

05

## Электропроводность композитов с нестехиометрическими соединениями титана

© А.В. Ишков, А.М. Сагалаков

Алтайский государственный университет, Барнаул  
E-mail: olg168@ Rambler.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2005 г.

Приведены результаты исследований электрических свойств новых полимерных композиционных материалов с нестехиометрическими проводящими соединениями титана. В этих композитах обнаружен эффект дополнительного структурирования наполнителя за порогом протекания. Проводимость в материалах является контактной, а проводящие структуры при различных содержаниях наполнителя характеризуются отличающейся друг от друга морфологией.

PACS: 77.84.Lf, 72.10.-d

Электропроводящие полимерные композиты широко применяются для получения проводящих покрытий, тепловых и радиационных экранов, токосъемников, заземлителей и пр. [1]. Ранее нами были предложены перспективные проводящие композиты, в которых в качестве проводящей основы используются нестехиометрические соединения титана типа фаз включения: карбиды  $TiC_x$ , нитриды  $TiN_x$  и карбонитриды  $TiC_xN_y$  (где  $0.5 < x$  или  $x + y \leq 1.0$ ) [2,3]. Эти наполнители обладают преимуществами по сравнению с широко используемыми в настоящее время для создания электропроводящих композитов порошками Au, Ag, посеребренными Ni и Fe и др. Кроме их меньшей стоимости и возможности простого получения по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, нестехиометрические соединения титана характеризуются тугоплавкостью, высокой механической прочностью и электропроводностью, а также стойкостью к воздействию различных внешних факторов, что приводит к повышению стабильности электрофизических характеристик композитов.

При создании любых электропроводящих композиционных материалов одним из основных вопросов является определение природы электропроводности в материале. Кроме того, по мере роста содержания наполнителя в композите происходит эволюционирование его проводящей структуры, что также влияет на свойства материала. Решение этого комплекса проблем является основным при создании и изучении нового класса полимерных проводящих материалов, какими и являются рассматриваемые композиты.

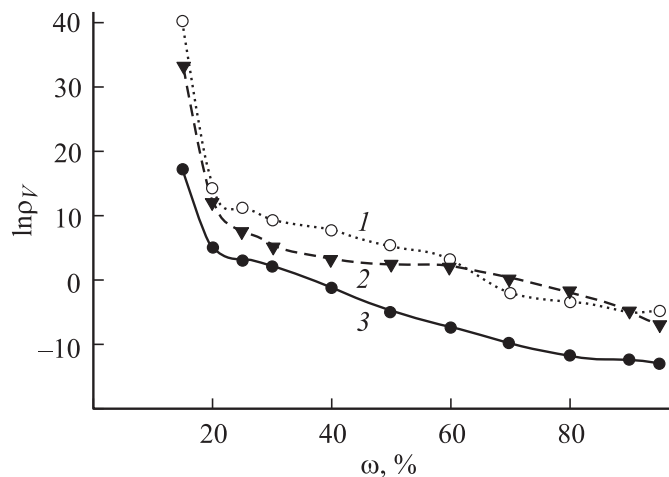
В настоящем сообщении приводятся результаты исследований природы проводимости в проводящих полимерных композитах с нестехиометрическими соединениями титана.

Проводящие наполнители получали по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза взаимодействием порошка титана различных марок с углеродом, азотом и органическим веществом, содержащим в своем составе оба указанных элемента [4]. Состав готовых продуктов подтверждали химическим и рентгенофазовым анализом. Для получения композитов применяли фракцию полученных наполнителей с  $d < 100 \mu\text{m}$ .

В качестве полимерной основы композитов использовали различные термореактивные и термопластичные полимеры. Для получения композитов использовали порошковую технологию, смешение компонентов в расплаве на вальцах или экструдере. Электропроводность материалов измеряли потенциометрическим четырехэлектродным методом.

Как следует из зависимости сопротивления полученных материалов от их состава, приведенной на рис. 1, у них наблюдается известная из литературы зависимость электропроводности от содержания проводящей фазы за перколяционным переходом [5].

В то же время особенностью исследованных материалов является наличие на кривых  $\ln(\rho_V) = f(\alpha)$  небольшого перегиба в области высоких концентраций наполнителя, резко изменяющего проводимость материала на величину от 5 до  $10 \ln(\rho_V)$ . Положение и величина указанного скачка сопротивления не отвечает обычным пороговым значениям, тем более что перколяционный переход в этих системах уже реализовался, поэтому можно говорить о проявлении у изученных композитов эффекта дополнительного структурирования проводящего наполнителя. Этот эффект мы связываем с анизотропией линейных размеров частиц наполнителя (выражаемой отношением диаметра частицы к ее длине —  $d/l$ ) и существованием преимущественного направления

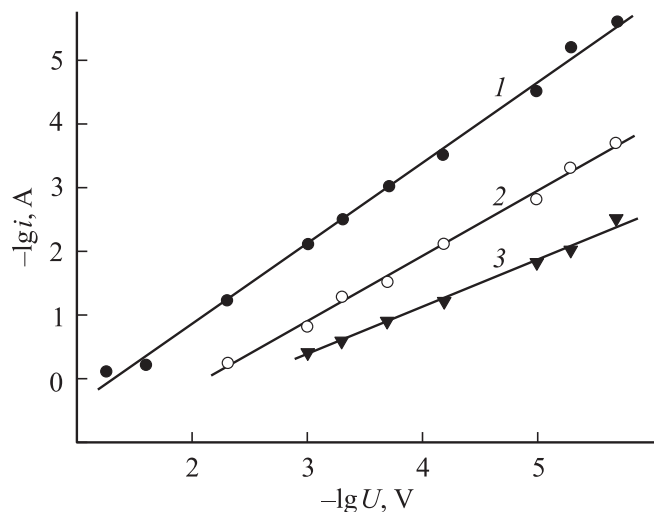


**Рис. 1.** Концентрационные зависимости электропроводности материалов на основе фторопласта-4 и различных наполнителей, полученных по порошковой технологии: 1 — TiC<sub>0.9</sub>; 2 — TiNi<sub>0.5</sub>; 3 — TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.4</sub>.

роста проводящих кластеров в материале [6]. Анизотропия на обоих уровнях связана с особенностями технологии получения наполнителя и композита соответственно.

Известно, что существование в объеме электропроводящего наполненного композита структур, образованных прямыми контактами частиц, проявляется в линейности вольт-амперной характеристики материалов [1,7]. При достижении границы протекания в материале образуются проводящие каналы из контактирующих частиц наполнителя от одной его грани образца до другой, и сопротивление такой системы будет описываться законом Ома.

Линейная зависимость между током и напряжением (рис. 2) характеризует проводимость исследованных материалов во всех концентрационных областях за порогом перколяции как контактную по металлическому типу. Проводимость низконаполненных композитов связана с существованием в его объеме одно- и двумерных структур наполнителя. В высоконаполненном композите образуются трехмерные проводящие структуры, образованные контактами между частицами



**Рис. 2.** Вольт-амперограммы различных материалов; 1 — 25%  $TiC_{0.75}$  в связующем ПАИС-104; 2 — 50%  $TiN_{0.95}$  в смоле ЭД-20; 3 — 75%  $TiC_{0.5}N_{0.4}$  в полиэтилене.

наполнителя [1,6,7]. В переходной области, которой соответствует перегиб на рис. 1, очевидно, наблюдается смена этих двух предельных структур.

Как было указано выше, факт дополнительного структурирования проводящих наполнителей в изученных материалах можно объяснить присутствием в порошках наполнителей определенной доли частиц вытянутой формы, образованных при высокотемпературном синтезе с участием дендритов и игольчатых агломератов исходного титана. При формировании структуры высоконаполненного композита эти частицы и будут образовывать дополнительные проводящие структуры.

Доля таких частиц в случае карбидов, нитридов и карбонитридов различна вследствие различных скоростей усвоения азота и углерода поверхностью титана в процессе синтеза [8]. Так, доля частиц с отношением  $d/l = 0.2-0.3$  для  $TiC_x$ , полученного синтезом сжиганием из титана марки ПТК, определенная нами подсчетом по микрофотографиям, доходит до 20–22 vol.% [9].

Таким образом, у исследованных электропроводящих композиционных материалов с нестехиометрическими соединениями титана наблюдается новый эффект — дополнительное структурирование проводящих наполнителей за границей протекания. Комплекс проведенных исследований позволил установить природу проводимости в этих материалах и изучить указанный эффект. Проводимость в указанных материалах является контактной, а проводящие структуры при различных содержаниях наполнителя характеризуются отличающейся друг от друга морфологией.

Исследование выполнено в рамках проекта, поддержанного грантом президента РФ № МК-1922.2005.3.

## Список литературы

- [1] *Гуль В.Е., Шенфильд Л.В.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- [2] *Патент* РФ № 2189998 // БИ. 2002. № 27.
- [3] *Патент* РФ № 2237071 // БИ. 2004. № 27.
- [4] *Химия синтеза сжиганием* / Под ред. М. Коидзуми. Пер. с японск. М.: Мир, 1998.
- [5] *Efros A.L., Shklovskii V.I.* // Phys. Stat. Solid (B). 1976. V. 76. P. 475.
- [6] *Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г.* и др. // ВМС. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
- [7] *Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т.* // Успехи химии. 1983. Т. LI. В. 8. С. 1336.
- [8] *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991.
- [9] *Ишков А.В., Сагалаков А.М.* // Вестник ТГУ. Бюл. 2005. № 44. Апрель. С. 24.