

УДК 537.31

## ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ, МОДИФІКОВАНОГО ЙОДИДОМ МІДІ

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

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

*Досліджено електрофізичні властивості в надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах композитів на основі хімічно модифікованого йодидом міді високодисперсного оксиду алюмінію та поліхлортрифторетилену в інтервалі температур 25–170 °С і концентрацій CuI від 0 до 0.25 об'ємних часток. Встановлено оптимальний об'ємний вміст йодиду міді (~0.42) в композитах CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при якому міжфазна взаємодія проявляється найбільш інтенсивно, а електрофізичні параметри набувають максимальних значень. Показано, що полімерні композити, до складу яких входить CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мають вищі значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності в порівнянні з системою, яка не містить модифікованих компонентів.*

### ВСТУП

В останні десятиріччя увагу дослідників привертають технології одержання нових композиційних матеріалів, до складу яких входять нанорозмірні частинки металів, напівпровідників, оксидів тощо [1–3]. Значною мірою це обумовлено потребами нанотехнологій, що розвиваються в різноманітних галузях. Актуальність одержання таких наноматеріалів обумовлена перспективами створення на їх основі селективних сорбентів, гетерогенних каталізаторів, сенсорів, оптичних приладів, покриттів з динамічно керованими електрофізичними параметрами [4–6].

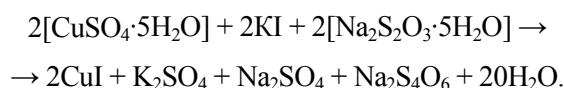
Дослідження нанорозмірних компонентів з метою одержання композиційних матеріалів надає можливість регулювати їх фазовий склад та структуру, що особливо важливо при розподіленні високодисперсних частинок в композитах. Це приводить до однорідності властивостей матеріалів та покращення їх характеристик [6, 7]. Одним з можливих вирішень цього питання може бути використання високодисперсних оксидів (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) як носіїв матриці для осадження хімічним способом електропровідних сполук. Виявлення закономірностей хімічного модифікування високодисперсних оксидів дозволяє

регулювати властивості поверхні матеріалів та сприяє підвищенню сумісності компонентів, а також покращенню електро-, теплофізичних, фізико-механічних характеристик композитів.

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

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Модифікування високодисперсного оксиду алюмінію йодидом міді (вміст до 0.5 об'ємних часток) проводили в процесі осадження CuI з водних розчинів CuSO<sub>4</sub>, KI і Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> згідно [8]:



Полімерні композити на основі CuI, CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) одержували методом пресування за температури 513 К та тиску 2 МПа. Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) складових комплексної діелектричної проникності, електропровідності ( $\sigma$ ) композитів проведено в

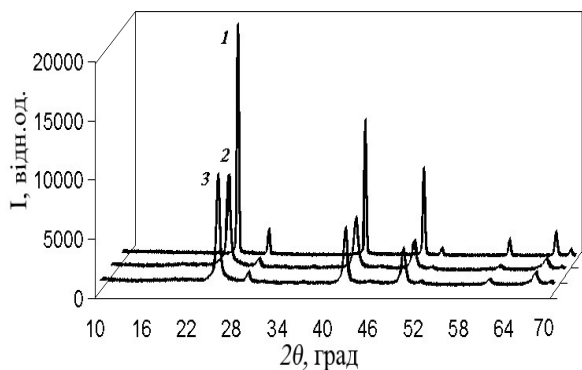
\* контактний автор [dvdrusik@ukr.net](mailto:dvdrusik@ukr.net)  
ХФТП 2013. Т. 4. № 4

надвисоко-частотному (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 [9], а електропровідність на низьких частотах 0.1, 1 і 10 кГц [10] – двохконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14. Похибка визначення  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  та  $\sigma$  не перевищувала 5 %.

Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випромінюванням  $\text{CuK}_\alpha$  – лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Брегом Brentano). Розмір кристалітів визначали по ширині відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера [11].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як видно з рис. 1, ідентифікація дифракційних максимумів вказує на присутність у всіх синтезованих зразках кубічної структури йодиду міді, а основні рефлекси зростають пропорційно вмісту  $\text{CuI}$  в зразках  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Розмір кристалітів йодиду міді на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить  $\sim 25$  нм.



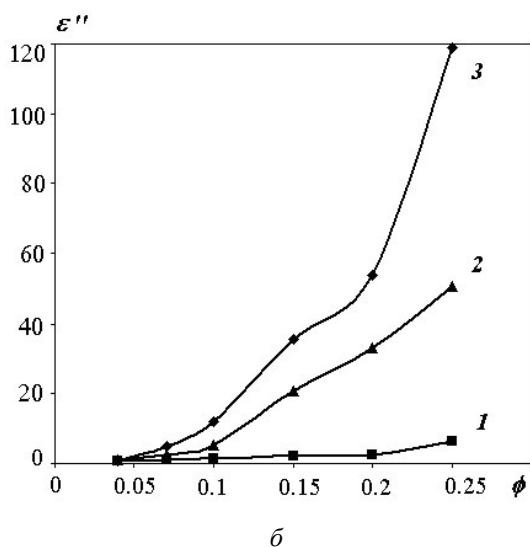
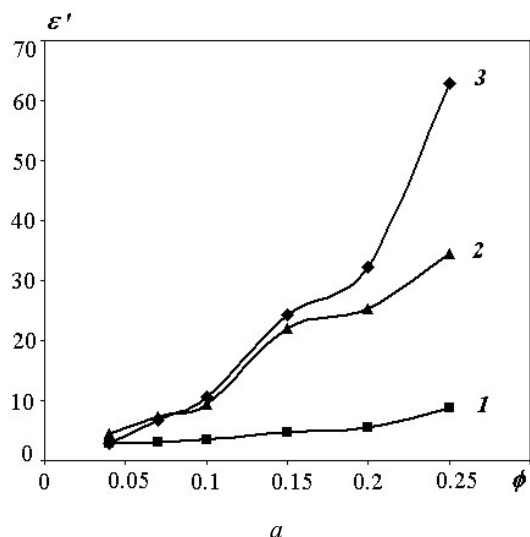
**Рис. 1.** Дифрактограми синтезованих наноконкомпозитів  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Об'ємний вміст  $\text{CuI}$ : 1 – 1; 2 – 0.5; 3 – 0.42

Електрофізичними дослідженнями експериментально встановлено оптимальні концентрації йодиду міді в системі  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0.2 < \phi < 0.6$ ), при яких спостерігали максимальні значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності, а також електропровідності. Зміна частоти електромагнітного поля від 8 до 12 ГГц при дослідженні вказаних систем, в межах похибки, не приводить до зміни значень  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$ . Модифікування поверхні оксиду алюмінію йодидом міді спричиняє збільшення значень  $\epsilon'$

та  $\epsilon''$  в НВЧ діапазоні полімерних композитів ( $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –ПХТФЕ) по відношенню до системи, що не містить модифікованих компонентів ( $\text{CuI}$ –ПХТФЕ), зокрема,  $\epsilon''$  зростає на кілька порядків (рис. 2). Це пов'язано з особливостями структурування частинок  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в полімерній матриці, а також впливом граничних шарів полімеру на електрофізичні властивості одержаних композитів. Різка зміна значень  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  на концентраційних залежностях спостерігається при меншому вмісті  $\text{CuI}$  ( $> 0.1$ ) в трьохкомпонентних системах (рис. 2), оскільки частинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що вкриті кластерами йодиду міді, утворюють в свою чергу розгалужені кластери в полімері при нижчих концентраціях. Це дає можливість зменшити кількість провідної компоненти в полімерних композитах більш ніж в два рази при збереженні тих же електрофізичних показників, що пов'язано з оптимальним розподіленням електропровідної компоненти в композитах. Подібний складний характер зміни значень  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  та  $\sigma$  спостерігали при дослідженні дисперсних оксидів, модифікованих електропровідними компонентами таких систем як  $\text{SiO}_2/\text{AgI}$  [5],  $\text{SiO}_2/\text{CuI}$  [12],  $\text{TiO}_2/\text{CuI}$  [13] з подальшим введенням в полімери. Так, для системи  $\text{SiO}_2/\text{CuI}$ , утворення тонкого шару  $\text{CuI}$  на поверхні частинок діоксиду кремнію подібне утворенню електропровідних сфер. Як відомо, змінні струми течуть в значній мірі по поверхні електропровідного матеріалу і проходять в його об'єм на товщину "скін-шару". Тому, при взаємодії з електромагнітним випромінюванням використання "сфер" є більш ефективним, ніж частинок у формі "кулі" [14].

Для зазначених систем спостерігається зростання електропровідності на низьких частотах (рис. 3). Введення  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в поліхлортрифторетилен приводить до збільшення значень електропровідності майже на два порядки величини в порівнянні з композитами  $\text{CuI}$ –ПХТФЕ. Також спостерігається зміщення порогу перколяції в область низьких концентрацій при об'ємному вмісті йодиду міді до 0.42 та незначне зменшення значень  $\sigma$  при збільшенні вмісту  $\text{CuI}$  на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0.5. Такий характер концентраційних залежностей, можливо, пов'язаний із зміною розмірів частинок йодиду міді або структури їх кластерів на поверхні оксиду алюмінію. Слід зазначити, що

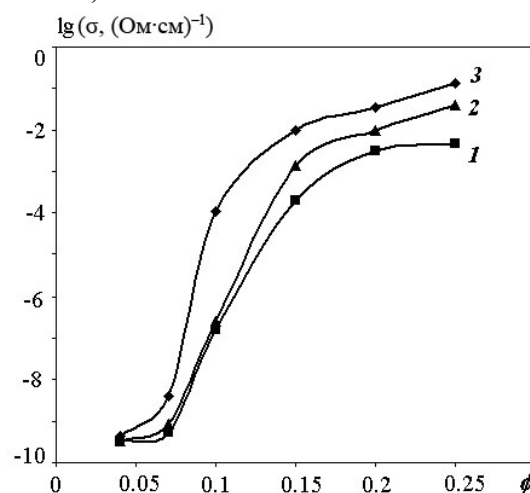
електропровідність композитів після порогу перколяції не залежить від частоти, що дає підстави для визначення перколяційних параметрів з експериментальних даних, які одержані на змінному струмі.



**Рис. 2.** Залежність  $\varepsilon'$  (а) та  $\varepsilon''$  (б) на частоті 9 ГГц полімерних нанокompозитів від об'ємного вмісту ( $\phi$ ) йодиду міді систем: 1 – CuI–ПХТФЕ, 2 – 0.5CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ, 3 – 0.42CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ

Проведений аналіз одержаних результатів з позиції теорії перколяції згідно рівняння  $\sigma = \sigma_i(\phi - \phi_c)^t$ , де  $\sigma_i$  – електропровідність наповнювача;  $\phi$  – об'ємний вміст;  $\phi_c$  – значення вмісту, що відповідає порогу перколяції;  $t$  – критичний індекс, дав можливість визначити значення порогу перколяції і критичні індекси. Так, для систем 0.42CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ

значення  $\phi_c = 0.085 \pm 0.05$  ( $t = 2.5 \pm 0.1$ ), а для CuI–ПХТФЕ значення  $\phi_c = 0.11 \pm 0.05$  ( $t = 2.6 \pm 0.1$ ).

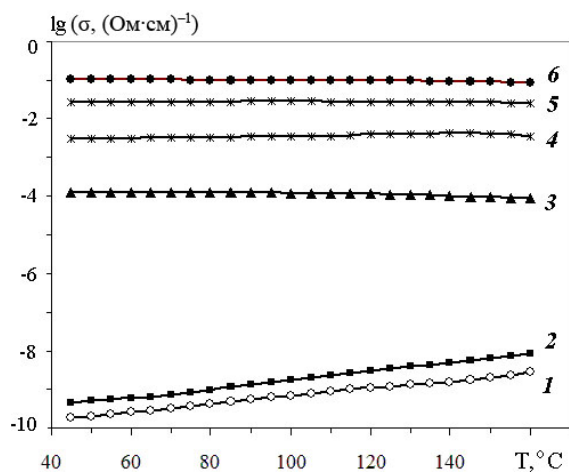


**Рис. 3.** Залежність логарифма електропровідності на частоті 100 Гц полімерних нанокompозитів від об'ємного вмісту йодиду міді систем: 1 – CuI–ПХТФЕ, 2 – 0.5CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ, 3 – 0.42CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ

Відомо, що електропровідні властивості полімерних матеріалів, які вміщують провідний наповнювач, залежать від ряду фізичних факторів, зокрема, розміщення наповнювача в полімерній матриці. Структурною особливістю композитів з певним ступенем кристалічності є "витіснення" високодисперсних частинок наповнювача з кристалічної області полімеру в аморфну, що приводить до зростання концентрації наповнювача в аморфній фазі та зростання електропровідності композитів в цілому [15]. Отже, покращення електрофізичних характеристик системи CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ по відношенню до CuI–ПХТФЕ відбувається внаслідок додаткових провідних шляхів, що виникають при розміщенні в аморфних областях полімерної матриці частинок оксиду алюмінію, які вкриті високодисперсними частинками йодиду міді. Їх формування пов'язано з трансформацією надмолекулярної структури полімера при введенні CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що забезпечує більш стабільні та високі значення електрофізичних показників композитів [16].

Проведено дослідження температурної залежності електропровідності полімерних композитів 0.42CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ПХТФЕ за різного вмісту провідної компоненти (рис. 4). З рисунку видно, що з підвищенням температури спостерігається зростання значень провідності

(криві 1, 2) для зразків, об'ємний вміст CuI в яких відповідає вмісту до порогу перколяції. Відомо, що за таких умов електропровідність визначається тунелюванням носіїв зарядів через бар'єр на межі розділу фаз, який обумовлений наявністю тонких полімерних шарів і, як відомо, залежить від відстані між частинками, діелектричної проникності полімерної матриці і роботи виходу електрона [15].



**Рис. 4.** Температурна залежність логарифма електропровідності на частоті 100 Гц полімерних нанокompatитів 0.42CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПХТФЕ. Об'ємний вміст йодиду міді: 1–0.04; 2–0.07; 3–0.1; 4–0.15; 5–0.2; 6–0.25

Для зразків з вмістом йодиду міді після порогу перколяції спостерігається незначне зменшення електропровідності з підвищенням температури, що можливо пов'язано з зміною електронного стану провідної фази на поверхні високодисперсного оксиду алюмінію за даних технологічних умов синтезу CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Це обумовлено металічним типом поверхневої електропровідності, що пов'язано з наявністю дефектів кристалічної структури на поверхні наночастинок CuI. Враховуючи металічний тип провідності на міжфазних поверхнях,

оптимальною концентрацією CuI на поверхні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може бути значення, дещо вище за поріг перебігу. Оскільки при подальшому зростанні вмісту провідної фази на поверхні високодисперсного оксиду ( $\phi > \phi_c$ ) відбувається зростання розмірів частинок CuI, то питома кількість дефектів кристалічної структури, відповідно, повинна зменшитися. Таким чином пояснюється зменшення електропровідності полімерних композитів (рис. 3) при зростанні вмісту CuI на поверхні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 0.42 до 0.5 об'ємних часток.

## ВИСНОВКИ

Досліджено електрофізичні властивості синтезованих нанокompatитів на основі високодисперсного оксиду алюмінію з осадженим на його поверхні йодидом міді.

Показано, що значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від вмісту йодиду міді в композитах CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПХТФЕ і досягають максимальних значень при об'ємному вмісті 0.42, що пов'язано з оптимальним розподілом частинок CuI на поверхні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і утворенням максимальної поверхні міжфазної взаємодії.

Введення в полімер модифікованого йодидом міді оксиду алюмінію сприяє підвищенню електропровідності за кімнатної температури та зміщенню порогу перколяції в область нижчих концентрацій в порівнянні з системою, яка не містить модифіковані компоненти.

Технологічні умови модифікування високодисперсного оксиду алюмінію дозволяють регулювати в широкому діапазоні значення електрофізичних, фізико-механічних характеристик полімерних композитів CuI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПХТФЕ.

## Електрофізические свойства полимерных композитов на основе высокодисперсного оксида алюминия, модифицированного йодидом меди

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

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, dvdrusik@ukr.net*

*Исследованы электрофизические свойства в сверхвысокочастотном диапазоне и на низких частотах композитов на основе химически модифицированного йодидом меди высокодисперсного*

оксида алюмінія в інтервалі температур 25–170 °С і концентрацій от 0 до 0.25 об'ємних долей. Установлено оптимальне об'ємне содержание йодиду міді (~0.42) в композитах  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , при котром межфазное взаємодія проявляється найбільше інтенсивно, а електрофізичні параметри мають максимальні значення. Показано, що полімерні композити, що містять  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , мають більш високі значення дійсної і мнимі частини складної діелектричної проникності і електропровідності в порівнянні з системою, котра не містить модифікованих компонентів.

## Electrophysical properties of polymer nanocomposites on based highly disperse aluminum oxide modified with copper iodide

Mazurenko R.V., Gunya G.M., Makhno S.N., Gorbik P.P.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, dvdrusik@ukr.net

The electrophysical properties of highly disperse aluminum oxide chemically modified with copper iodide have been studied in the superfrequency range and at low-frequencies in the temperature range 25–170 °С and the volume concentration from 0 to 0.25. The optimum volume content has been found of copper iodide (~0.42) in the composites  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , when the interfacial interaction is the most intensiv and the maximum values of electrical parameters take place. It has been shown that the polymer composites containing  $\text{CuI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  have higher values of the real and image parts of complex dielectric permittivity and conductivity as compared with a system without modified components.

**Keywords:** aluminum oxide, copper iodide, conductivity, dielectric permittivity, interfacial interaction

### ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Москва: Физматлит, 2005. – 416 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – Москва: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. – Москва: Физматлит, 2008. – 456 с.
4. Nowack B., Bucheli T.D. Occurrence, behavior and effect of nanoparticles in the environment // Environ. Pollut. – N 150. – 2007. – P. 5–22.
5. Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии / Под ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна // Сост. П.П. Горбик, В.В. Туров. – Киев: Наук. думка, 2011. – 444 с.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
7. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 64–73.
8. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэр. – Москва: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1521.
9. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // Укр. фіз. журнал. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627–629.
10. Павлов Л.П. Методы определения параметров полупроводниковых материалов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – Москва: Гос. Изд-во физ.мат. литературы, 1995. – 604 с.
12. Мазуренко Р.В., Махно С.М., Міщенко В.М. та ін. Електрофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі йодиду міді // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – Т. 33, № 12. – С. 1603–1611.
13. Mazurenko R.V., Makhno S.N., Mischenko V.N., Gorbik P.P. Elektrophysical properties of

- nanocomposites on basis of titanium dioxide and iodide of copper // Multifunctional nanomaterials. (Uzhgorod, Ukraine, 12-14 May, 2011). – P. 104.
14. *Никольский В.В., Никольская Т.И.* Электродинамика и распространение радиоволн. – Москва: Наука, 1989. – 315 с.
15. *Анели Дж. Н.* Влияние ультразвука на электропроводность электропроводящих полимерных композитов // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, Вып. 3. – С. 24–29.
16. *Коваленко Н.А., Сыроватская И.К.* Исследование физических свойств композиций на основе политетрафторэтилена с электропроводящими наполнителями сложного состава // Пластмассы. – 2000. – № 4. – С. 9–11.

*Надійшла 12.06.2013, прийнята 13.09.2013*