

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Ch, 77.84.Lf, 81.07.Bc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Вплив дисперсності частинок йодиду міді на електрофізичні властивості композитів на основі поліхлортрифторетилену

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

*Институт 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 композитів CuI–поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ). Виявлено, що полімерні композити, які містять нанорозмірний йодид міді, мають майже в два рази вищі значення комплексної діелектричної проникності та електропровідності в порівнянні з системою, яка містить мікронний CuI.

Ключові слова: композитні матеріали, дисперсні наповнювачі, міжфазна взаємодія, нанорозмірний йодид міді.

Исследованы электрофизические свойства в сверхвысокочастотном диапазоне и на низких частотах при комнатной температуре нанокомпозитов CuI–полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ). Обнаружено, что полимерные композиты, которые содержат наноразмерный йодид меди, имеют почти в два раза более высокие значения комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности по сравнению с системой, которая содержит микронный CuI.

Ключевые слова: композитные материалы, дисперсные наполнители, межфазное взаимодействие, наноразмерный йодид меди.

Corresponding author: Ruslana Valentynivna Mazurenko
E-mail: dvdrusik@ukr.net

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: R. V. Mazurenko, S. M. Makhno, G. M. Gunya, and P. P. Gorbyk, Effect of Dispersion of Copper-Iodide Particles on the Electrical Properties of Composites Based on Polychlorotrifluoroethylene, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 5: 647–656 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.05.0647.

The electrophysical properties of the CuI–polychlorotrifluoroethylene nanocomposites are studied in the microwave and low-frequency ranges at a temperature of 295 K. As shown, the polymer composites containing nanosize copper iodide have higher values of the complex permittivity and conductivity twice as high in comparison with a system containing micron CuI.

Key words: composite materials, disperse filler, interfacial interaction, nanoscale copper iodide.

(Отримано 2 лютого 2016 р.)

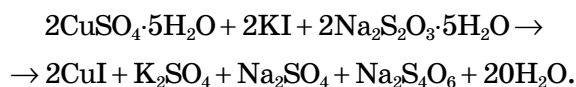
1. ВСТУП

Синтеза та дослідження властивостей полімерних нанокompatитів є пріоритетними напрямками сучасної науки завдяки унікальним властивостям наноструктурованих матеріалів. Інтерес до таких систем обумовлений створенням мікроелектронних схем, сенсорів, перетворювачів та накопичувачів на основі полімерів, полімерних композитів, які вміщують наночастинки металів, напівпровідників, ферромагнетиків тощо [1–3]. Форма, розмір наночастинок та їх агломератів тощо, визначають конструкційні та функціональні властивості наноматеріалів. На сьогодні увага приділяється методам одержання дисперсних матеріалів. Було встановлено, що зменшення структурних елементів (частинок, кристалітів, зерен) до деякого граничного значення приводить до суттєвих змін фізико-механічних, електромагнетних властивостей [4]. Розширення можливостей методи хемічної синтези та поліпшення при цьому властивостей одержаних матеріалів уможливує застосування додаткових фізико-хемічних впливів на реакційне середовище в процесі синтези. Перспективним в цьому напрямі може бути використання ультразвукового впливу в умовах хемічної синтези. При ультразвуковому обробленні реакційних сумішей можлива зміна механізму реакції, значне зменшення енергії активації, пониження температури інтенсивної взаємодії реагентів [5]. Наночастинки йодиду міді (CuI) інтенсивно досліджуються, що обумовлено можливостями застосування їх в каталізі, фотоніці, а також в п'єзоелектричних та інших діелектричних пристроях [6–8]. CuI одержують різними методами: йодуванням плівок міді, електроосадженням, вакуумним випаровуванням, тощо [9–10]. Метою роботи є синтез та дослідження електрофізичних властивостей систем на основі нанорозмірного і мікронного йодиду міді та поліхлортрифторетилена (ПХТФЕ), а також впливу розміру та форми CuI на процеси його структурування в ПХТФЕ.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В роботі проведено осадження йодиду міді (CuI)_m (розмір частинок

≅ 3–7 мкм) з водного розчину CuSO₄, KI та Na₂S₂O₃ відповідно до формули згідно [11]:



Нанорозмірний йодид міді (CuI)_н одержували осадженням з розчину KI та CuSO₄ в процесі ультразвукового оброблення [12]. Для обох способів одержання осад відфільтровували і промивали дистильованою водою, потім спиртом і сушили за кімнатної температури впродовж 48 год.

Полімерні композити на основі (CuI)_м, (CuI)_н і поліхлортрифторетилена (ПХТФЕ) одержували методом пресування за температури 513 К та тиску 2 МПа. Дослідження дійсної (ε') та уявної (ε'') складової комплексної діелектричної проникності, композитів проведено в 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 [13], а електропровідність (σ) на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц [14] — двоконтактною методою за допомогою вимірювача емітансу Е7-14. Частотні залежності складових комплексної діелектричної проникності та питомої електропровідності композитів визначали із спектрів імпедансу $Z^* = Z' + iZ''$ в діапазоні частот 10⁻¹–10⁶ Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260. Похибка визначення ε', ε'' та σ не перевищувала 5%.

Електронно-мікроскопічні дослідження проведено за допомогою просвітлювального електронного мікроскопу JEM-2100F (Jeol, Japan). Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випроміненням CuK_α-лінії аноду з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера [15].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1, а наведено мікрофотографії синтезованих частинок (CuI)_н, які свідчать про утворення структур (до 1 мкм) частинками пластинчастої форми. Окремі типові частинки з розміром у поперечному напрямку до 600 нм представлено на рис. 1, б.

На рисунку 2 наведено дифрактограми синтезованих порошків (CuI)_м (крива 1) та (CuI)_н (крива 2), з чітко вираженими рефlekсами, що свідчить про утворення в процесі синтезу кристалічного монофазного порошку. Ідентифікація дифракційних максимумів вказує

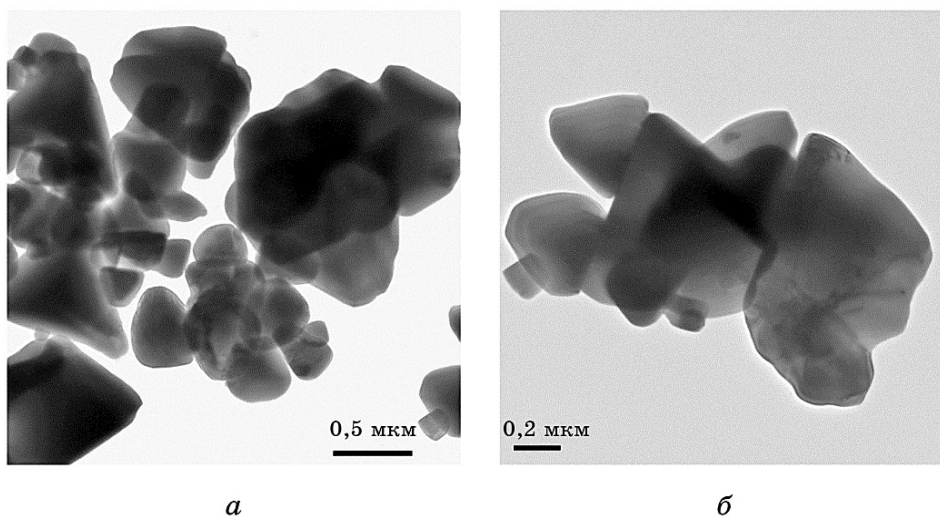


Рис. 1. Електронна фотографія зразків $(\text{CuI})_n$.

Fig. 1. Electronic images of samples $(\text{CuI})_n$.

на присутність у синтезованих зразках всіх рефлексів, які відповідають кубичній структурі йодиду міді. Розмір кристалітів для мікронного та нанорозмірного йодиду міді становить $\cong 80$ та $\cong 65$ нм відповідно. З проведених досліджень лазерно-кореляційної спектроскопії зразків $(\text{CuI})_n$ визначено середню полідисперсність, яка становить $\cong 0,47$.

На рисунку 3 наведено залежності дійсної (а) та уявної (б) скла-

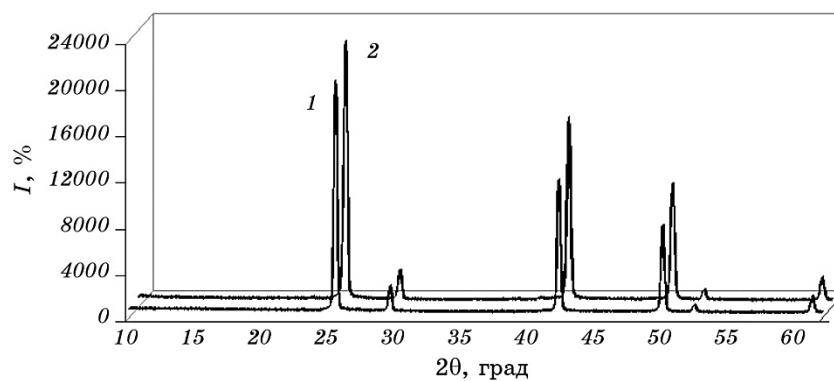


Рис. 2. Дифрактограми зразків мікронного (1) та нанорозмірного (2) йодиду міді.

Fig. 2. Diffraction patterns of micron (1) and nanoscale (2) copper iodide samples.

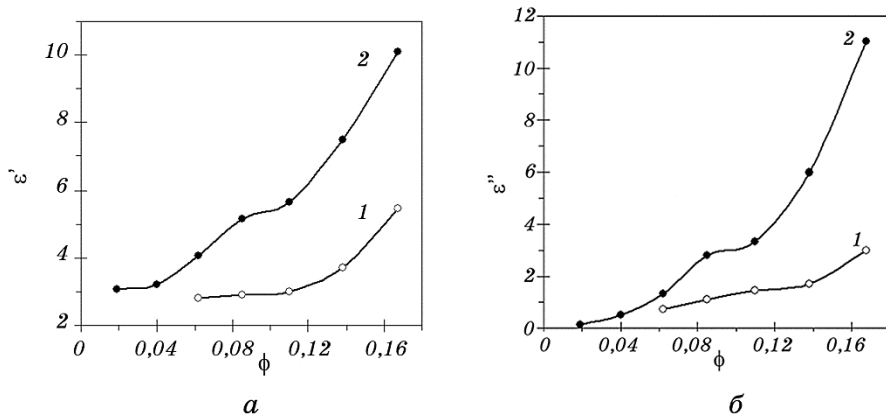


Рис. 3. Залежності ϵ' (а) та ϵ'' (б) на частоті 9 ГГц полімерних наноккомпозитів CuI–ПХТФЕ від об'ємного вмісту (ϕ) йодиду міді: 1 — мікронний та 2 — нанорозмірний наповнювачі.

Fig. 3. Dependences of ϵ' (a) and ϵ'' (б) at a frequency of 9 GHz on volume content (ϕ) of copper iodide in CuI–PCTFE polymer nanocomposites: 1—micron fillers and 2—nanoscale ones.

дових комплексної діелектричної проникності наноккомпозитів системи CuI–ПХТФЕ від об'ємного вмісту йодиду міді. З рисунку видно, що зменшення розміру і зміна форми частинок йодиду міді спричиняють збільшення значень ϵ' та ϵ'' майже в 1,5 рази ($\phi > 0,05$) полімерних композитів у НВЧ-діапазоні (криві 1) по відношенню до системи, що містить мікронний наповнювач (криві 2). Такий ефект пов'язаний з особливостями структурування нанорозмірних частинок CuI в полімерній матриці, а також впливом граничних шарів полімеру на електрофізичні властивості одержаних композитів.

Оскільки провідність наповнювача майже не залежить від розміру частинок, то лише зміна їх розподілення в об'ємі полімеру є визначальним фактором, що призводить до зростання провідності та діелектричної проникності композитів в цілому [16]. Спостерігається більш різка зміна значень ϵ' та ϵ'' на концентраційних залежностях (рис. 3, крива 2) при меншому вмісті CuI ($>0,1$) в системі, що містить нанорозмірний йодид міді, оскільки утворення кластеру визначається розмірністю системи (питомою поверхнею наповнювача), просторовим розподіленням частинок та їхньою формою [17]. При об'ємному вмісті $(\text{CuI})_n \phi < 0,01$ (рис. 4, а) провідність різко зростає внаслідок зменшення полімерного прошарку між електропровідними частинками наповнювача. В діапазоні концентрацій йодиду міді 0,019–0,06 спостерігається повільне зростання провідності внаслідок стрибкового механізму провідності. Також, спостеріга-

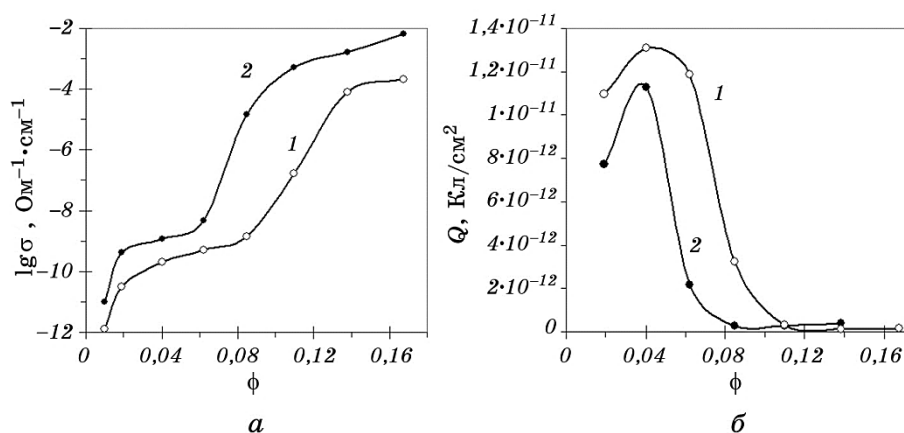


Рис. 4. Залежності електропровідності (а) та питомого поверхневого заряду (б) композитів системи CuI–ПХТФЕ від об’ємного вмісту (ϕ) йодиду міді: 1 — мікронний і 2 — нанорозмірний наповнювачі.

Fig. 4. Dependences of both conductivity (a) and specific surface charge (б) on volume content (ϕ) of copper iodide in CuI–PCTFE composites: 1—micron fillers and 2—nanoscale ones.

ється зміщення порогу перколяції в область низьких концентрацій для композитів, що містять нанорозмірний йодид міді (рис. 4, а). Такий характер концентраційних залежностей, можливо, пов’язаний із зміною розмірів частинок йодиду міді або структури їх кластерів.

Проведена аналіза одержаних результатів з позиції теорії перколяції 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) дає можливість визначити значення порогу перколяції і критичні індекси. Так для систем $(\text{CuI})_n$ -ПХТФЕ значення $\phi_c = 0,07 \pm 0,05$ ($t = 2,4 \pm 0,1$), а для $(\text{CuI})_m$ -ПХТФЕ значення $\phi_c = 0,11 \pm 0,05$ ($t = 2,6 \pm 0,1$).

Визначено поверхневий заряд зразків систем CuI–ПХТФЕ (рис. 4, б) безконтактною індукційною методою [18]. З рисунку видно, що 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. Подібний характер залежностей спостерігали для полімерних композитів наповнених напівпровідниками [19]. Крім того, зміна значень поверхневого заряду корелює з характером зміни електропровідності залежно від вмісту йодиду міді (рис. 4, а), що пов’язано зі зміщенням порогу перколяції. Максимальних значень заряду системи набувають при концентраціях йодиду міді дещо нижчих за значення порогу перколяції. Наявність

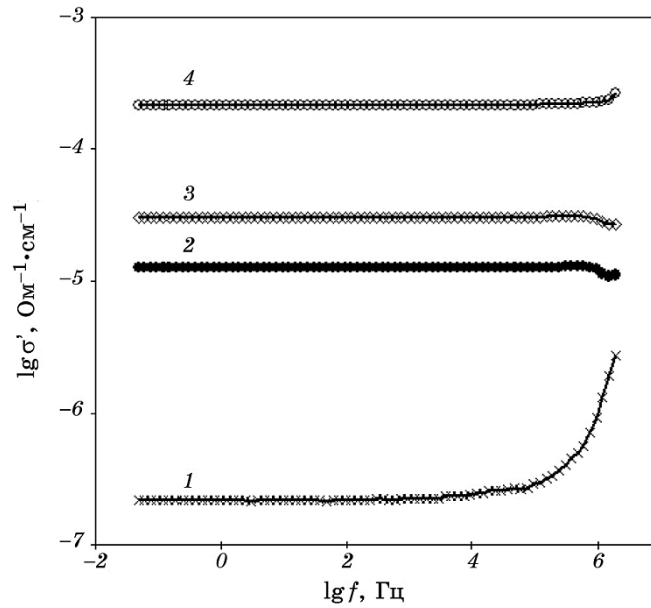


Рис. 5. Частотні залежності дійсної складової електропровідності композитів системи $(\text{CuI})_n$ -ПХТФЕ. Об'ємний вміст йодиду міді: 1 — 0,02; 2 — 0,085; 3 — 0,1; 4 — 0,14; 5 — 0,17.

Fig. 5. Dependences of real part of electrical conductivity on frequency for composites of $(\text{CuI})_n$ -PCTFE systems. The volume content of copper iodide: 1—0.02; 2—0.085; 3—0.1; 4—0.14; 5—0.17.

заряду на поверхні композитів після порогу перколяції можна пояснити наявністю непровідних ділянок на поверхні зразків, де накопичується заряд. При високому наповненні ПХТФЕ йодидом міді (більше 0,08 об. частки) значення поверхневого заряду буде прямувати до нуля. Отже зменшення питомого заряду після досягнення максимальних значень в системах при зростанні вмісту CuI характеризує утворення неперервного перколяційного кластера.

Проведено вимірювання імпедансу композитів $(\text{CuI})_n$ -ПХТФЕ за кімнатних температур в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц при вмісті $(\text{CuI})_n$ від 0,085 до 0,17 об'ємної частки. 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. Як видно з рисунку 5, для полімерних зразків, що містять $(\text{CuI})_n$ більше 0,085 об'ємної частки (після порогу перколяції), величина σ' з частотою практично не змінюється. А для композитів, що містять нанорозмірний йодид міді до 0,085 (до порогу перколяції), в області частот $f > 10^5$ Гц спостерігається зростання значень дійсної складової електропровідності. Таке зростання значень σ' опису-

ється в рамках моделю стрибкового механізму електропровідності 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.

4. ВИСНОВКИ

Проведено порівняльну аналізу методик синтези частинок йодиду міді та показано можливість одержання за допомогою сонохімічної методи нанорозмірних частинок CuI пластинчастої форми з водних розчинів.

Проведено дослідження електрофізичних властивостей систем CuI–ПХТФЕ з різним розміром та формою частинок йодиду міді. Показано, що більш ефективна взаємодія електромагнетного випромінювання надвисокочастотного діапазону відбувається з компонентами системи, які одержано сонохімічною методою, внаслідок більшого ефективного значення міжфазної поверхні на якій відбувається взаємодія CuI та ПХТФЕ.

Встановлено, що на надвисоких частотах значення дійсної та уявної складових діелектричної проникності композитів з нанорозмірним йодидом міді збільшуються майже в два рази, а поріг перколяції на низьких частотах знижується більш ніж в 1,5 рази в порівнянні з композитами, які містять мікронний йодид міді.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
2. И. П. Суздалев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (Москва: КомКнига: 2006).
3. Н. Г. Рамбиди, А. В. Берёзкин, *Физические и химические основы нанотехнологий* (Москва: Физматлит: 2008).
4. B. Nowack and T. D. Bucheli, *Environmental Pollution*, **150**, No. 1: 5 (2007).
5. М. А. Маргулис, *Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях* (Москва: Высшая школа: 1984).
6. A. Ziarati, J. Safaei-Ghomi, and S. Rohani, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**, No. 4: 1069 (2013).
7. А. Н. Грузинцев, В. Н. Загороднев, *Физика и техника полупроводников*, **46**, вып. 8: 975 (2012).
8. M. H. Makled, E. Sheha, T. S. Shanap, and M. K. El-Mansy, *J. Adv. Res.*, **4**, No. 6: 531 (2013).
9. Yo. Ma, M. Gu, Sh. Huang, X. Liu, B. Liu, and Ch. Ni, *Materials Letters*, **100**: 166 (2013).

10. A. R. Zainun, M. H. Mamat, U. M. Noor, and M. Rusop, *Journal of Nanomaterials*, **2012**: 637637 (2012).
11. *Руководство по неорганическому синтезу* (Ред. Г. Брауэр) (Москва: Мир: 1985).
12. J. Safaei-Ghomi, S. Rohani, and A. Ziarati, *J. Nanostructures*, No. 2: 79 (2012).
13. Л. М. Ганюк, В. Д. Игнатков, С. М. Махно, П. М. Сорока, *УФЖ*, **40**, № 6: 627 (1995).
14. Л. П. Павлов, *Методы определения параметров полупроводниковых материалов* (Москва: Высшая школа: 1987).
15. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд-во физ.-мат. литературы: 1995).
16. А. Г. Баннов, С. М. Шиловская, *17 Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (18–22 апреля, 2011, Томск)*.
17. Ю. Ю. Тарасевич, *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы* (Москва: Едиториал УРСС: 2002).
18. Г. А. Луцкейкин *Методы исследования электрических свойств полимеров* (Москва: Химия: 1988).
19. А. М. Магеррамов, М. А. Нуриев, И. А. Велиев, С. И. Сафарова, *Электронная обработка материалов*, **46**, № 2: 92 (2010).

REFERENCES

1. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* [Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
2. I. P. Suzdalev, *Nanotekhnologiya: Fiziko-Khimiya Nanoklastero, Nanostruktur i Nanomaterialov* [Nanotechnology: Physics and Chemistry of Nanoclusters, Nanostructures and Nanomaterials] (Moscow: KomKniga: 2006) (in Russian).
3. N. G. Rambidi and A. V. Berezkin, *Fizicheskie i Khimicheskie Osnovy Nanotekhnologiy* [Physical and Chemical Bases of Nanotechnologies] (Moscow: Fizmatlit: 2008) (in Russian).
4. B. Nowack and T. D. Bucheli, *Environmental Pollution*, **150**, No. 1: 5 (2007).
5. M. A. Margulis, *Osnovy Zvukokhimii* [Fundamentals of Sonochemistry] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1984) (in Russian).
6. A. Ziarati, J. Safaei-Ghomi, and S. Rohani, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**, No. 4: 1069 (2013).
7. A. N. Gruzintsev and V. N. Zagorodnev, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **46**, No. 8: 975 (2012) (in Russian).
8. M. H. Makled, E. Sheha, T. S. Shanap, and M. K. El-Mansy, *J. Adv. Res.*, **4**, No. 6: 531 (2013).
9. Yo. Ma, M. Gu, Sh. Huang, X. Liu, B. Liu, and Ch. Ni, *Materials Letters*, **100**: 166 (2013).
10. A. R. Zainun, M. H. Mamat, U. M. Noor, and M. Rusop, *Journal of Nanomaterials*, **2012**: 637637 (2012).
11. *Руководство по Неорганическому Синтезу* (Ed. G. Brauer) (Moscow: Mir: 1985) (in Russian).
12. J. Safaei-Ghomi, S. Rohani, and A. Ziarati, *J. Nanostructures*, No. 2: 79 (2012).

13. L. N. Ganjuk, V. D. Ignatkov, S. M. Mahno, and P. M. Soroka, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **40**, No. 6: 627 (1995) (in Russian).
14. L. P. Pavlov, *Metody Opredeleniya Parametrov Poluprovodnikovyykh Materialov* [Methods for Measuring the Parameters of Semiconductor Materials] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1987) (in Russian).
15. A. Guinier, *Rentgenografiya Kristallov* (Moscow: Gos. Izd-vo Fiz.-Mat. Lit.: 1995) (Russian translation).
16. A. G. Bannov and S. M. Shilovskaya, *17 Mezhdunarodnaya Nauchno-Prakticheskaya Konferentsiya Studentov, Aspirantov i Molodykh Uchenykh 'Sovremennye Tekhnika i Tekhnologii' (18–22 April, 2011, Tomsk)* (in Russian).
17. Yu. Yu. Tarasevich, *Perkolyatsiya: Teoriya, Prilozheniya, Algoritmy* [Percolation: Theory, Application, Algorithms] (Moscow: Editorial URSS: 2002) (in Russian).
18. G. A. Lushcheykin, *Metody Issledovaniya Elektricheskikh Svoystv Polimerov* [Methods for Studying the Electrical Properties of Polymers] (Moscow: Khimiya: 1988) (in Russian).
19. A. M. Magerramov, M. A. Nuriev, I. A. Veliev, and S. I. Safarova, *Elektronnaya Obrabotka Materialov* [Electronic Processing of Materials], **46**, No. 2: 92 (2010) (in Russian).