

06

Сравнительное исследование диэлектрических свойств полимерных композитов с титанатом бария, модифицированным различными видами нанотрубок

© С.В. Мякин,^{1,2} С. Гуань,¹ М.М. Сычев,^{1,3} Л.Ш. Боридько,¹ О.Ю. Синельщикова³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, 190013 Санкт-Петербург, Россия

²Институт аналитического приборостроения РАН, 198095 Санкт-Петербург, Россия

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 октября 2024 г.

Принято к публикации 17 октября 2024 г.

Изучено влияние модифицирования субмикронных частиц титаната бария осаждением различных видов нанотрубок (углеродных одностенных и многостенных, а также состоящих из полититаната калия $K_2Ti_6O_{13}$) на диэлектрические свойства композитов, получаемых при его введении в состав полимерного связующего цианэтилового эфира поливинилового спирта. Установлено, что введение всех используемых видов нанотрубок в относительно небольших количествах (до 0.1 vol.%) приводит к росту диэлектрической проницаемости композитов за счет повышения структурной однородности материала, а при более высоких количествах углеродных нанотрубок — к перколяции с резким ростом электропроводности за счет образования каналов проводимости в виде сетчатых структур, образуемых соприкасающимися нанотрубками. Показано, что диэлектрическая проницаемость композитов возрастает с увеличением фрактальной размерности и уменьшением лакунарности — характеристики неоднородности распределения наполнителя в полимерной матрице.

Ключевые слова: полимерные композиты, титанат бария, нанотрубки, диэлектрическая проницаемость, лакунарность.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59728.350-24

Введение

Композиты на полимерной основе, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) в сочетании с низкими диэлектрическими потерями, находят широкое применение в современной электронике [1–12], в частности, для создания функциональных слоев в высокоомощных конденсаторах [1–9], а также устройствах гибкой и растягиваемой электроники [10,11]. Для улучшения целевых характеристик материалов данного типа необходимы как использование компонентов (связующего и наполнителя) с высокой диэлектрической проницаемостью, так и регулирование межфазных взаимодействий между ними [2,6–9,12], одним из перспективных подходов к которому является введение в состав композитов углеродных нанотрубок в качестве структурирующей добавки [9]. Ранее нами было показано, что диэлектрическая проницаемость композитов на основе связующего цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) и сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария $BaTiO_3$, имеющих одни из наиболее высоких значений диэлектрической проницаемости (25–35 и свыше 4000 соответственно) среди полимеров и неоргани-

ческих веществ, даже при оптимальном соотношении компонентов не превышает 60–100, однако может быть значительно повышена за счет модифицирования поверхности наполнителя, в частности, за счет введения нанокремниевых добавок — шунгитового углерода [13], графена [14,15] и фуллеренола [16]. В [17] был продемонстрирована возможность использования многостенных углеродных нанотрубок в сочетании с оксидами никеля и меди для получения высокоэффективных электродных материалов для суперконденсаторов, при этом достижение требуемых электрических характеристик (в частности, удельной емкости) было обусловлено формированием системы химических связей углерод–металл и углерод–кислород–металл между нанотрубками и оксидной матрицей. В [18] похожий подход был использован для создания материалов, включающих оксид никеля и восстановленный оксид графена, связанные системой углеродных нанотрубок, и отличающихся улучшенными емкостными характеристиками за счет высокоразвитой поверхности, наличия пористых каналов переноса ионов и перколяционных каналов электронной проводимости.

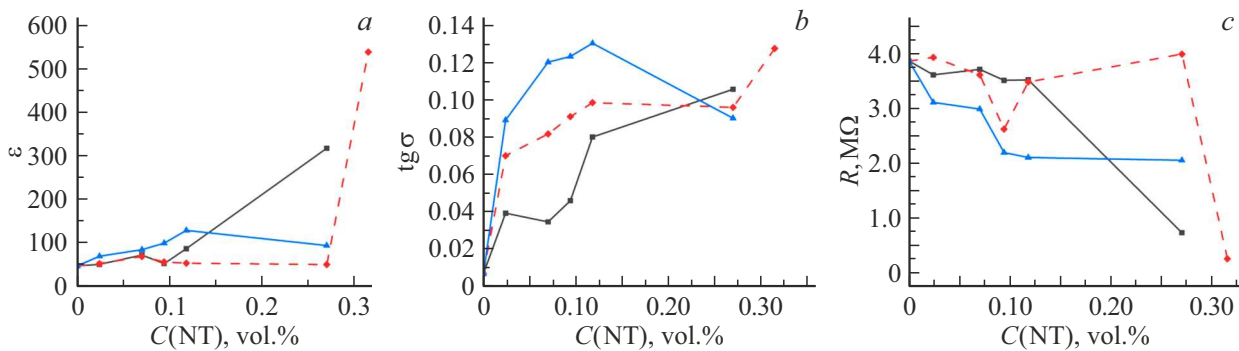


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а), диэлектрических потерь (b) и электрического сопротивления (с) композитов от содержания МУНТ (---◆---), ОУНТ (—■—) и нанотрубок на основе $K_2Ti_6O_{13}$ (—▲—). Линии на графике представлены для наглядности.

В серии наших работ [19,20] было установлено, что основным фактором, определяющим улучшение диэлектрических свойств, является повышение однородности распределения наполнителя в полимерной матрице, достигаемое за счет усиления межфазных взаимодействий между ними и количественно характеризующееся изменением фрактальных характеристик микроструктуры композитов. В продолжение рассматриваемых исследований в настоящей работе изучена возможность регулирования структуры и диэлектрических характеристик аналогичных композитов за счет модифицирования наполнителя различными видами нанотрубок, предположительно способных как к образованию связей с частицами наполнителя и полимером, так и к формированию каналов проводимости в материале.

1. Экспериментальная часть

Сегнетоэлектрический наполнитель титанат бария $BaTiO_3$ (Fuji Titanium, Япония, размер частиц около $0.5 \mu m$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 4400$) модифицировали тремя видами нанотрубок:

1) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ-2, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, диаметр $d \sim 12 \text{ nm}$, длина $L \sim 5 \mu m$, удельная поверхность $S_{sp} = 260 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$);

2) одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ TUBALL, OCSiAl, Новосибирск, $d = 1.6 \pm 0.4 \text{ nm}$, $L > 5 \mu m$, $S_{sp} = 500-1000 \text{ m}^2/\text{g}$);

3) нанотрубки на основе полтитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$ ($d \sim 10 \text{ nm}$, $L > 1 \mu m$, $S_{sp} \approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$), синтезированные посредством гидротермальной обработки $TiO(OH)_2$ в растворе КОН по методике, подробно описанной в работе [21].

Нанотрубки осаждали из водных суспензий в количествах, соответствующих $0.02-0.40 \text{ mg}$ нанотрубок на 1 g $BaTiO_3$, при кипячении с последующей сушкой до постоянного веса. Модифицированный титанат бария вводили в связующее — цианоэтиловый эфир поливинилового спирта ЦЭПС (ПБ-паста, Shanghai Keyan Phosphor

Technology Co, Ltd., Китай, диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 27$). После сушки содержание $BaTiO_3$ в композитах составляло около $34 \text{ vol.}\%$.

Для измерения электрических характеристик слоев композитов толщиной около $50 \mu m$ (измеряемой с использованием индикаторного толщиномера производства НПФ „Завод Измерон“) наносили на поверхность стеклянных подложек, покрытых алюминиевой фольгой. Затем на поверхность образцов наносили электроды из проводящей пасты „Контактол серебряный“, высушивали их, после чего измеряли размеры и рассчитывали площадь для последующего измерения электрических свойств.

Электрические характеристики изготовленных образцов измеряли с использованием измерителя иммитанса E7-20 (производства ОАО „МНИПИ“, Минск, Республика Беларусь), подключая клеммы прибора к алюминиевой подложке и трем электродам из контактола с усреднением полученных данных. Измерения проводили при частоте от 25 Hz до 1 MHz . Непосредственно измеряемыми параметрами являлись электрическое сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь и электрическая емкость, которую использовали для расчета диэлектрической проницаемости по формуле:

$$\epsilon = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (1)$$

где C — измеренная емкость конденсатора, d и S — соответственно толщина слоя композита и площадь поверхности электрода, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ — диэлектрическая постоянная.

Структуру композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ) с использованием установки Tescan Vega 3. На основе полученных данных с использованием метода „box-counting“ (основанном на разбиении анализируемой микрофотографии на ячейки с подсчетом числа попадающих в них элементов структуры и анализом распределения числа частиц наполнителя по ячейкам различного размера), согласно ранее разработанной

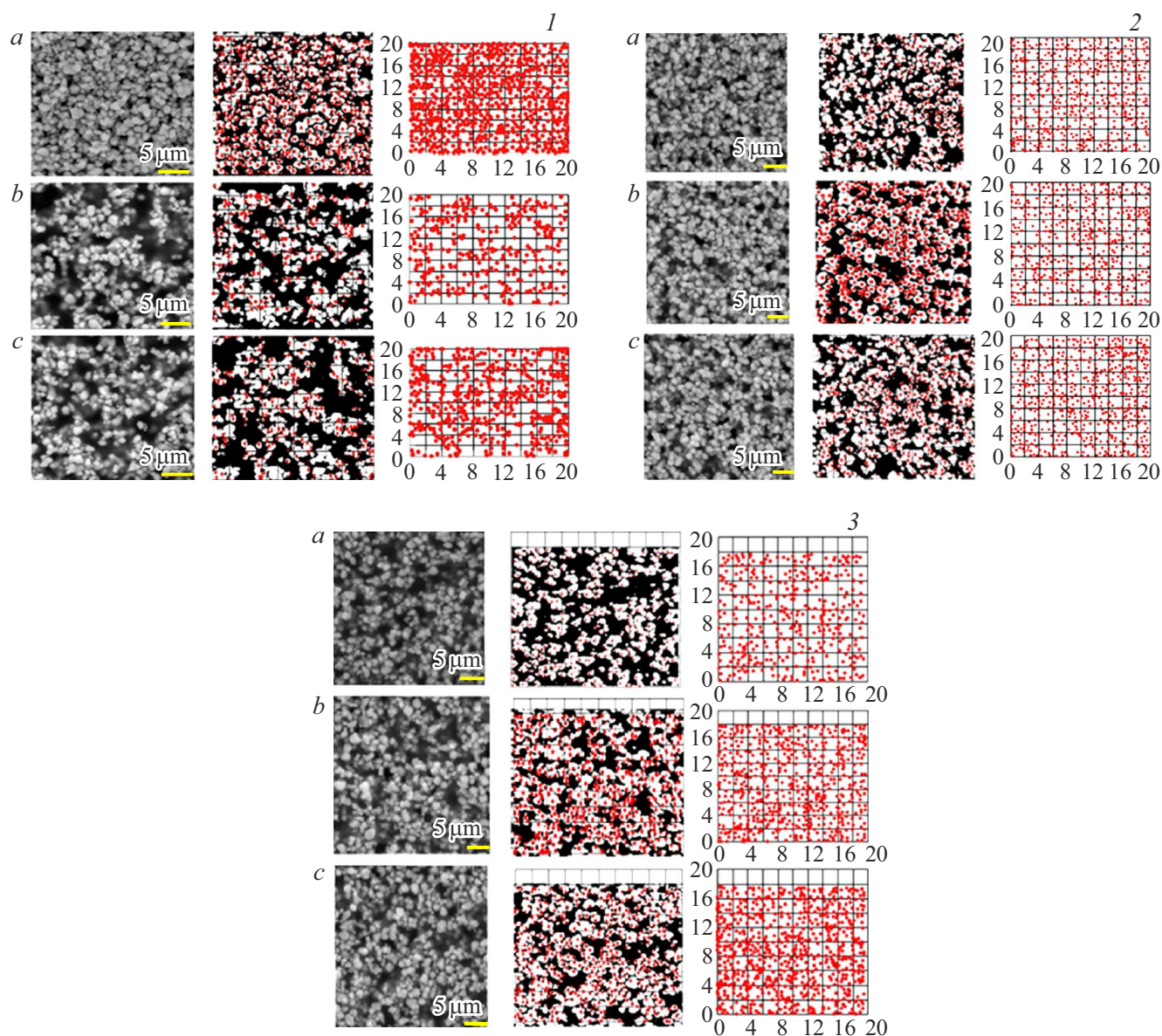


Рис. 2. Электронные микрофотографии (слева), их бинаризованное представление с указанием центров масс частиц (в середине) и распределение центров масс частиц в квадратных ячейках размером $20 \times 20 \mu\text{m}$ (справа) для композитов: 1 — с содержанием МУНТ 0.07 (a), 0.12 (b) и 0.27 vol.% (c); 2 — с содержанием ОУНТ 0.12 (a), 0.27 (b) и 0.36 vol.% (c); 3 — с содержанием нанотрубок на основе $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 0.12 (a), 0.27 (b) и 0.36 vol.% (c).

нами методике [16,17] рассчитывали следующие фрактальные характеристики микроструктуры композитов:

— фрактальную размерность, определяемую как угловой коэффициент наклона построенной в двойных логарифмических координатах зависимости среднего числа центров масс частиц наполнителя N в ячейках от размера ячеек x при разбиении микрофотографий ($\ln N$ vs. $\ln x$);

— лакуарность — параметр, характеризующий неоднородность заполнения пространства изучаемыми объектами

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2,$$

где σ и μ — соответственно стандартное отклонение и среднее значение количества центров масс частиц наполнителя в рассматриваемых ячейках.

2. Результаты и их обсуждение

Зависимости электрических характеристик полученных композитов от количества нанотрубок, осаждаемых на поверхность наполнителя, приведены на рис. 1.

Полученные результаты показывают, что при введении небольших (до ~ 0.1 vol.%) количеств нанотрубок наблюдается некоторый рост ε вплоть до максимума при 0.07 vol.% в случае МУНТ и ОУНТ и 0.12 vol.%

Значения фрактальной размерности и лакуарности (при размере ячеек $20 \mu\text{m}$) композитов, полученных при модифицировании титаната бария различными количествами нанотрубок

| Содержание нанотрубок, vol.% | Многостенные | | Содержание нанотрубок, vol.% | Одностенные | | $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ | |
|------------------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| | Фрактальная размерность | Лакуарность | | Фрактальная размерность | Лакуарность | Фрактальная размерность | Лакуарность |
| 0.07 | 1.86 | 0.09 | 0.118 | 1.62 | 0.14 | 1.87 | 0.11 |
| 0.118 | 1.83 | 0.20 | 0.27 | 1.64 | 0.12 | 1.87 | 0.14 |
| 0.27 | 1.81 | 0.28 | 0.36 | 1.67 | 0.10 | 1.81 | 0.19 |

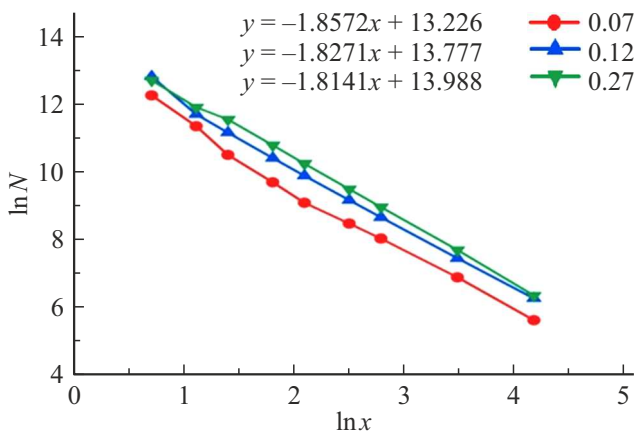


Рис. 3. Зависимости среднего числа частиц наполнителя в квадратных фрагментах разбиения микрофотографий от длины стороны фрагмента в двойных логарифмических координатах и аппроксимирующие их уравнения для композитов с содержанием МУНТ 0.07, 0.12 и 0.27 vol.%.

в случае НТ из полититаната калия при относительно небольшом росте диэлектрических потерь и снижении электрического сопротивления. При введении МУНТ и ОУНТ в более высоких количествах происходит значительный рост диэлектрической проницаемости в сочетании с резким снижением электрического сопротивления, что может быть обусловлено перколяцией за счет образования сетки каналов проводимости из пересекающихся нанотрубок. В случае ОУНТ наблюдается плавный рост электрических характеристик начиная с 0.1 vol.%, а при введении МУНТ их рост является намного более резким и начинается с ~ 0.27 vol.%. Наблюдаемые различия могут быть обусловлены тем, что для МУНТ характерен преимущественно металлический тип проводимости, а у ОУНТ возможен как металлический, так и полупроводниковый, вследствие чего рост проводимости вызывает лишь часть вводимых в композит нанотрубок, что приводит к более плавной зависимости, в то время как для МУНТ может быть значимой пороговая концентрация, при которой формируются проводящие каналы. Кроме того, менее резкий рост проводимости при введении ОУНТ может быть связан с их большей длиной по сравнению с МУНТ, что способствует началу образования сквозных каналов проводимости при более низких

концентрациях нанотрубок в материале. При введении нанотрубок на основе $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ в количестве около 0.1 vol.% наблюдается существенно более высокая диэлектрическая проницаемость (до 130) по сравнению с введением ОУНТ и МУНТ в аналогичном количестве ($\epsilon \approx 70$), однако при этом значительно возрастает тангенс диэлектрических потерь (до 0.19 в сравнении с 0.07 и 0.04 в случае соответственно МУНТ и ОУНТ). Кроме того, в отличие от композитов, содержащих МУНТ и ОУНТ, при увеличении количества нанотрубок из $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ до значений свыше 0.2 vol.% происходит некоторое снижение диэлектрической проницаемости без существенного изменения сопротивления, что обусловлено отсутствием электропроводящих свойств у полититаната калия в рассматриваемых условиях [22] и соответственно перколяции.

Электронные микрофотографии полученных композитов, содержащих различные количества МУНТ, с разбиением на квадратные ячейки размером $20 \times 20 \mu\text{m}$ приведены на рис. 2. Изображения, полученные при разбиении на фрагменты других размеров, имеют аналогичный характер. Зависимости среднего числа частиц в ячейках от размера ячейки, используемые для расчета фрактальной размерности и лакуарности, приведены на рис. 3.

Значения фрактальной размерности и лакуарности, рассчитанные на основе анализа полученных данных в соответствии с рассмотренной выше методикой, приведены в таблице.

Сопоставление полученных данных с диэлектрической проницаемостью композитов (рис. 4) показывает, что во всех случаях ее значение возрастает с увеличением фрактальной размерности и снижением лакуарности.

Таким образом, установлено, что модифицирование титаната бария всеми рассмотренными видами нанотрубок в оптимальных количествах способствует улучшению диэлектрических свойств композитов за счет повышения однородности распределения частиц наполнителя в полимерной матрице и структурной упорядоченности материала в целом, в частности, за счет повышения степени самоподобия его микроструктуры. Равномерное распределение модифицированных электропроводящими нанотрубками частиц сегнетоэлектрического наполнителя способствует формированию упорядоченной системы

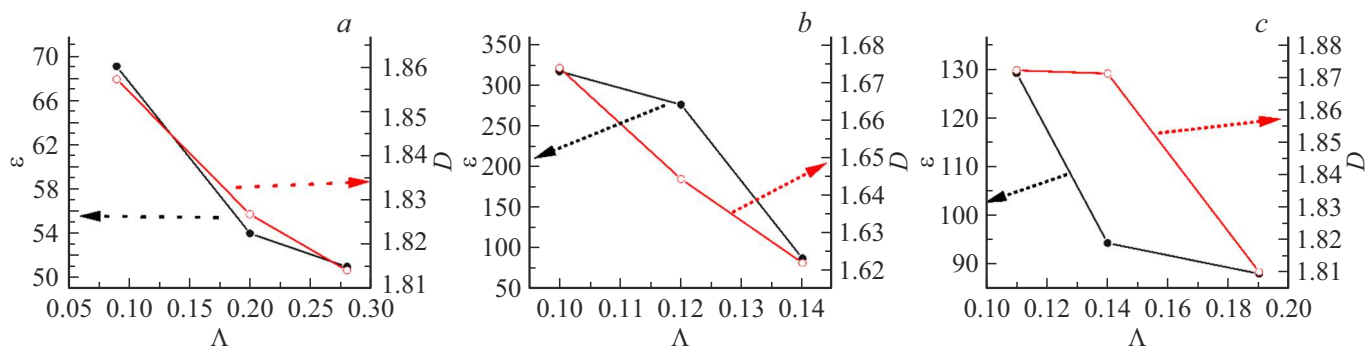


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости (●) и фрактальной размерности (○) композитов от содержания МУНТ (а), ОУНТ (b) и нанотрубок на основе $K_2Ti_6O_{13}$ (с).

„микроконденсаторов“ (проводящих частиц, разделенных слоями диэлектриков — титаната бария и полимера) в материале, обуславливающей значительный рост диэлектрической проницаемости композита в целом.

Выводы

Полученные результаты демонстрируют возможность управления диэлектрическими характеристиками полимерно-неорганических композитов за счет модифицирования частиц сегнетоэлектрического наполнителя различными видами нанотрубок, оказывающих структурирующее воздействие на материал. В зависимости от количества вводимых нанотрубок возможно как повышение диэлектрической проницаемости без значительного роста электропроводности и диэлектрических потерь вследствие повышения однородности распределения частиц наполнителя в матрице, так и резкий рост электропроводности и диэлектрической проницаемости вследствие перколяции при относительно высоких концентрациях углеродных нанотрубок, образующих каналы проводимости. В целом предлагаемый подход, основанный на модифицировании поверхности наполнителей и комплексном изучении их взаимодействия со связующим, включая анализ фрактальных характеристик микроструктуры материала, перспективен для оптимизации методов получения различных композитов и прогнозирования их целевых свойств.

Финансирование работы

Расчет фрактальных характеристики микроструктуры композитов выполнен при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-30019. Синтез нанотрубок на основе $K_2Ti_6O_{13}$ произведен в рамках государственного задания ИХС РАН № 1023041200073-5-1.4.3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Tan. *Adv. Funct. Mater.*, **30** (18), 1808567 (2020). DOI: 10.1002/adfm.201808567
- [2] W. Jiao. *Acta Phys. Sinica*, **69** (21), 217702-1-217702-14 (2020). DOI: 10.1021/acsam.9b01052
- [3] G. Jian, Y. Jiao, Q. Meng, Z. Wei, Zhang, J. Yan, C. Moon, K.-S. C.-P. Wong. *Commun. Mater.*, **1**, 91 (2020). DOI: 10.1038/s43246-020-00092-0
- [4] Q. Wang, J. Zhang, Z. Zhang, Y. Hao, K. Bi. *Adv. Compos. Hybrid. Mater.*, **3** (1), 58 (2020). DOI: 10.1007/s42114-020-00138-4
- [5] V. Tomer, G. Polizos, E. Manias, C.A. Randall. *J. Appl. Phys.*, **108** (7), 074116 (2010). DOI: 10.1063/1.3487471
- [6] F.E. Bouharras, M. Raihane, B. Ameduri. *Progr. Mater. Sci.*, **100**670 (2020). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100670
- [7] S.S. Chauhan, U.M. Bhatt, Gautam, P.S. Thote, M.M. Joglekar, S.K. Manhas. *Sens. Actuator A Phys.*, **304**, 111879 (2020). DOI: 10.1016/j.sna.2020.111879
- [8] P. Prajapati, R. Bhunia, S. Siddiqui, A. Garg, R. Gupta. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 14329 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b01359
- [9] A.S.M.I. Uddin, D. Lee, C. Cho, B. Kim. *Coatings*, **12**, 77 (2022). DOI: 10.3390/coatings12010077
- [10] B. Luo, X. Wang, Y. Wang, L. Li. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 510 (2014). DOI: 10.1039/C3TA14107A
- [11] R.J. Sengwa, N. Kumar, M. Saraswat. *Mater. Today Commun.*, **35**, 105625 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105625
- [12] D. Hou, J. Zhou, W. Chen, P. Zhang, J. Shen, Z. Jian. *Ceram. Int.*, **48**, 22691 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.107686
- [13] М.М. Сычев, Е.С. Васина, С.В. Мякин, Н.Н. Рожкова, Н.Т. Сударь. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **16**, 354 (2014). [M.M. Sychev, E.S. Vasina, S.V. Mjakin, N.N. Rozhkova, N.T. Sudar. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granizy*, **16**, 354 (2014).]
- [14] С.В. Мякин, А.Г. Чекуряев, А.И. Голубева, М.М. Сычев, Т.В. Лукашова. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **49** (75), 66 (2019). [S.V. Mjakin, A.G. Chekuryaev, A.I. Golubeva, M.M. Sychev, T.V. Lukashova. *Bull. Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*, **49** (75), 66 (2019).]
- [15] S. Mjakin, M. Sychev, A. Chekuryaev, N. Sudar. *Mater. Today: Proceed.*, **30** (3), 603 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.414

- [16] С.В. Мякин, В.А. Гарипова, М.М. Сычев. Известия СПбГ-ТИ(ТУ), **50** (76), 68 (2019). [S.V. Mjakin, V.A. Garipova, M.M. Sychov. Bull. Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), **50** (76), 68 (2019).
- [17] G.E. Yalovega, M. Brzhezinskaya, V.O. Dmitriev, V.A. Shmatko, I.V. Ershov, A.A. Ulyankina, D.V. Chernysheva, N.V. Smirnova. *Nanomaterials*, **14** (947), 2024. DOI: 10.3390/nano14110947
- [18] M. Jung, P. Sivakumar, H.S. Park. *J. Phys. Energy*, **5**, 025005 (2023). DOI: 10.1088/2515-7655/acbf77
- [19] А.Г. Чекуряев, М.М. Сычев, С.В. Мякин. ФТТ, **63**, 740 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50932.002 [A.G. Chekuryaev, M.M. Sychev, S.V. Myakin. *Phys. Solid State*, **63**, 858 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421060032
- [20] M. Sychov, A. Chekuryaev, S. Mjakin. *Fractal Characterization of Microstructure of Materials and Correlation with Their Properties on the Basis of Digital Materials Science Concept*, Ch. in the book „Fractal Analysis — Applications and Updates,, (Intech Open Publishers, 2023), DOI: 10.5772/intechopen.1002602
- [21] Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, Т.П. Масленникова. Журн. неорг. химии, **65**, 1019 (2020). DOI: 10.31857/S0044457X20080127 [N.A. Morozov, O.Yu. Sinelshchikova, N.V. Besprozvannykh, T.P. Maslennikova. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **65**, 1127 (2020). DOI: 10.1134/S0036023620080124]
- [22] V.G. Goffman, A.V. Gorokhovskiy, M.M. Kompan, E.V. Tretyachenko, O.S. Telegina, A.V. Kovnev, F.S. Fedorov. *J. Alloys Compounds*, **615** (Suppl. 1), S526 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.121