відповідно. Як видно з рис. 5 для полімерних зразків 0,75CuI/MgO–ПХТФЕ, що містять йодид міді $\phi > 0,005$ об'ємних часток (після порогу перколяції), величина σ' з частотою практично не змінюється. А для композитів, що містять нанорозмірний йодид міді до 0,04 (до порогу перколяції), в області частот $f > 10^5$ Гц спостерігається зростання значень дійсної складової електропровідності. Таке зростання значень σ' описується в рамках моделі стрибкового механізму електропровідності [13, 14] згідно з рівнянням:

$$\sigma'_{зс} = \sigma'_{пс} [1 + (\omega/\omega_{ст})^n],$$

де $\sigma'_{зс}$ – провідність на змінному струмі, $\sigma'_{пс}$ – наскрізна провідність на постійному струмі, $\omega_{ст}$ – середня частота стрибків носіїв заряду, $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота, $0 < n < 1$. При зростанні вмісту провідної компоненти зменшуються прошарки полімеру між електропровідними частинками і збільшується ймовірність тунелювання електронів.

Висновки

Дослідженнями електрофізичних властивостей синтезованих нанокомпозитів на основі дисперсного оксиду магнію з осадженим на його поверхні йодидом міді, показано, що значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності у надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від вмісту йодиду міді в композитах CuI/MgO–ПХТФЕ і досягають максимальних значень при об'ємному вмісті 0,75 йодиду міді на поверхні оксиду магнію, що пов'язано з оптимальним розподілом частинок CuI на поверхні MgO і утворенням максимальної поверхні міжфазної взаємодії.

Введення в полімер модифікованого йодидом міді оксиду магнію сприяє підвищенню електропровідності за кімнатної температури та зміщенню порогу перколяції в область нижчих концентрацій в порівнянні з системою, яка не містить модифіковані компоненти. Модифікування поверхні оксиду магнію йодидом міді дає можливість зменшити кількість електропровідної компоненти в полімерних композитах більш ніж в два рази при тих же електрофізичних показниках, що пов'язано з більш оптимальним розподіленням електропровідної компоненти в полімерних композитах.

Мазуренко Р.В. - кандидат фізико–математичних наук, науковий співробітник;
Махно С.М. - кандидат фізико–математичних наук, завідувач лабораторії;
Гуля Г.М. - провідний інженер;
Горбик П.П. - доктор фізико–математичних наук, професор, завідувач відділом.

- [1] G. V. Lisichkin, *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedineniy* (Fizmatlit, Moskva, 2003).
- [2] F. Tavakoli, M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, K. Saberyan, M. Hosseinpour-Mashkani, *Materials Research Bulletin* 49, 14 (2014).
- [3] Yi Jiang, Sh. Gao, Zh. Li, X. Jia, Ya. Chen, *Materials Science and Engineering B* 176, 1021 (2011).
- [4] M.H. Makled, E. Sheha, T.S. Shanap, M.K. El-Mansy, *Journal of Advanced Research* 4, 531 (2013).
- [5] N.L. Carreño, A.R. Lima, L.E. Soledade, A.E. Longo, E.R. Leite, A. Barison, A.G. Ferreira, A. Valentini, L.F. Probst, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(6), 516 (2003).
- [6] K. Murakami, K. Yamada, K. Deguchi, T. Shimizu, and S. Ando, *Journal of Photopolymer Science and Technology* 23(4) 501 (2010).
- [7] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, *Аналісис Кіміко Квантитаіво* (Bs. As. Quinta edición, Argentina, 1979).
- [8] L.M. Ganyuk, V.D. Ignatkov, S.M. Makhno, P.M Soroka, *Ukrains'kiy fizichniy zhurnal* 40(6), 627 (1995).
- [9] L.P. Pavlov, *Metody opredeleniya parametrov poluprovodnikovyykh materialov* (Vysshaya shkola, Moskva, 1987).
- [10] A. Gin'e, *Rentgenografiya kristallov* (Gos. Izd-vo fiz.mat. literatury, Moskva, 1995).

- [11] S. Hull, D.A. Keen, W. Hayes and N.J. Gardner, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 10(8), 6191 (1996).
R.V. Mazurenko, S.N. Makhno, G.M. Gunya, P.P. Gorbik

Electrophysical Properties of Nanocomposites on the Basis of Polychlorotrifluoroethylene and Magnesium Oxide Modified with Copper Iodide

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, 17 Generala Naumova Str., 03164 Kyiv, Ukraine, E-mail: dvdrusik@ukr.net

The electrophysical properties of magnesium oxide chemically modified with copper iodide have been studied in the superfrequency range and low-frequency in the temperature range 25 – 170 °C and a concentration of from 0 to 0,8 volume. It has been found the optimal volume content of copper iodide (~ 0,75) in the composites CuI/MgO, when the interfacial interaction shows most intensively and maximum values electrical parameters take place. It is shown that the polymer composites containing CuI/MgO have higher values of the real and image complex dielectric permittivity and conductivity as compared with a system which does not contain modified components.

Keywords: interfacial interaction, conductivity, dielectric permittivity, nanocomposites, copper iodide.