Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2013, т. 35, № 9, сс. 1175–1183
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2013 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

PACS numbers: 72.80.Tm, 81.07.Bc, 81.07.Pr, 81.40.Ef, 81.40.Rs, 81.40.Tv

Електрофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі нанокристалічного діоксиду олова, модифікованого йодидом міді в широкому діапазоні частот

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

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

Досліджено електрофізичні властивості в широкому діапазоні частот нанокристалічного діоксиду олова, хімічно модифікованого йодидом міді (концентрація до 0,6 об'ємних часток). Показано, що температурні режими відпалу діоксиду олова впливають на електрофізичні характеристики композитів CuI/SnO_2 та наносистем CuI/SnO_2–поліхлортрифторетилен і уможливлюють розширити діапазон реґулювання значень комплексної діелектричної проникності та провідності композитів.

Исследованы электрофизические свойства нанокристаллического диоксида олова, химически модифицированного йодидом меди (концентрация до 0,6 объёмных долей) в широком диапазоне частот. Показано, что температурные режимы отжига диоксида олова влияют на электрофизические характеристики композитов CuI/SnO_2 и наносистем CuI/SnO_2–полихлортрифторэтилен, а также позволяют расширить диапазон регулирования значений комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости композитов.

The electrophysical properties of nanocrystalline tin dioxide modified by copper iodide have been studied in a wide frequency range. As shown, the annealing temperature regimes of tin dioxide affect the electrical properties of CuI/SnO_2 composites, CuI/SnO_2–polychlorotrifluorethylene nanosystems, and allow to increase a range of control of the complex permittivity and conductivity of composites.

Ключові слова: композиційні матеріали, дисперсні наповнювачі, нанокристалічний діоксид олова, міжфазна взаємодія.

(Отримано 20 червня 2013 р.)

1. ВСТУП

Широке застосування дисперсних систем в енергетиці, мікроелектроніці [1–4] тощо обумовлює розроблення нових методів скерованої зміни їх властивостей, в тому числі, при одержанні частинок високої дисперсності, що використовуються як компоненти полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Значну увагу при цьому приділяють фізико-хімічним явищам, адсорбції високомолекулярних сполук на поверхнях різної природи, взаємодіям на межі поділу фаз. Міжфазна поверхня і міжфазна взаємодія в багатокомпонентних системах є визначальними у формуванні комплексу властивостей композиційних матеріалів [5, 6], що може бути важливим при реґулюванні властивостей композитів шляхом модифікування поверхні дисперсних частинок. Можливим вирішенням цього питання є одержання полімерних нанокомпозитів при використанні високодисперсних оксидів, як матриць, що мають різну питому поверхню та кислотно-основні властивості [7, 8]. Використання нанорозмірних наповнювачів дозволяє не тільки істотно покращувати характеристики нанокомпозитів при зменшенні ступеня їх наповнення, але й в низці випадків одержати нові властивості, недосяжні при використанні традиційних наповнювачів і модифікаторів [9]. Однак, консолідовані нанокомпозити є складними системами, морфологія яких важко контролюється, що обумовлює актуальність даного напрямку, а також дозволяє оптимізувати склад модифікуючих компонентів у композиційних матеріалах. Тому є цікавим пошук оптимальної дисперсної матриці для реалізації високих експлуатаційних характеристик дисперсних систем і вивчення впливу хімічної природи та особливостей морфології таких матриць на фізико-хімічні властивості ПКМ.

Метою роботи є синтез та дослідження електрофізичних властивостей систем на основі нанокристалічного діоксиду олова, модифікованого йодидом міді та поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ), а також впливу природи поверхні діоксиду олова на процеси структурування CuI на його поверхні.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для одержання нанокомпозитів системи SnO_2/CuI попередньо синтезували діоксид олова згідно з [10]:

$$Sn+4HNO_{3(конц)}=SnO_2 \cdot nH_2O+4NO_2+2H_2O\,.$$

Осаджений SnO_2 промивали дистильованою водою і відпалювали в температурному режимі від 338 до 923 К на повітрі впродовж 4 годин. Модифікування нанокристалічного діоксиду олова йодидом

міді (концентрація до 0,6 об'ємних часток) здійснювали при осадженні CuI з водних розчинів $CuSO_4$, KI і $Na_2S_2O_3$ в присутності SnO_2 згідно з [11]:

$$2CuSO_4 \cdot 5H_2O + 2KI + 2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CuI + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6 + 20H_2O\,.$$

Одержаний після синтезу осад SnO_2/CuI, попередньо промитий в дистильованій воді, спирті і діетиловому ефірі, висушували в парах сірчаної кислоти за умов пониженого тиску.

Полімерні композити на основі SnO_2/CuI і поліхлортрифторетилену одержували методом пресування при температурі 513 К і тиску 2 МПа. Дослідження дійсної (ε') та уявної (ε'') складових комплексної діелектричної проникності [12], електропровідності (σ) композитів [13] виконано в надвисокочастотному діапазоні 8–12 ГГц та на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц.

Рентґенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випромінювання CuK_α-лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреґґом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера [16]. Для термоґравіметричних досліджень зразків використовували дериватограф Q-1500D.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено рентґенограми одержаних зразків діоксиду олова за різних температур відпалювання. Ідентифікація дифракційних максимумів указує на наявність розмитих піків (зразок *1*),

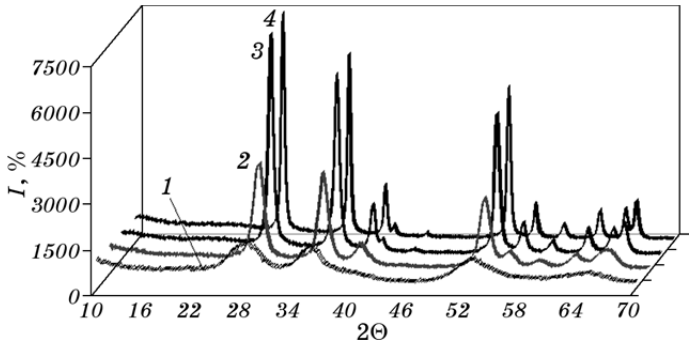

Рис. 1. Дифрактограми зразків дисперсного діоксиду олова. Температура відпалювання, (К): *1* — 338, *2* — 673, *3* — 823, *4* — 923.

що може бути пов'язано з утворенням у процесі синтезу α-олов'яної кислоти $SnO_2 \cdot nH_2O$. Як відомо [14], кислота ($SnO_2 \cdot nH_2O$) рентґеноаморфна, але при видаленні води на рентґенограмах все більш чітко виявляються лінії, що відповідають кристалічній фазі (типу рутилу) SnO_2.

Таке пояснення добре узгоджується з плавно спадним характером кривої втрати маси (рис. 2). Дані термоґравіметричного аналізу одержаного порошку діоксиду олова (рис. 2, крива *1*) вказують, що при нагріванні від 293 до 463 К втрата маси становить 8,5% внаслідок видалення води, адсорбованої на поверхні зразків. З подальшим підвищенням температури не спостерігається відповідних екстремумів та відбувається втрата маси до 16,5%, що може бути обумовлено поступовим видаленням води, яка утворилася при конденсації поверхневих гідроксильних груп

$$\equiv SnOH + HOSn \equiv \rightarrow \equiv Sn - O - Sn \equiv + H_2O$$

у процесі спікання частинок SnO_2 [15].

При зростанні температури відпалювання SnO_2 впродовж 4 годин характер кривих втрати маси змінюється симбатно (рис. 2, криві *2*, *3*, *4*), і втрата маси при цьому становить до 5%. Таким чином, до температури 1073 К діоксид олова знаходиться в частково гідратованому стані [15].

Рентґенограми синтезованих нанокомпозитів SnO_2/CuI (рис. 3) вказують на наявність кубічної структури йодиду міді, а основні рефлекси зростають пропорційно вмісту CuI в зазначених зразках. Середній розмір кристалітів CuI становив ~35 нм. Слід зазначити, що кристалічність йодиду міді, який осаджено хімічним способом на поверхню дисперсного SnO_2, нелінійно залежить від температури відпалювання діоксиду олова. Ймовірною причиною цього може

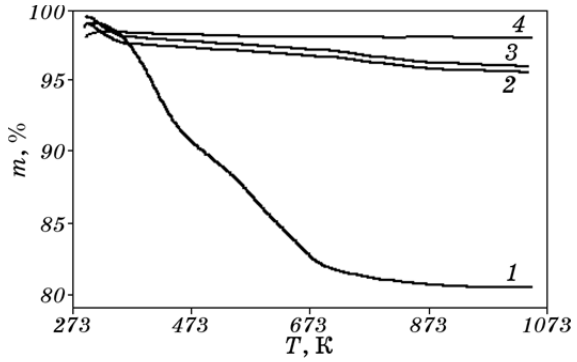

Рис. 2. Втрата маси зразків діоксиду олова при нагріванні. Температура відпалювання синтезованого SnO_2, (К): *1* — 338, *2* — 673, *3* — 823, *4* — 923.

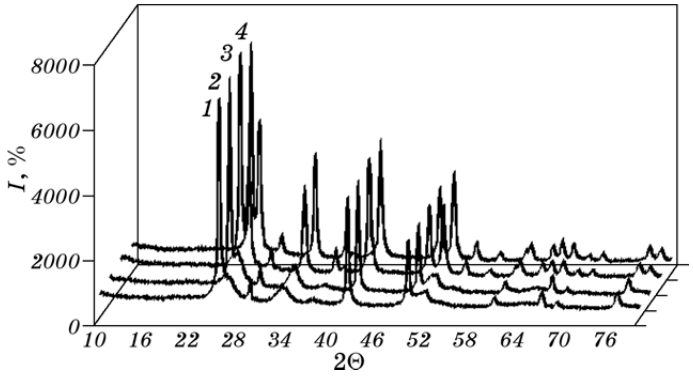

Рис. 3. Температура відпалювання діоксиду олова, (К): *1* — 573, *2* — 623, *3* — 873, *4* — 923.

бути утворення нереґулярних аґломератів ультрадисперсних частинок SnO_2 у процесі відпалювання (див. табл. 1).

У ході електрофізичних досліджень експериментально встановлено, що температурні режими відпалу діоксиду олова впливають на електрофізичні характеристики композитів систем SnO_2/CuI та SnO_2/CuI–ПХТФЕ (рис. 4–6). Так, на рисунку 4 представлено залежності дійсної (*а*) та уявної (*б*) складових комплексної діелектричної проникності нанокомпозитів системи 0,5CuI/SnO_2–ПХТФЕ від об'ємного вмісту йодиду міді. З рисунка видно, що максимальні значення діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні відповідають композитам, які містять діоксид олова, відпалений при 823 К (крива *4*). Крім того, поріг перколяції композитів 0,5CuI/SnO_2–ПХТФЕ зміщується в область менших концентрацій наповнювача при зростанні температури відпалювання SnO_2.

Температурні режими відпалу діоксиду олова впливають на значення електропровідності композитів 0,5SnO_2/CuI–ПХТФЕ в цілому (рис. 5). А саме, із зростанням температури відпалювання SnO_2 спостерігалось поступове збільшення значень σ полімерних композитів. Проаналізувавши одержані дані з позиції теорії перколяції

ТАБЛИЦЯ 1. Розмір кристалітів дисперсного SnO_2 від температури відпалювання.

№	Температура відпалювання, К	Розмір кристалітів, нм
1	338	6
2	673	7
3	823	16
4	923	20

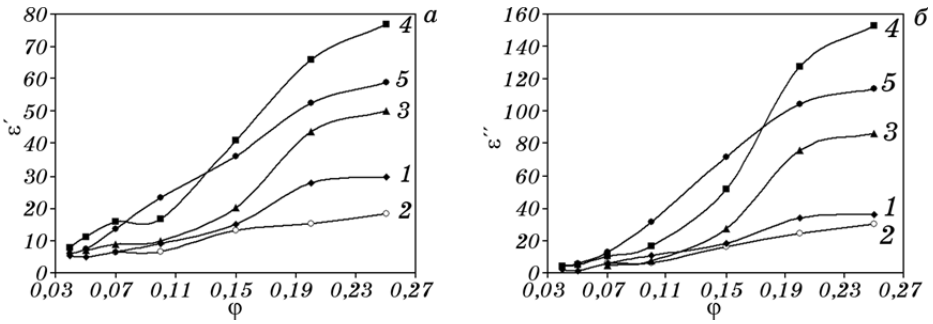

Рис. 4. Залежність ε′ (*а*) та ε″ (*б*) (на частоті 9 ГГц) полімерних нанокомпозитів від об'ємного вмісту (φ) йодиду міді системи $0{,}5SnO_2$/CuI–ПХТФЕ. Температура відпалювання SnO_2, (К): *1* — 338, *2* — 573, *3* — 623, *4* — 823, *5* — 923.

(згідно з рівнянням $\sigma = \sigma_i(\varphi - \varphi_c)^t$, де σ_i — електропровідність наповнювача, φ — об'ємний вміст, φ_c — значення концентрації, що відповідає порогу перколяції, t — критичний індекс) було визначено, що значення порогу перколяції для вказаних систем змінюється від 0,045 до 0,035 при зростанні температури відпалювання SnO_2 до 923 К. Такий характер концентраційних залежностей пов'язаний зі зміною розмірів частинок йодиду міді та структури їх кластерів на поверхні діоксиду олова.

Змінюючи температуру відпалювання нанокристалічного діоксиду олова та співвідношення між оксидною та провідною компо-

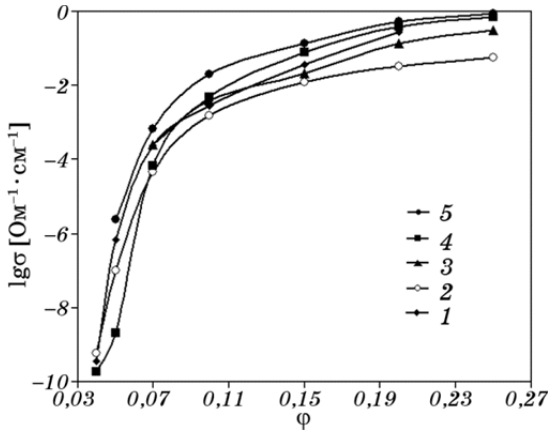

Рис. 5. Залежність логарифма електропровідності (на частоті 100 Гц) полімерних нанокомпозитів від об'ємного вмісту (φ) йодиду міді системи $0{,}5SnO_2$/CuI–ПХТФЕ. Температура відпалювання SnO_2, (К): *1* — 338, *2* — 573, *3* — 623, *4* — 823, *5* — 923.

нентами в процесі синтезу, можна керувати в широкому діапазоні значеннями порогу перколяції, комплексної діелектричної проникності та електропровідності полімерних композитів. Складний характер зміни значень ε', ε'' та електропровідності обумовлений особливостями структурування SnO_2/CuI в полімері. Так, при дослідженні дисперсних оксидів, модифікованих провідними компонентами таких систем як: SiO_2/AgI [18], SiO_2/CuI [19, 20], TiO_2/CuI [21] з подальшим введенням у полімери, також спостерігали складний характер зміни значень ε', ε'' і σ, що пов'язаний з особливостями структурування частинок модифікованих оксидів у полімерах, а також проявами впливу межових шарів полімеру на електрофізичні властивості одержаних композитів. А саме, зміни значень комплексної діелектричної проникності та електропровідності спостерігаються при малому вмісті CuI в трикомпонентних системах, оскільки частинки високодисперсних оксидів, що покриті кластерами йодиду міді, утворюють, в свою чергу, розгалужені кластери в полімері при більш низькому наповненні. Це дає можливість зменшити кількість провідної компоненти в полімерних композитах внаслідок її оптимального розподілу. Так, для системи SiO_2/CuI [19, 20] утворення тонкого шару CuI на поверхні частинок діоксиду кремнію подібно утворенню електропровідних сфер. Як відомо, змінні струми протікають значною мірою по поверхні електропровідного матеріалу і проникають в його об'єм на товщину «скін-шару». Тому виявляється, що при взаємодії з електромагнітним випромінюванням використання «сфер» є більш ефективним, ніж частинок у формі «кулі» [22].

Також було виконано вимірювання імпедансу композитів ПХТФЕ–CuI/SnO_2 за кімнатних температур при об'ємному вмісті CuI від 0,07 до 0,25. Значення комплексної питомої електропровідності визначали відповідно до рівняння $\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = 1/\rho^*$, де $\rho^* = \rho' + i\rho'' = Z^*(S/h)$, де S і h — площа та товщина зразка, відповідно. На рисунку 6 наведено частотні залежності дійсної складової електропровідності (σ') композитів системи 0,5SnO_2/CuI–ПХТФЕ за різних температур відпалювання SnO_2. Для зразків, що містять діоксид олова, який був відпалений при 573 К (рис. 6, *а*), величина σ' з частотою практично не змінюється. А для композитів, що містять діоксид олова, який був відпалений при 823 К, в області частот $f > 10^4$ Гц спостерігається зменшення значень дійсної складової електропровідності (рис. 6, *б*). Таке зменшення пов'язано із суттєвим внеском уявної складової імпедансу системи в загальну частотну залежність електропровідності.

Для композитів після порогу протікання еквівалентну схему можна представити як послідовно з'єднані опір та індуктивність. При зростанні вмісту провідної фази в композитах розгалужені кластери зменшуються за довжиною. Отже, загальна індуктивність зменшується, одночасно, зменшується опір, резонансна частота, і

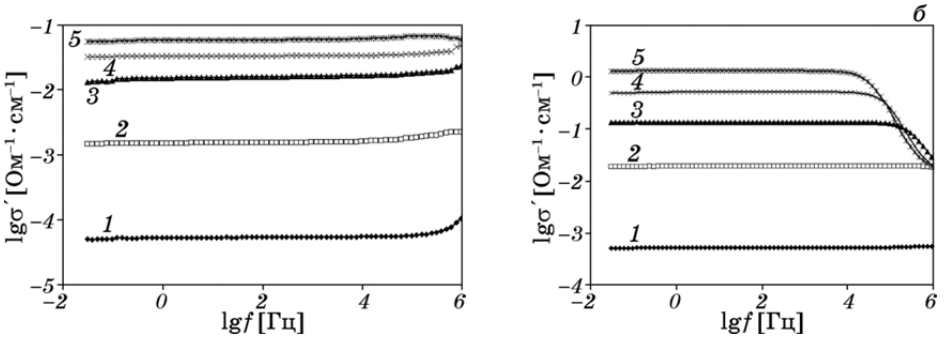

Рис. 6. Частотні залежності дійсної складової електропровідності (σ′) композитів системи $0{,}5SnO_2/CuI$–ПХТФЕ за різних температур відпалювання SnO_2 (T, К): 573 (*а*), 823 (*б*). Об'ємний вміст йодиду міді: *1* — 0,07, *2* — 0,1, *3* — 0,15, *4* — 0,2, *5* — 0,25.

на залежностях $\lg\sigma'(f)$ буде спостерігатись зменшення значень σ′. Це пов'язано з тим, що активний опір більший ніж індуктивний. Ця умова не виконується, як правило, у високочастотному діапазоні. Для композитів з вмістом електропровідної компоненти до порогу перколяції зростання значень σ′ (рис. 6, *а*) описується еквівалентною схемою у вигляді паралельно з'єднаного опору і ємності. При зростанні вмісту провідної компоненти зменшуються прошарки полімеру між частинками наповнювача. Реактивний опір ємності зменшується і шунтує активний опір, чим і пояснюється різке зростання електропровідності на високих частотах.

4. ВИСНОВКИ

Розроблено методику синтезу нанокомпозита на основі дисперсного діоксиду олова з осадженням на ньому хімічним способом йодиду міді (CuI/SnO_2) та встановлено оптимальні концентрації (≅0,5 об'ємних часток), за яких електрофізичні параметри (ε′, ε″ та σ) набувають максимальних значень.

Встановлено, що температурні режими відпалу діоксиду олова впливають на електрофізичні характеристики композитів CuI/SnO_2 та наносистем CuI/SnO_2–ПХТФЕ. Максимальні значення діелектричної проникності та електропровідності в широкому діапазоні частот мають вказані композити, що містять SnO_2, відпалений при температурі 823 К та об'ємному співвідношенні SnO_2:CuI як 1:1.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в*

полимерах (Москва: Химия: 2000).
2. D. Y. Godovsky, *Adv. Polym. Sci.*, **153**: 163 (2000).
3. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов, *Принципы создания композиционных материалов* (Москва: Химия: 1990).
4. Yu. S. Lipatov, *Polymer Reinforcement* (Toronto: Chem. Techn. Publ.: 1995).
5. C.-W. Nan, L. Z. Fan, Y. Lin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **26**, No. 1: 266104/1 (2003).
6. P. A. R. D. Yayathilaka, M. A. K. L. Dissanayake, I. Albinsson et al., *Electrochim. Acta*, **47**, No. 20: 3257 (2002).
7. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии*, **72**, № 5: 419 (2003).
8. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* (Ред. М. С. Роко, В. С. Уильямс, П. Аливисатос) (Москва: Мир: 2002).
9. Р. А. Андриевский, *Рос. хим. журн.*, **XLVI**, № 5: 50 (2002).
10. Н. Ф. Стась, *Введение в химию* (Томск: СТАНИФ: 2007).
11. *Руководство по неорганическому синтезу* (Ред. Г. Брауэр) (Москва: Мир: 1985).
12. Л. М. Ганюк, В. Д. Ігнатков, С. М. Махно и др., *УФЖ*, **40**, № 6: 627 (1995).
13. Л. П. Павлов, *Методы определения параметров полупроводниковых материалов* (Москва: Высшая школа: 1987).
14. В. В. Иванов, И. А. Сидорак, А. А. Шубин, Л. Т. Денисова, *Journal of Siberian Federal University. Engineering &Technologies*, **2**, No. 3: 189 (2010).
15. І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, В. О. Коцюбинський, Л. І. Миронюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**, № 1: 174 (2011).
16. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. литературы: 1995).
17. М. Н. Румянцева, М. Н. Булова, Д. А. Чареев и др., *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2*, **42**, № 5: 348 (2001).
18. P. P. Gorbik, V. V. Levandovs'kyi, R. V. Mazurenko et al., *Physics and Chemistry of Solid State*, **7**, No. 4: 713 (2006).
19. *Наноструктурные полимерные композитные материалы для электромагнитной экологии. Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Киев: Наукова думка: 2011).
20. Р. В. Мазуренко, С. М. Махно, В. М. Міщенко та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 12: 1603 (2011).
21. R. V. Mazurenko, S. N. Makhno, V. N. Mischenko et al., *Proc. Conf. 'Multifunctional Nanomaterials' (May 12–14, 2011, Uzhorod)*.
22. В. В. Никольский, Т. И. Никольская, *Электродинамика и распространение радиоволн* (Москва: Наука: 1989).