



Достон САЙТКУЛОВ,
Базовый докторант НУУз,
E-mail: dostonsaidkulov@gmail.com
Умарбек АБДУРАХМАНОВ,
Профессор НУУз, д.ф.-м.н
Яйра РАХИМОВА,
Старший преподаватель НУУз, PhD,
Шерзод КАМИЛОВ,
Доцент НУУз, к.ф.-м.н

Под редакцией профессора ТГТУ, д.ф.-м.н. А.Умаров

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE POLYMER MATERIALS BASED ON POLYETHYLENE CONTAINING COPPER NANOPARTICLES

Аннотатион

Two types of composite materials containing micro- and nanoparticles of copper in a polyethylene matrix were developed and studied. Transmission electron microscopy revealed that the size of the formed nanoparticles is 13 nm, while X-ray phase analysis indicated that the copper nanoparticles have a "core-shell" structure. The conductivity of polyethylene containing nano- and microparticles of copper was measured near the percolation threshold. It was found that below this threshold, discrepancies between experimental data and predictions of modern heterogeneous system theory were observed. Additionally, in polyethylene-based composites with copper nanoparticles, an extra contribution to electrical conductivity was detected in the sub-threshold region. The causes of this effect were analyzed considering the spatial structure of the material within the framework of the model proposed by Balberg and his co-authors for composite systems.

Keywords: composite nanomaterial, polyethylene, copper, electrical conductivity.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ

Аннотация

Созданы и изучены два вида композитных материалов, содержащих микро- и наночастицы меди в полиэтиленовой матрице. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что размер образованных наночастиц составляет 13 нм, а метод рентгенофазного анализа указало, что наночастицы меди имеют структуру типа «ядро-оболочка». Проводимость полиэтилена содержащего нано и микрочастицы меди измерены в окрестности переколяционного порога. Установлено, что ниже этого порога наблюдаются расхождения экспериментальных данных с предсказаниями современной теории неоднородных систем. Установлено, что в композитах на основе полиэтилена с наночастицами меди в области ниже порога протекания наблюдается дополнительный вклад в электропроводность. Рассмотрены причины данного эффекта с учётом пространственной структуры материала в рамках модели, предложенной Balberg и его соавторами для композитных систем.

Ключевые слова: композиционный наноматериал, полиэтилен, медь, электропроводность.

POLIETILEN ASOSIDAGI MIS NANOZARRALARINI O'Z ICHIGA OLUVCHI KOMPOZITSION POLIMER MATERIALLARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Annotatsiya

Polietilen matritsada misning mikro- va nanozarralarini o'z ichiga olgan ikki turdag'i kompozitsion materiallar hosil qilinib, tadqiq qilindi. Transmission elektron mikroskopiya yordamida hosil bo'lgan nanozarralarning o'chhami 13 nm ekanligi aniqlandi, rentgen fazaviy tahlil esa mis nanozarralarining "yadro-qobiq" tuzilishga ega ekanligini ko'rsatdi. Mis nano- va mikrozarralarini o'z ichiga olgan polietilenning elektr o'tkazuvchanligi perkolyatsion chegaraga yaqin hududda o'chandi. Ushbu chegara ostida eksperimental mal'umotlarning zamonaviy nogomogen tizimlar nazariyasi bashoratlari bilan nomuvofiqligi kuzatildi. Shuningdek, mis nanozarralariga asoslangan polietilen kompozitlarida o'tkazuvchanlik chegaradan past hududda qo'shimcha hissa kuzatildi. Ushbu effektning sabablari materialning fazoviy tuzilishini hisobga olgan holda, Balberg va uning hammulliflari tomonidan kompozit tizimlar uchun taklif qilingan model doirasida ko'rib chiqildi.

Kalit so'zlar: kompozitsion nanomaterial, polietilen, mis, elektr o'tkazuvchanlik.

Введение. Путём термического разложения формиата никеля были получены композитные материалы с никельсодержащими наночастицами, зафиксированными в керамических и термостойких полимерных матрицах. Анализ концентрационной зависимости их электропроводности от объёмного содержания никеля показал, что данный метод позволяет формировать наночастицы в диапазоне 20–30 нм [1-2]. Однако низкая растворимость некоторых полимеров в органических средах создаёт ограничения для введения наночастиц с узким размерным распределением около 10 нм.

Использование полиэтилена в качестве матрицы для стабилизации наночастиц представляет значительный интерес, поскольку он обладает хорошими диэлектрическими свойствами, химической стабильностью, доступностью и легкостью переработки в изделия любой формы. Кроме того, полиэтилен является одним из первых полимеров, запущенных в серийное производство как в мире, так и в Республике Узбекистан после обретения независимости. Использование наночастиц меди в составе композитов целесообразно ввиду их потенциала в медицине, сельском хозяйстве, катализе и сенсорных технологиях [3-4].

Авторами проф. С.П. Губином и проф. И.Д. Кособудским были предложены менее трудоемкие способы получения наночастиц металлов в средах полимерах. В данной работе используя этот метод получены серия порошкообразных композиционных медьсодержащих наноматериалов на основе полиэтилена. Исследования с использованием электронной микроскопии подтвердили средний размер наночастиц в пределах 13 нм [5], а рентгенофазный анализ показал их равномерное распределение в полимерной матрице при наличии структуры «ядро-оболочка».

Целью данной работы является исследование концентрационной зависимости электропроводности композитов на основе полиэтилена содержащего нано и микрочастицы меди в окрестности переколяционного порога, а также анализ полученных результатов в рамках современной теории неоднородных систем, для выяснения переноса носителей зарядов в них.

Методика эксперимента. Для исследования были использованы два типа композитов: один содержащий наночастицы меди, другой – микрочастицы меди марки ПМС 1. Средний размер микрочастиц меди равен 3.5 мкм, который был определен **электронным микроскопом** марки BS242E (TESLA) (Чехословакия). Композиционный материал с микрочастицами меди был приготовлен смешиванием порошка меди с полиэтиленом (ПЭВД) в агатовой шаровой мельнице в течении 7 часов. Синтез наночастиц меди осуществлен методом термического разложения металлсодержащего прекурсора, иммобилизованного в полимерной матрице ПЭВД. Для синтеза использовался водный раствор диацетата меди в качестве исходного металлсодержащего прекурсора.

Серия композитных медьсодержащих наноматериалов, полученных в форме порошка коричневого цвета, характеризовалась различной массовой концентрацией металлической фазы (3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60%).

Исследование электрофизических свойств проводилось на блочных образцах, имеющих геометрию таблеток (диаметр 15 мм, высота ~2 мм). Формование образцов осуществлялось методом горячего прессования, предусматривающим нагрев пресс-порошка до состояния вязкотекучести. Температура нагрева при горячем прессовании композитов на основе полиэтилена, содержащих микро- и нанодисперсные частицы меди, была установлена на уровне 230 °C.

Измерения проводили с использованием двух омметров: Е6-13А (Россия) для диапазона сопротивлений 10^1 – 10^{13} Ом и В7-30 (Россия) для диапазона 10^3 – 10^{17} Ом. Погрешность измерений проводимости находилась в пределах 1–7%.

Результаты и их обсуждение. Методом рентгенофазного анализа в композиционных медьсодержащих полимерных материалах на основе полиэтилена показано, что наночастицы меди имеют структуру типа «ядро-оболочка». Поэтому для выяснения механизма переноса носителя заряда в таких системах необходимо исследовать свойства оболочки - оксидной пленки меди. Для решения указанной задачи была применена компактная автономная камера со стабилизированным давлением, описанная в работе [6].

Исследования показали, что с ростом Р от 12,5 МПа до 100 МПа энергия активации σ уменьшается от 0,21 eV до 0,03 eV в силу уменьшения толщины оксидного слоя при уплотнении порошка, а также увеличения вероятности туннелирования носителей заряда между частицами металла. Эти результаты показывают, что оксидная пленка меди имеет полупроводниковые свойства.

На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости электропроводности образца от объемного содержанияnano- и микрочастиц меди V_1 , а также теоретические кривые, рассчитанные в рамках переколяционной теории с использованием приведенных ниже выражений.

Электропроводность σ систем, содержащих металлическую дисперсную фазу, иммобилизованную в диэлектрической матрице, описывается в рамках переколяционной теории [7–11] следующими уравнениями:

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 (V_1 - V_c)^t \text{ при } V_1 \geq V_c, \quad (1)$$

$$\sigma(V_1) = \sigma_2 (V_c - V_1)^{-q} \text{ при } V_1 < V_c, \quad (2)$$

где σ_1 - Удельная электропроводность металлической фазы (частиц). σ_2 - Удельная электропроводность диэлектрической матрицы (окружающей среды). V_c - Критическая концентрация, также известная как порог переколяции. Формование проводящего кластера, пронизывающего весь объем материала, происходит при достижении критической концентрации частиц наполнителя. Данное явление соответствует порогу переколяции и характеризуется критическими индексами t и q , описывающими поведение системы в окрестности точки фазового перехода.

Для исследуемых композитных материалов критическое значение объемной доли V_c медных частиц определялось методом дифференцирования по V_1 . Критический индекс t вычислялся на основе представленных экспериментальных данных, отображенных в виде графика в координатах $lg\sigma - lg[(V_1 - V_c)/(1 - V_c)]$. Значение t соответствовало углу наклона полученной прямой. Параметры σ_1 и σ_2 определялись экстраполяцией графика к $V_1 = 1$ и $V_1 = 0$ соответственно. Было выявлено, что V_c составляет 0.105, а $t = 2.20$ для композитов с никелевыми наночастицами, тогда как для материалов с микродисперсными никелевыми частицами V_c равно 0.210, а $t = 1.78$. Критический индекс q принят равным 1 [7].

Анализ данных, представленных на рисунке 1, показывает, что теоретические предсказания и экспериментальные результаты совпадают при $V_1 > V_c$. В диапазоне $V_1 < V_c$ соответствие наблюдается лишь для композитов, содержащих микрочастицы меди. В случае материалов с медными наночастицами обнаружены отклонения в области ниже V_c . Эти расхождения объясняются моделью проводимости в композитных системах, предложенной в работах [9-11]. Представленная модель постулирует наличие электрической связи между всеми металлическими частицами в композитах, характеризующихся случайнм распределением металлической фазы в диэлектрической матрице.

Транспорт заряда в исследуемых композитных системах осуществляется посредством механизма туннелирования носителей заряда, который может реализовываться как между соседними частицами, так и на расстояниях, превышающих межатомные. Переколяционный режим устанавливается, когда вклад туннелирования между пространственно разделенными частицами в макроскопическую проводимость становится пренебрежимо малым. Данное условие выполняется при значительном превышении радиуса частиц b над параметром d , характеризующим область локализации туннелирующих носителей (или параметром пространственного затухания туннельного тока). В случае сопоставимости величин b и d туннелирование между несоседними частицами вносит вклад в макроскопическую проводимость наряду с туннелированием между соседними частицами. При этом концентрационная зависимость макроскопической проводимости демонстрирует отклонения от классической переколяционной модели.

Полученные результаты демонстрируют отклонение от известных закономерностей, описанных в работах [9-11] для систем, таких как углеродные нанотрубки в полимерных матрицах и металлокерамические композиты Ni-SiO₂. В отличие от указанных работ, в данном исследовании наблюдается вариативность поведения проводимости в композитах идентичного состава, обусловленная различием в размерах металлокодергаций частиц.

Согласно данным исследований [9-11], для композитных систем с туннельным механизмом переноса заряда между несмежными частицами характерно наличие двух переколяционных порогов.

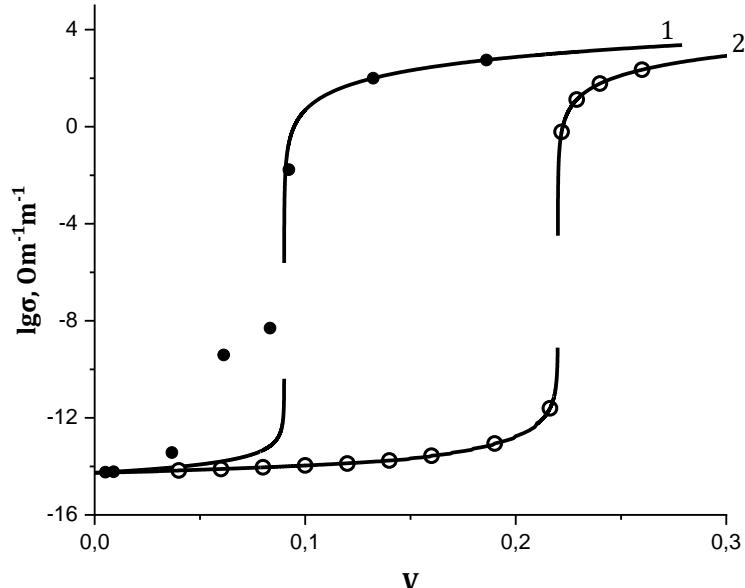


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (точки/кружки) и теоретических (сплошные линии) значений электропроводности в зависимости от концентрации частиц меди (наночастицы - точки/линия 1, микрочастицы - линия 2) в полиэтилене.

Первый (V_c) соответствует высоким концентрациям наполнителя и соответствует классическому переколяционному переходу. Второй порог (V_{cd}) проявляется при низких концентрациях металлических частиц и отражает критическую концентрацию, при которой формируется первая бесконечная кластерная структура из туннельно-связанных проводящих элементов. Проведя аппроксимацию начального участка экспериментальной кривой ($V_1 < V_c$) для полимера с медными наночастицами (рис. 4) к теоретической зависимости, описываемой уравнением (3) (приняв в уравнении V_{cd} в качестве порога и t' в роли крит. индекса), были получены значения $V_{cd} = 0.04$ и $t' = 3.4$.

Предположение о наличии дополнительного переколяционного порога для электропроводности полимерных композитов с наночастицами меди было выдвинуто в работе [9]. В соответствии с моделью [11], существование этого порога, расчетное значение которого равно 0,04, связано с образованием непрерывной цепи туннельно связанных проводников, где туннелирование осуществляется как между соседними частицами, так и на большее расстояние. Эта особенность характерна для нанокомпозитов, поскольку близлежащие частицы не экранируют взаимодействие с удаленными.

Выводы. Проводимость полимера содержащих нано и микро частицы меди измерены в окрестности переколяционного порога, а также анализированы в рамках современной теории неоднородных систем. Установлено, что для исследуемых композиционных материалов согласование между теоретически рассчитанными и экспериментально измеренными значениями электропроводности достигается при концентрациях наполнителя выше порога протекания.

1. Транспорт зарядов в композитных материалах с медными наночастицами, в соответствии с моделью Balberg, объясняется формированием непрерывной сети туннельно-связанных проводящих элементов. При этом переколяционный порог V_{cd} отвечает за образование первого бесконечного кластера таких проводников. Туннельный перенос в системе реализуется не только между соседними частицами, но и между частицами, разделенными значительным расстоянием. Подобный механизм характерен для нанокомпозитов, где наноразмерные частицы наполнителя не экранируются ближайшим окружением, что позволяет взаимодействовать с удаленными "соседями".
 3. Благодаря своей уникальной структуре "ядро-оболочка", наночастицы могут быть использованы в разработке "интеллектуальных" материалов [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. U.Abdurakhmanov, Sh. Sharipov, Y. Rakimova, M. Karabaeva, M. Baydjanov. Conductivity and Permittivity of Nickel-Nanoparticle-Containing Ceramic Materials in the Vicinity of Percolation Threshold.// *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V.89. № 9. pp. 2946–48.
2. U. Abdurakhmanov, F. T. Boimuratov, G. I. Mukhamedov, A. S. Fionov, and G. Yu. Yurkov. The Permittivity of Phenylone-Based Composites with Nickel Particles.// *J. of Comm. Tech. and Elect.*, 2011, Vol. 56, No. 2, pp. 142–144.
3. Karpov I., Ushakov A., Demin V., Goncharova E., Shaichadinov A. Investigation of the quenching rate effect of the ferromagnetic properties of the CuO nanoparticles materials. *Minerals, Metals Mater. Soc.* 2020. V. 72. N 11. P. 3952 – 57.
4. Zatsepin A., Kiriakov A., Zatsepin D., Shchapova Yu., Gavrilov N. Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Comp.* 2020. 834. P. 154993.
5. Фадеева Н.П., Сайкова С.В., Пикурова Е.В., Воронин А.С., Фадеев Ю.В., Самойло А.С., Тамбасов И.А. Новый метод получения прозрачных проводящих пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Сер.: Химия.* 2021. Т. 14. № 1. С. 45–58. DOI: 10.17516/1998-2836-0215.
6. M. Karabayeva, B.M. Matyakubov, D. Saidkulov, Y. Raximova, Sh. Kamilov and U. Abdurakhmanov. Transport of Charge Carriers in Organic Disordered Semiconductors Based on Polyacrylonitrile. *Phys. Chem. Res.*, Vol. 13, No. 1, 31-36, March 2025.
7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физ. наук. – Москва, 1975. –Т. 117, №3. – с. 401-35.
8. В.А.Венедиктов, И.П. Звягин. Влияние ориентационного беспорядка на прыжковую проводимость органических неупорядоченных полупроводников. ВМУ. Серия 3. Астрономия. 2011 № 6. С. 89-92.
9. I.Balberg, D.Azulay, D.Toker, and O.Millo, “Percolation and Tunneling in Composite Materials,” *Int. J. Mod. Phys. B*, 18, 2091–121 (2004).
10. Balberg, I., The physical fundamentals of the electrical conductivity in nanotube-based composites. *J. Appl. Phys.* 2020, 128, 204304
11. I.Balberg. Simple holistic solution to Archie's-law puzzle in porous media. *PHYSICAL REVIEW E* 103(6). June 2021
12. Тараганов Н.А., Сырбу С.А. Получение и свойства композитных наноматериалов с использованием двухслойных частиц меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 76–83