

Електроактивні нанокompозити на основі поліаніліну і титанату барію

М. М. Загорний, А. Г. Жигоцький, А. В. Рагуля

Досліджено вплив тиску пресування на електрофізичні характеристики нанокompозитів поліанілін—BaTiO₃, синтезованих in situ. Дослідження частотної залежності реактивного опору поліанілін—BaTiO₃ дозволило встановити вклад індукційної та ємності складових реактивного опору в загальний опір в залежності від хімічного складу нанокompозита.

Вступ

Поряд з TiO₂ в якості нанокристалічної складової нанокompозита поліаніліну (ПАН) застосовується BaTiO₃, що має суттєве значення як з теоретичної, так і з прикладної точок зору. Це зумовлено тим, що BaTiO₃ в залежності від природи і кількості допанту може проявляти *n*- та *p*-провідність, специфічні оптичні властивості, в тому числі добре виражені сегнетоелектричні властивості [1, 2]. В зв'язку з цим можна очікувати наявність специфічних електричних властивостей в системі ПАН—BaTiO₃ внаслідок взаємодії електроактивного полімеру з сегнетоелектричним нанопорошком BaTiO₃, який характеризується підвищеною концентрацією кисневих вакансій в кристалічній ґратці. Одразу ж необхідно відмітити, що в порівнянні з системою ПАН—TiO₂ відомо дуже мало наукових праць, де досліджується система ПАН—BaTiO₃.

В попередніх роботах в композитах ПАН—BaTiO₃ полімерні матриці мали питомий опір близький до опору сегнетоелектрика (10^{14} — 10^{12} Ом·см). Дуже цікавою є робота [3], в якій подано результати дослідження електричних властивостей композитів BaTiO₃ з поліаніліном як полімерною матрицею з питомим опором 10^6 Ом·см. Для синтезу композитів ПАН—BaTiO₃ нанопорошки BaTiO₃ отримували золь-гель методом з гідроксиду барію і тетраоксититанату з кінцевою термообробкою при 1250 °С. Формування нанокompозитів з вмістом 70—95% (мас.) BaTiO₃ здійснювали методом окиснювальної полімеризації аніліну. Зразки для дослідження вольт-амперних характеристик $I = f(U)$ отримували пресуванням порошків нанокompозитів під тиском 300 МПа. Поляризацію нанокompозитів проводили при 15 В на протязі 30 хв. На жаль, не вказуються розміри таблеток, тому важко аналізувати дійсні умови поляризації. Аналіз характеристик $I = f(U)$ для зразків ПАН—BaTiO₃ до і після поляризації показав, що вони мають нелінійний характер, а рух зарядів в них відбувається у відповідності до обмежувальних умов руху просторових зарядів. При цьому виникаючий у нанокompозиті струм визначається величиною напруги, що прикладається до зразка, відстанню між частинками сегнетоелектрика і концентрацією пасток просторового заряду. Критична напруга збільшується з підвищенням вмісту BaTiO₃ у нанокompозиті. Процес поляризації нанокompозитів ПАН—BaTiO₃ автори роботи [3] пояснюють виникненням просторових зарядів на інтерфейсах, утворенням внутрішнього електричного поля, направленої протилежно зовнішньому.

© М. М. Загорний, А. Г. Жигоцький, А. В. Рагуля, 2008

Аналіз робіт по формуванню нанокompозитів з нанопорошками BaTiO_3 показав, що практично відсутні дослідження, в яких би системи вивчалися у широкому діапазоні концентрацій і з невеликим концентраційним градієнтом. Разом з цим треба відмітити, що в цих роботах не досліджується вплив великих площ поверхні інтерфейсів на структурні, поверхневі і функціональні властивості нанокompозитів. Такий аспект проблеми представляє значний теоретичний і прикладний інтерес з точки зору реалізації перколяційних ефектів, досягнення екстремальних характеристик наноструктурних матеріалів. Достатньо нагадати, що поріг перколяції досягається при невеликих концентраціях однієї із фаз [4], в деяких випадках при $\sim 1\%$ (об.) [5]. Це можливо, коли компоненти електроактивні і знаходяться в нанорозмірному стані, і тим більше, коли один із них (гість-полімер) синтезується у присутності другого (хазяїна), який може бути напівпровідником або сегнетоелектриком з високорозвинутою структурованою поверхнею. Саме тому в роботі наведено результати дослідження електрофізичних характеристик порошоків нанокompозитів на основі ПАН і BaTiO_3 , синтезованих методом окиснювальної полімеризації мономера аніліну, в присутності нанопорошку BaTiO_3 . Проведено вивчення впливу тиску під час пресування нанокompозитів на щільність та їх пористість. Нанопорошок BaTiO_3 з середнім розміром частинок 50—100 нм був синтезований в ІПМ НАН України.

Експериментальна частина

Синтез нанокompозитів ПАН— BaTiO_3 проводили за методикою роботи [6], але тільки з тією різницею, що порошок BaTiO_3 спочатку модифікували 1%-ним розчином анілінсульфату в диметилформаміді на протязі трьох годин. Потім сегнетоелектрик додавали в реакційну систему. Синтез самого поліаніліну здійснювали за методикою роботи [7].

Нанокompозитні порошки пресували в закритій сталій прес-формі діаметром 10 мм на гідравлічному пресі марки “ЗИМ” тип 17125, № 4809. Імпедансні характеристики (реактивний $R_{\text{реакт}}$ та уявний опір $R_{\text{уяв}}$) вимірювали в діапазоні частот 0,1—50 000 Гц за допомогою імпедансного аналізатора Z-meter (США) на таблетках діаметром 10 і висотою 2—3 мм. Напруга вимірювального сигналу складала 20 мВ, максимальний струм — 0,01 А. Діелектричну проникність ϵ зразків ПАН і нанокompозитів ПАН— BaTiO_3 визначали на вимірювачі добротності ТЕСЛА ВМ60 в інтервалі частот 50—36 МГц при температурі 20 °С.

Результати та їх обговорення

Під час синтезу електроактивних матеріалів на основі нанопорошку BaTiO_3 методом полімеризації мономерів у присутності твердої поверхні оксидної фази важливою проблемою є її ефективна модифікація з метою збереження високої дисперсності функціональної фази на усіх стадіях формування нанокompозитів. Дана робота направлена на вивчення впливу модифікованого порошку BaTiO_3 на електричні та діелектричні властивості поліаніліну. Результати дослідження впливу вмісту модифікованого BaTiO_3 на вихід продукту, питому щільність пресованих зразків подані у табл. 1. З наведених даних випливає, що збільшення вмісту модифікованих частинок титанату барію в реакційній системі приводить до підвищення виходу і щільності синтезованих композитів ПАН— BaTiO_3 . Досліджено опір змін-

Т а б л и ц я 1. Властивості нанокompозитів на основі поліаніліну і титанату барію

Співвідношення оксидна фаза : мономер	Вихід продукту, %	Питома щільність, г/см ³
100 : 100	78,0	1,32
25 : 75	83,59	1,68
50 : 50	89,7	1,91
75 : 25	92,6	2,52

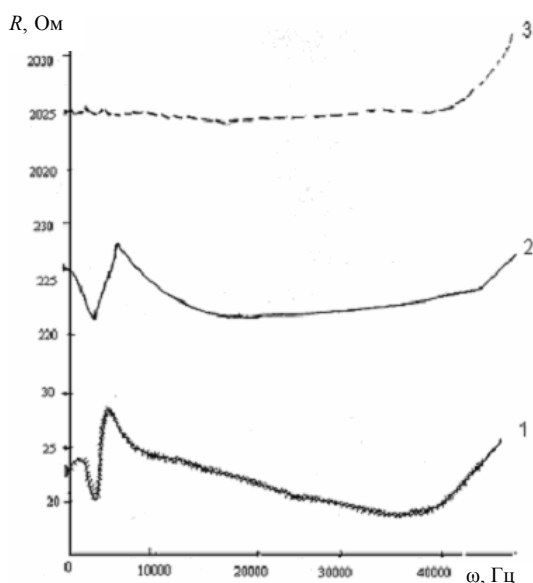


Рис. 1. Залежність опору ПАН (1) і композитів ПАН—50% (мас.) ВаТіО₃ (2) та ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃ (3) від частоти змінного струму електричного поля.

ного струму на зразках поліаніліну з різним вмістом ВаТіО₃. Результати експериментів подані на рис. 1. Характер залежності опору поліаніліну і нанокompозитів на його основі від частоти змінного струму суттєво залежить від складу системи. Аналіз кривих

залежностей $R_{\text{реакт}} = f(\omega)$ для нанокompозитів ПАН—ВаТіО₃ показує, що із збільшенням вмісту ВаТіО₃ в нанокompозиті інтенсивність стрибка (підвищення-зниження) опору при частоті електричного поля 3000 Гц зменшується і при вмісті 75% (мас.) ВаТіО₃ стрибок практично зникає. При цьому $R_{\text{уяв}}$ суттєво збільшується, що може свідчити про домінуючу роль індуктивної складової опору в усьому інтервалі частот. Це означає, що зі збільшенням вмісту ВаТіО₃ до 75% (мас.) $R_{\text{реакт}}$ та $R_{\text{уяв}}$ в досліджувальному діапазоні частот зростають, бо домени ВаТіО₃ можуть сприяти поляризаційним ефектам ПАН у електричному полі, завдяки чому вклад індуктивної складової опору суттєвий. На відміну від ПАН, для систем ПАН—ВаТіО₃ в області частот 30 000—50 000 Гц опір практично незмінний і складає відповідно 224 і 2025 Ом, а $R_{\text{уяв}}$ збільшується від 10 до 30 Ом. Аналізуючи форму і положення кривих залежностей $R_{\text{реакт}} = f(\omega)$ для композитів ПАН—ВаТіО₃, можна зробити висновок про суттєвий вплив природи сегнетоелектрика і доменної структури ВаТіО₃ на провідність. Вплив проявляється в позитивному абсолютно високому значенні $R_{\text{уяв}}$ на відміну від композита ПАН—ТіО₂ [6] з напівпровідниковою оксидною фазою, значний вклад в опір якого вносить ємнісна складова ($R_{\text{уяв}} < 0$). Композит ПАН + 75% (мас.) ВаТіО₃ виявляє практично незмінність реактивного опору в інтервалі частот 0,1—50 000 Гц. В табл. 2 подано електрофізичні характеристики композитів ПАН—ВаТіО₃.

Композити, особливо ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃, мають високу пористість і низьку на два порядки провідність в порівнянні з ПАН. З метою одержання нанокompозитів з мінімальною пористістю порошки ПАН і ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃ пресували при різному тиску (8—800 МПа). Результати наведено у табл. 3. З наведених даних випливає, що із збільшенням концентрації порошку ВаТіО₃ спостерігаються підвищення пористості нанокompозитів на основі ПАН і одночасно суттєве зниження їх провідності, а також що максимальну щільність для нанокompозита можна досягти при тиску 800 МПа. Пористість нанокompозитів при збільшенні тиску вище за 500 МПа практично не змінюється. В процесі пресування нанокompозита з'являється можливість одержання нанокompозитів ПАН—ВаТіО₃ із заданою пористістю і діелектричною проникністю, що досить важливо для створення матеріалів з високими діелектричними властивостями. Для дослідження впливу тиску при пресуванні нанопорошків та їх пористості на ϵ композита проводили експерименти на зразках ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃ в інтервалі частот 50 Гц—36 МГц (рис. 2). Видно, що для зразків ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃ із зменшенням пористості з 37 до 22% ϵ композита підвищується у всьому інтервалі досліджених частот і при 50 кГц відповідно становить 100 і 330. При збільшенні частоти електричного поля різниця в значеннях ϵ нанокompозитів із різною пористістю зменшується і при 36 МГц вона набуває практично одного і того ж значення (10).

Таким чином, у роботі досліджено вплив концентрації сегнетоелектрика на електрофізичні характеристики композитів. Встановлено, що із збільшенням вмісту ВаТіО₃ до 75% (мас.) в нанокompозиті провідність зменшується на два порядки на відміну від ПАН, а максимальне значення ϵ досягає 330 на частоті 50 кГц. Визначено, що одним із важливих параметрів структури нанокompозитів ПАН—ВаТіО₃

Т а б л и ц я 2. Електрофізичні характеристики ПАН і нанокompозитів на його основі з різним вмістом ВаТіО₃

Композит	Пористість, %	$R_{\text{реакт}}$, Ом	ρ , Ом·см	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
ПАН	6	24	13	0,07
ПАН—50% (мас.) ВаТіО ₃	18	224	143	0,0068
ПАН—75% (мас.) ВаТіО ₃	28	2025	1389	0,00072

Т а б л и ц я 3. Щільність композита ПАН—75% (мас.) ВаТіО₃ в залежності від тиску пресування

P , МПа	h , см	$\rho_{\text{експ}}$, г/см ³	Пористість, %
80	0,51	2,25	37
240	0,445	2,6	28
400	0,422	2,75	24
560	0,42	2,76	24
800	0,4165	2,81	22

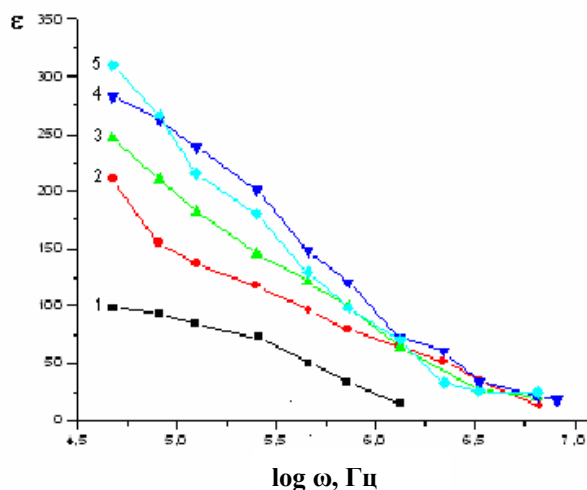


Рис. 2. Залежність ϵ композита ПАН—75% (мас.) BaTiO_3 від частоти електричного поля ω під тиском пресування (МПа): 1 — 80; 2 — 240; 3 — 400; 4 — 560; 5 — 800.

ϵ пористість, яка визначає їх електричні властивості. Завдяки комплексу електричних властивостей нанокompозити поліаніліну з BaTiO_3 можуть бути використані при розробці

електричних, піроелектричних перетворювачів, газових сенсорів.

Висновки

Дослідження частотної залежності реактивного опору нанокompозитів ПАН— BaTiO_3 дозволило визначити вклад індукційної і ємності складових реактивного опору в загальний опір в залежності від хімічного складу композита. Досліджено вплив вмісту нанопорошку сегнетоелектрика BaTiO_3 на електрофізичні характеристики нанокompозитів. Встановлено, що із збільшенням концентрації BaTiO_3 до 75% (мас.) провідність зменшується з 10^{-3} до 10^{-4} $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Проведено дослідження впливу тиску пресування від 80 до 800 МПа на пористість і електрофізичні характеристики нанокompозитів. Показано, що мінімальна пористість для ПАН досягається вже при 240 МПа, а для нанокompозитів пористість практично не змінюється при 800 МПа. При тиску 800 МПа ϵ композита ПАН— BaTiO_3 досягає 330, в той час як пористість зменшується тільки в 1,7 рази. Синтезовані нанокompозити поліаніліну з титанатом барію можуть бути застосовані при розробці газових сенсорів і каталітично-активних матеріалів.

1. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. — М.: Мир, 1981. — 526 с.
2. Zang S. B., Das-Gupta D. K. Pyroelectricity: Fundamentals and application // *Ferroelectrics Rev.* — 2000. — 2. — P. 217—254.
3. Sonani P., Kale B. B., Amalnerker D. P. Charge transport mechanism and the effect of polyding on the current-voltage characteristic of conducting polyaniline — BaTiO_3 composites // *Synth. Met.* — 1999. — 106. — P. 53—58.
4. Yie J., Choi G. Percolation behaviour of conducting-insulator composites // *J. Electroceramics.* — 1999. — No. 3—4. — P. 361—369.
5. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials // *J. Phys. Chem.* — 2001. — B105, No. 36. — P. 8475—8491.
6. Загорный М. Н., Лобунец Т. Ф. Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 16. — С. 64—68.
7. Загорный М. Н., Жигонский А. Г., Лашкарев и др. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава // *Наноструктурное материаловедение.* — 2008. — № 1. — С. 14—19.