

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Необычные диэлектрические свойства электрохромных композитов полидипиридиния трифлата с углеродными нанотрубкамиИ. А. Малышкина,^a Е. Е. Махаева,^b Р. Д. Пичугов^c*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Поступила в редакцию 25.11.2019, после доработки 22.01.2020, принята к публикации 23.01.2020.

Исследованы диэлектрические свойства электрохромного композитного материала на основе трифлата поли[4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). На низких частотах (10^{-1} – 10^3 Гц) переменного электрического поля в нанокompозитах ПВ/МУНТ различного состава были зафиксированы отрицательные значения диэлектрической проницаемости. Частота перехода значений диэлектрической проницаемости от отрицательного к положительному, а также величина проводимости увеличивалась при приложении постоянного напряжения. Физический механизм, ответственный за необычные свойства, связан с делокализованными зарядами, образующимися на множественных границах проводник—диэлектрик.

Ключевые слова: электрохромные полимеры, углеродные нанотрубки, нанокompозиты, отрицательная диэлектрическая проницаемость, проводимость.

УДК: 538.956. PACS: 72.20.-i, 77.22.-d, 77.84.Lf.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее распространение и развитие получают полимерные композиционные материалы. Полимерные композиты широко используются в различных областях, начиная от строительства и до производства аэрокосмической техники. Включение наноразмерных наполнителей в полимеры может привести к существенному улучшению отдельных физических свойств по сравнению с исходным веществом. Даже при относительно низкой концентрации нанонаполнителей можно добиться значительных улучшений свойств из-за высокого отношения площади поверхности к объему в них.

В качестве наполнителей для изготовления нового класса полимерных гетероструктур активно используются углеродные нанотрубки (УНТ), которые вызывают большой интерес благодаря нанометровым размерам, а также значительной анизотропии формы и своим уникальным механическим, термическим и электрическим свойствам [1, 2]. Композиты полимер-УНТ объединяют уникальные характеристики и функциональность компонент, что отражается на физико-химических и эксплуатационных свойствах материала [3–7]. Макроскопические образцы из одностенных УНТ в виде случайно ориентированных волокон из нанотрубок образуют псевдометалл с проводимостью приблизительно 10^3 См/см [8].

Основным аспектом, связанным со свойствами проводимости композита, является связь между проводимостью и количеством частиц. Когда объемная доля частиц наполнителя достигает определенного критического значения, свойства резко меняются от диэлектрических к проводящим. Такое поведение связано с образованием взаимосвязанной сети

проводящих частиц, и соответствующая критическая объемная доля частиц называется порогом перколяции [9]. Порог электрической перколяции зависит и от материала матрицы, и от процесса приготовления образцов [10]. Даже для полимера, обладающего высокими изоляционными свойствами, такого, как полиэтилен, порог перколяции наблюдался при 7.5 вес.% УНТ.

Электрохромные полимеры представляют собой класс интеллектуальных материалов, которые способны модулировать свой спектр поглощения после приложения внешнего потенциала. Эти системы интенсивно изучаются в связи с рядом перспективных приложений в различных областях, таких как интеллектуальные окна и другие оптоэлектронные устройства [11]. Учитывая широкое применение электрохромных полимеров, функциональные свойства и их модификации были предметом исследований в течение нескольких десятилетий.

Интерес к модуляции функциональных свойств электрохромных материалов способствовал разработке многочисленных методов. Одним из предложенных способов оптимизации свойств является образование электрохромных композитов с УНТ. Включение нанотрубок значительно способствует переносу заряда в полимерных системах благодаря их превосходным электронным свойствам. Например, удельная электропроводность композитов на основе полианилина с 15 вес.% одностенных УНТ составила 3000 См/м [12]. Сюн и соавт. [13] продемонстрировали, что увеличение весового содержания многостенных УНТ (МУНТ) в композитах на основе полианилина приводит к улучшению электрохромного контраста и кинетики переключения.

В данной работе изучены диэлектрические свойства композитов на основе электрохромного полимера трифлата поли[4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) и МУНТ. ПВ представляет

^a E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

^b E-mail: makh@polly.phys.msu.ru

^c E-mail: pichugov@polly.phys.msu.ru

собой сопряженный полимер, состоящий из ароматических колец в основной полимерной цепи, эта структура имеет сильные π - π -взаимодействия между π -сопряженной системой полимера и нанотрубок [14]. ПВ — полиэлектролит (поликатион), имеющий характерную для жесткоцепных полимеров конформацию, близкую к стержню. Показано [15], что жесткоцепной ароматический полимер может вытягиваться вдоль нанотрубок, чтобы максимизировать взаимодействие между π -связями. Так, взаимодействие ПВ и МУНТ приводит к адсорбции полимера вдоль поверхности нанотрубок.

Заряженные группы ПВ действуют как функциональные группы, что позволило получить стабильную дисперсию УНТ, что, в свою очередь, повлияло на характеристики переноса заряда в полимере. В наших предыдущих исследованиях было показано, что в композитах ПВ/МУНТ существенно улучшилась кинетика переключения [16], а также было продемонстрировано увеличение электронной проводимости композитных пленок ПВ/МУНТ на 5 порядков по сравнению с пленками из чистого ПВ [17]. В настоящей работе получены необычные диэлектрические свойства композитов ПВ/МУНТ в диапазоне частот 10^{-1} – 10^7 Гц: были зафиксированы отрицательные значения диэлектрической проницаемости в диапазоне низких частот, а также показана возможность управлять значениями диэлектрической проницаемости и проводимости путем приложения постоянного напряжения различной полярности.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трифлат поли[4,4'-(1,4-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиний)] (ПВ) синтезировали в соответствии с методикой, описанной в [18]. Коммерчески доступные МУНТ (NC7000™), синтезированные методом химического осаждения из паровой фазы, были приобретены у Nanosyl S. A. (Бельгия).

Композиты ПВ/МУНТ были получены методом полива из стабильных дисперсий ПВ-МУНТ. Дисперсии ПВ-МУНТ готовили согласно следующей методике. Рассчитанное количество МУНТ добавляли к растворам ПВ в диметилформамиде и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, чтобы получить хорошо диспергированную суспензию. Затем образец центрифугировали (12 000 об/мин в течение 15 мин) для отделения оставшихся МУНТ, которые не были модифицированы молекулами полимера. В результате получали стабильную дисперсию ПВ/МУНТ. Концентрации компонентов в дисперсии определяли по оптическим спектрам поглощения (спектрофотометр Shimadzu UV-3600).

Полученные дисперсии были использованы для приготовления пленок для электрических измерений путем полива на стеклянные подложки, которые затем сушили в вакууме при 60°C в течение 24 ч. Для исследований были приготовлены пленки, содержащие 0.12 и 1.2 вес.% МУНТ (образцы ПВ/0.12МУНТ и ПВ/1.2МУНТ). Были выбраны такие концентрации МУНТ, чтобы они были выше и ниже порога перколяции для данных композитов [17]. Для проведения измерений пленки снимали с подложки. Толщина пленок составляла ~ 0.02 мм.

Диэлектрические характеристики измеряли при помощи широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol Concept 40 в интервале частот 10^{-1} – 10^7 Гц при комнатной температуре. Для измерений пленки зажимали между двумя позолоченными электродами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon^*(f)$ определяли при комнатной температуре при приложении переменного электрического поля V_{ac} амплитудой 1В, измеряя переменный ток I_{ac} , протекающий через образец. При этом $\epsilon^*(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f) = -\frac{i}{2\pi f Z^*(f) C_0}$, где $Z^* = \frac{V_{ac}^*}{I_{ac}^*}$ — комплексный импеданс образца, C_0 — емкость пустого конденсатора той же геометрии. Типичные частотные зависимости действительной части диэлектрической

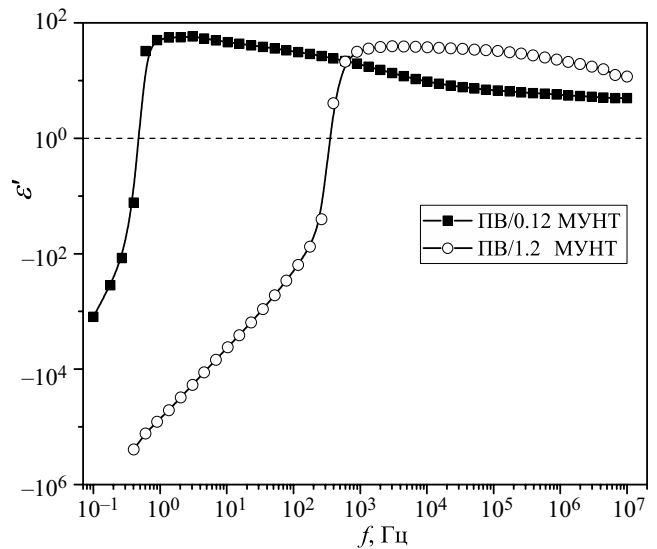


Рис. 1. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ для композитов ПВ/МУНТ с различными концентрациями МУНТ

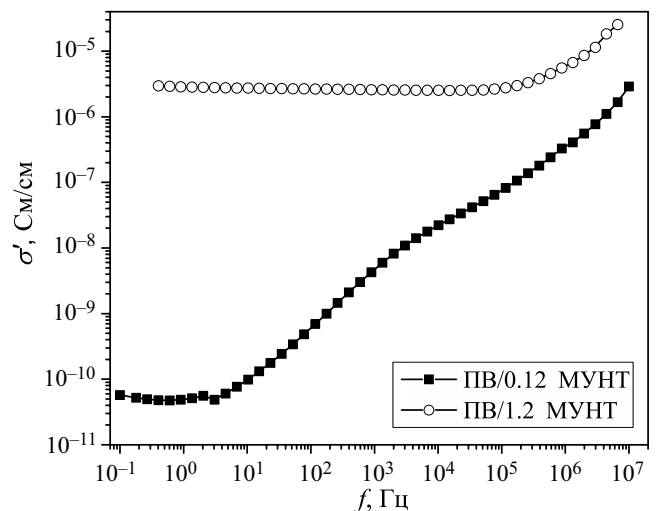


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости $\sigma'(f)$ для композитов ПВ/МУНТ с различными концентрациями МУНТ

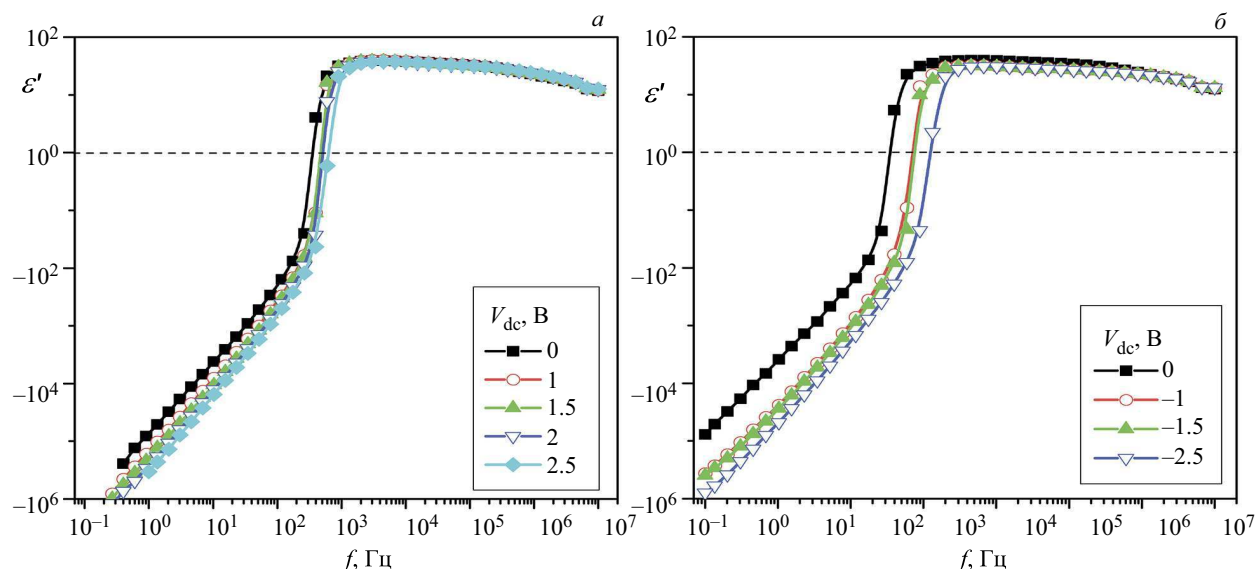


Рис. 3. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ для ПВ/1.2МУНТ для различных амплитуд приложенного положительного (а) и отрицательного (б) постоянного напряжения

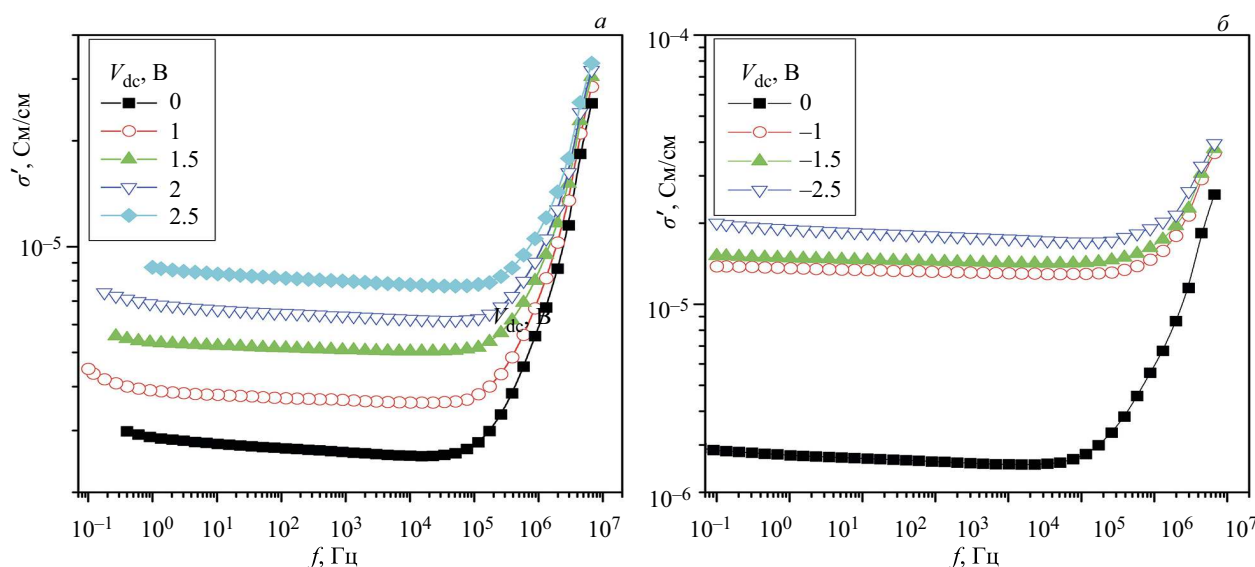


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости $\sigma'(f)$ для ПВ/1.2МУНТ для различных амплитуд приложенного положительного (а) и отрицательного (б) постоянного напряжения

проницаемости $\varepsilon'(f)$ для двух образцов с различной концентрацией МУНТ представлены на рис. 1. Для обоих образцов при понижении частоты наблюдается незначительная дисперсия $\varepsilon'(f)$, при этом ее значения возрастают на несколько десятков единиц; затем происходит резкое падение величины $\varepsilon'(f)$ с одновременной сменой знака с положительного на отрицательный при определенной характерной «частоте переключения» f_c ($f_c = 370$ Гц для ПВ/1.2МУНТ и 0.5 Гц для ПВ/0.12МУНТ). Ниже данной частоты абсолютная величина $\varepsilon'(f)$ продолжает резко увеличиваться, достигая величины 10^5 и 10^2 соответственно при $f = 1$ Гц.

Соответствующие частотные зависимости проводимости $\sigma'(f)$ при комнатной температуре для обеих пленок показаны на рис. 2. Кривые имеют вид, типичный для разупорядоченных систем, содержащих носители заряда [19]: в области низких частот наблюдается частотно-независимый участок (плато) и возрастающая зависимость на более

высоких частотах. Значения $\sigma'(f)$ в области плато характеризуют проводимость на постоянном токе σ_{dc} , которая увеличивается при росте доли МУНТ: $\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-11}$ См/см для ПВ/0.12МУНТ и $2.6 \cdot 10^{-6}$ См/см для ПВ/1.2МУНТ. При этом проводимость чистого ПВ — $\sigma_{dc} \sim 10^{-12}$ См/см [17]. Видно, что введение 1.2 вес.% МУНТ значительно улучшает проводящие свойства композита, так как посредством МУНТ формируются непрерывные проводящие пути, тогда как при низком содержании МУНТ (0.12 вес.%) проводимость еще затруднена, поскольку МУНТ разделены между собой диэлектрической матрицей.

В некоторых случаях подобное «переключение» диэлектрической проницаемости в нанокompозитах наблюдается только при приложении постоянного электрического поля разной полярности [20]. При этом частота переключения увеличивается с ростом амплитуды постоянного поля. Аналогичное поведение частоты переключения наблюдалось

и в композитах ПВ/МУНТ (рис. 3) при приложении постоянного напряжения V_{dc} в диапазоне $-2.5 - +2.5$ В, что соответствовало полям внутри образца $-1.5 - +1.5$ кВ/мм. Частота переключения f_c при этом возрастала от 360 до 620 Гц при изменении V_{dc} от 0 до 2.5 В и от 320 до 1260 Гц при изменении V_{dc} от 0 до -2.5 В, т.е. эффект от приложения отрицательного напряжения проявлялся значительней. При приложении постоянного поля разной полярности также изменяется и величина проводимости σ_{dc} (рис. 4), причем аналогично эффект более выражен для отрицательного напряжения: σ_{dc} возрастает почти на порядок (от $\sim 4.6 \cdot 10^{-6}$ до $1.8 \cdot 10^{-5}$ См/см). Разница в характере зависимостей от амплитуды напряжения разных знаков может быть связана с электроактивностью ПВ, проявляющего окислительно-восстановительные свойства в области отрицательных потенциалов [16]. Для ПВ характерна окислительно-восстановительная реакция с потенциалом полуволны $E_{1/2} = (-567 \pm 10)$ мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

В последние годы явление отрицательной диэлектрической проницаемости все чаще становится предметом исследований. Материалы, в которых наблюдается данный эффект, можно разделить на две группы. Первая — так называемые «метаматериалы» [21, 22], искусственно созданные структуры, которые обладают особыми свойствами, не присутствующими природным материалам. Необычные свойства метаматериалов определяются их специально разработанной структурой, а не составом, и диэлектрическая проницаемость слабо зависит (или вообще не зависит) от химической структуры, состава или от взаимодействия между различными компонентами в материале. Основным механизмом появления отрицательной диэлектрической проницаемости в этом случае считаются резонансные явления. Другую группу составляют композитные материалы, содержащие проводящие включения в диэлектрической матрице. Это широкий класс нанокompозитов с наполнителями различной концентрации, размеров, морфологии: полианилин [23, 24], поливинилиденфторид с УНТ [25], нанокompозиты с углеродными нановолокнами [26] и графеном [27]. Отрицательные значения диэлектрической проницаемости в этом случае зависят от состава нанокompозитов (концентрации, соотношений компонент и микроструктуры) и в основном связываются с образованием непрерывных проводящих путей и наличием делокализованных зарядов на границах между диэлектрической и проводящей фазой.

Возникновение отрицательной диэлектрической проницаемости в композитах, содержащих проводящие включения, обусловлено плазменными колебаниями делокализованных электронов на границе раздела между диэлектриком и проводящими включениями (поверхностный плазмонный резонанс) [28, 29]. Теоретические исследования частоты плазмонного резонанса в различных наноструктурах показывают, что чем больше соотношение геометрических размеров наполнителя, тем значительней плазмонный резонанс и выше абсолютная величина отрицательной диэлектрической проницаемости [30].

Теоретически плазмopодобное поведение с отрицательной диэлектрической проницаемостью может быть описано моделью Друде [31], согласно которой частотная зависимость диэлектрической проницаемости для делокализованных электронов определяется выражением

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\gamma^2 + \omega^2},$$

где ω — круговая частота, $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$ — плазменная частота, γ — коэффициент диссипации (которым можно пренебречь), $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума, N — эффективная концентрация делокализованных электронов, e и m — заряд и масса электрона соответственно. Таким образом, диэлектрическая проницаемость становится отрицательной, когда $\omega < \omega_p$. При увеличении концентрации МУНТ облегчается движение зарядов в композите, следовательно, N увеличивается, что в свою очередь ведет к повышению ω_p и частоты переключения. Это объясняет и повышение частоты переключения, и рост проводимости при приложении постоянного напряжения, которое является источником избыточных носителей заряда. Играть роль также и π - π -взаимодействия ПВ и МУНТ, которые способствуют накоплению зарядов на границе раздела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нанокompозитах ПВ/МУНТ в области низких частот были зафиксированы отрицательные значения диэлектрической проницаемости. При этом «частота переключения» диэлектрической проницаемости с положительного знака на отрицательный, а также проводимость композита возрастают при увеличении концентрации МУНТ и амплитуды приложенного внешнего постоянного напряжения. Показано, что отрицательная диэлектрическая проницаемость композитов ПВ/МУНТ связана с плазменными колебаниями делокализованных электронов на границе между диэлектриком и проводящими включениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-01019а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Q.M., Li H.F., Poh M. et al. // *Nature*. 2002. **419**. P. 284.
2. Huang C., Klein R., Xia F. et al. // *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2004. **11**, N 2. P. 299.
3. Liu Y., Kumar S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**, N 9. P. 6069
4. Saha A., Jiang C., Martn A.A. // *Carbon*. 2014. **79**. P. 1.
5. Wang X., Kalali E.N., Wan J.-T., Wang D.-Y. // *Prog. Polym. Sci*. 2017. **69**. P. 22.
6. De Volder M.F., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J. // *Science*. 2013. **339**, N 6119. P. 535.
7. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W. et al. // *Prog. Polym. Sci*. 2010. **35**, N 7. P. 837.
8. Fischer J.E., Dai H., Thess A. et al. // *Phys. Rev. B: Cond. Matt*. 1997. **55**, N 8. R4921.

9. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. London: Taylor & Francis, 1985.
10. Barrau S., Demont P., Peigney A. et al. // *Macromolecules*. 2003. **36**. P. 5187.
11. Mortimer R. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. **41**. P. 241.
12. Blanchet G., Fincher C., Gao F. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. **82**. P. 1290.
13. Xiong S., Wei J., Jia P. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. **3**, N 3. P. 782.
14. Zhou J., Lubineau G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. **5**, N 13. P. 6189.
15. Chen J., Liu H., Weimer W. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. **124**, N 31. P. 9034.
16. Pichugov R., Makhaeva E., Keshtov M. // *Electrochim. Acta* 2018. **260**. P. 139.
17. Pichugov R. D., Malyshkina I. A., Makhaeva E. E. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. **823**. P. 601.
18. Lin F., Cheng S., Harris F. // *Polymer*. 2002. **43**. P. 3421.
19. Dyre J. C., Schruuder T. B. // *Rev. Mod. Phys.* 2000. **72**, N 3. P. 873.
20. Chu C. W., Chen F., Shulman J. et al. // *Proc. SPIE*. **5932**. Strongly Correlated Electron Materials: Physics and Nanoengineering, 59320X (5 October 2005).
21. Valentine J., Zhang Sh., Zentgraf T. et al. // *Nature*. 2008. **455**. P. 376.
22. Li B., Sui G., Zhong W.-H. // *Adv. Mater.* 2009. **21**. P. 4176.
23. Gu H., Guo J., Wei S., Guo Zh. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. **130**, N 4. P. 2238.
24. Gu H., Huang Y., Zhang X. et al. // *Polymer*. 2012. **53**, N 3. P. 801.
25. Zhen Yi, Arredondo J., Zhao G.-L. // *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 2013. **3**, N 4. P. 99.
26. Zhu J., Wei S., Ryu J., Guo Zh. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. **115**. P. 13215.
27. Zhu J., Luo Z., Wu S. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. **22**. P. 835.
28. Ramakrishna S. A. // *Rep. Progr. Phys.* 2005. **68**, N 2. P. 449.
29. Kou X., Yao X., Qiu J. // *Organic Electronics*. 2016. **38**. P. 42.
30. Zhu J., Wei S., Zhang L. et al. // *J. Mater. Chem.* 2011. **21**. P. 342.
31. Gu H., Guo J., Wei S., Guo Z. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. **130**. P. 2238.

Unusual Dielectric Properties of Electrochromic Polydipyridinium Triflate Composites with Carbon Nanotubes

I. A. Malyshkina^a, E. E. Makhaeva^b, R. D. Pichugov^c

Department of Polymers and Crystals Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^amalysh@polly.phys.msu.ru, ^bmakh@polly.phys.msu.ru, ^cpichugov@polly.phys.msu.ru.

The dielectric properties of electrochromic composite material based on poly[4,4'-(1,4-phenylene)bis(2,6-diphenylpyridinium)triflate] (PV) and multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) have been studied. Negative permittivity was registered at low frequencies of the alternating electric field (10^{-1} – 10^3 Hz) in the PV/MWCNT nanocomposites of different composition. The frequency of transition from negative to positive permittivity, as well as the values of conductivity, increased in the case of application of direct-current (dc) voltage. The physical mechanism responsible for the unusual properties appears to be related to the delocalized charges located at the multiple insulator–conductor interfaces.

Keywords: electrochromic polymers, carbon nanotubes, nanocomposites, negative permittivity, conductivity.

PACS: 72.20.-i, 77.22.-d, 77.84.Lf.

Received 25 November 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 2. Pp. 153–157.

Сведения об авторах

1. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru.
2. Махаева Елена Евгеньевна — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-59, e-mail: makh@polly.phys.msu.ru.
3. Пичугов Роман Дмитриевич — аспирант; тел.: (495) 939-29-59, e-mail: pichugov@polly.phys.msu.ru.