

Гибридный материал поливиниловый спирт–оксид меди и его электрические свойства

© И.Ю. Просанов¹, Н.В. Булина¹, Ю.А. Чесалов²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2012 г.)

Путем термического разложения комплексного соединения поливинилового спирта с гидроксидом меди получен гибридный материал ПВС–оксид меди. Он исследован методами рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии, ИК–поглощения и комбинационного рассеяния. Сделан вывод, что основная масса оксида меди находится в аморфном состоянии в виде цепочек $-(\text{Cu}-\text{O})_n-$. Получены данные об электрических свойствах материала на постоянном и переменном токе в интервале температур 80–375 К.

1. Введение

В последнее время опубликовано немало работ, посвященных получению наночастиц оксида меди и материалов на его основе, а также исследованию их свойств [1–14]. Одним из известных способов стабилизации малых частиц является их изоляция в полимерной матрице. В качестве такой матрицы для получения наночастиц CuO в числе прочих полимеров применялся поливиниловый спирт (ПВС) [15]. На наш взгляд, ПВС или другие комплексообразующие полимеры можно использовать иначе — для получения материалов с необычной структурой. Известно, что ПВС образует комплексы с гидроксидом меди [16] (рис. 1, *a*), который при относительно невысоких температурах разлагается с образованием оксида меди. Координационные связи с полимером должны препятствовать агрегации молекул CuO в кристаллические частицы. Таким образом, можно попытаться в результате термического разложения комплексов ПВС с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получить структуры, изображенные на рис. 1, *b* и *c*, т.е. цепочки $-(\text{Cu}-\text{O})_n-$ и/или изолированные молекулы $\text{Cu}=\text{O}$. Такая попытка предпринята в настоящей работе.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовался ПВС марки 18-88 фирмы BDH Chemicals Ltd. Гидроксид меди был синтезирован А.А. Матвиенко (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН). Образцы для исследований готовились в виде пленок толщиной в несколько десятков микрометров. 10 ml насыщенного аммиачного раствора гидроксида меди смешивалось с 10 ml десятипроцентного водного раствора ПВС. Этот состав наносился на подложку и высушивался при комнатной температуре в течение суток. Содержание гидроксида меди в полученном материале составляло 25 wt.%. Это в 2 раза меньше,

чем необходимо для получения идеальной структуры, представленной на рис. 1, *a*. Однако следует учесть, что сам ПВС имеет неидеальную структуру. Имеются нарушения в порядке расположения гидроксильных групп. Кроме того, из-за особенностей синтеза часть гидроксильных групп ПВС замещена ацетатными группами. Поэтому при избытке содержания гидроксида меди в ПВС возможно его выделение в отдельную фазу, термическая обработка которой приводит к образованию обычного оксида меди, на фоне которого труднее заметить существование искомым структур. С другой стороны, при малом содержании гидроксида меди проблематично образование структуры, изображенной на рис. 1, *b*.

В качестве подложек использовались либо массивные стеклянные и фторопластовые пластинки, от которых высушенные пленки легко отделялись, либо стеклянные

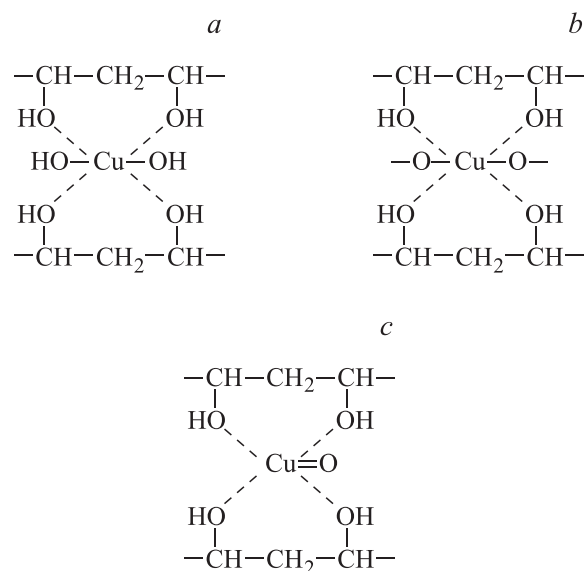


Рис. 1. Структура комплексов ПВС– $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (*a*) и предполагаемых продуктов их разложения (*b, c*).

пластинки толщиной 1 mm с проводящим слоем оксида олова для исследования электрических свойств, либо покровные стекла с подслоем задубленного ПВС для оптических измерений. Образцы прогревались в вакууме ($p \sim 1$ Pa) при 435 K в течение 2 h. Для проведения электрических измерений на слой полученного материала напылялся алюминиевый электрод площадью ~ 1 cm².

Рентгенофазовый анализ измельченных пленок проводился на дифрактометре D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с разрешением 4 cm⁻¹ на образцах, полученных по стандартной методике прессованием с KBr. Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на Фурье-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение производилось с помощью линии 1064 nm Nd : YAG-лазера. Разрешающая способность составляет 4 cm⁻¹. Спектры пропускания в видимой области исследовались на спектрофотометре СФ-56 с разрешением 5 nm. Для измерения проводимости на постоянном токе использовался электрометрический усилитель У5-9. Исследования на переменном токе проводились с помощью измерителя импеданса ВМ 507. Освещение образца производилось полным спектром ртутной лампы высокого давления. Освещенность составляла 100 W/m².

Для сопоставления с полученным материалом использовались образцы сравнения, полученные простым смешиванием ПВС с порошком CuO марки „осч“. Соотношение компонентов подбиралось таким же, как в исследуемом материале.

3. Результаты и их обсуждение

Исходные пленки PVC-Cu(OH)_2 имеют насыщенный зеленый цвет, что указывает на образование в них гидроксокомплексов меди. Спектр пропускания в видимой области такой пленки толщиной 15 μm на стеклянной подложке (покровном стекле) представлен рис. 2 (кривая 1). Спектр пропускания той же пленки после прогрева представлен на кривой 2. На вид пленка становится черной с металлическим блеском. Изменение спектра свидетельствует о преобразовании комплексов PVC-Cu(OH)_2 . Однако такая интерпретация осложняется тем, что при термической обработке в самом ПВС происходят превращения, также приводящие к изменениям в спектре поглощения. Чтобы разделить вклады различных процессов, полученный материал промывался в водном растворе аммиака. При этом медь переходила в раствор, образуя окрашенные в синий цвет комплексы. Пленка ПВС становилась прозрачной, окрашенной в коричневый цвет. Ее спектр пропускания представлен на рис. 2 кривой 3. Делением спектра 2 на спектр 3 и нормировкой можно получить спектр пропускания продукта термического разложения гидроксида меди (кривая 4). Такой спектр больше соответствует цепочечной структуре. Для спектра поглощения изолированных молекул

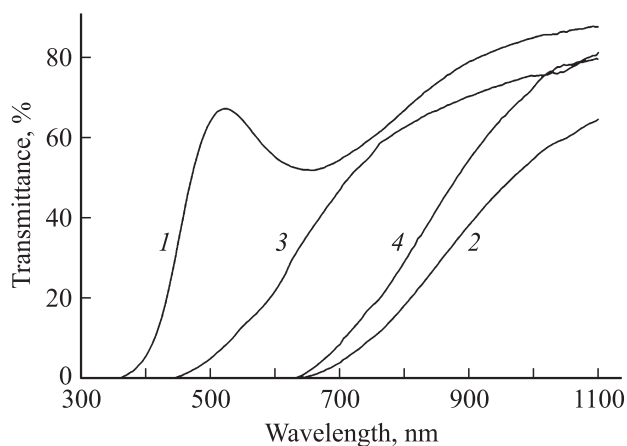


Рис. 2. Спектры пропускания пленки PVC-Cu(OH)_2 до прогрева (1), после прогрева (2), после прогрева и промывания (3). 4 — результат деления спектра 2 на спектр 3 с учетом нормировки.

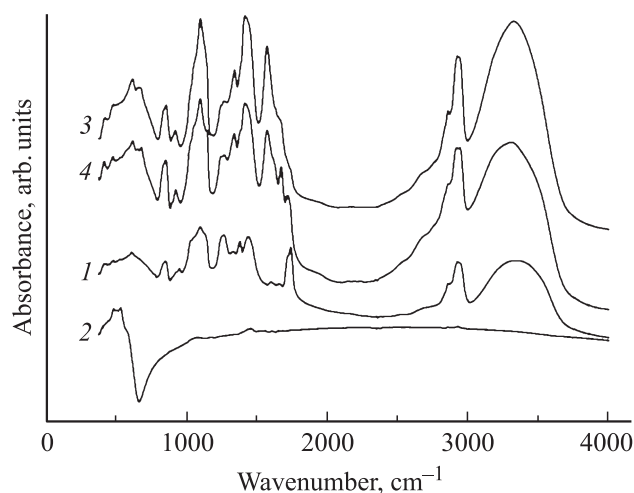


Рис. 3. ИК спектры поглощения исходного ПВС (1), CuO (2), ПВС с Cu(OH)_2 до (3) и после (4) прогрева.

характерно наличие полос. Интересно отметить, что полученный материал обладает повышенной реакционной способностью. Образец сравнения с раствором аммиака не взаимодействует.

На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения исходного ПВС, ПВС с Cu(OH)_2 до и после прогрева, а также спектр CuO . Самым заметным изменением в спектрах ПВС после модификации является отсутствие полосы поглощения при 1740 cm⁻¹, присущей исходному полимеру. Объясняется это тем, что в использованном нами ПВС имеется некоторое количество ацетатных групп $-\text{O}(\text{COCH}_3)$, фрагменты $\text{C}=\text{O}$ которых и ответственны за эту полосу поглощения. При воздействии аммиачного раствора на ПВС эти группы отщепляются и полоса поглощения исчезает. Вместо нее появляются полосы в районе 1570 и 1420 cm⁻¹, которые можно сопоставить колебаниям соли уксусной кислоты. Этот

эффект не имеет прямого отношения к образованию интересных нас материалов. В качестве свидетельства образования комплексов ПВС с медью можно рассматривать следующие эффекты: 1) небольшое смещение (на $15\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) максимума широкой полосы поглощения ПВС в районе $3050\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями групп О–Н, соединенных водородными связями; 2) изменения в области частот деформационных колебаний $1320\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$.

Сопоставляя спектры поглощения ПВС с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до и после прогрева, можно сделать вывод, что существенных химических превращений в полимере в процессе термообработки не происходит. Нужно, однако, отметить возникновение полос поглощения с максимумами при 1720 и 1670 cm^{-1} , которые можно связать с появлением групп С=О и С=C в цепи полимера. Это ожидаемый результат, так как, согласно [16], химические превращения в ПВС начинаются при температуре около 475 K . Правда, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и продукты его разложения могут в принципе сыграть роль катализаторов превращений в ПВС. Особый интерес представляет участок спектра в районе $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. У оксида меди в этой области наблюдается характерная структура, которая отмечается во многих работах по получению частиц CuO [1–14]. В нашем же материале спектр поглощения в этой области существенно отличается от спектра поглощения оксида меди. При этом вид спектра мало изменяется после прогрева образца. Это свидетельствует в пользу образования структуры, представленной на рис. 1, *b*.

В спектрах КР образца сравнения, прогретого в тех же условиях, что и исследуемый материал, наблюдаются четко выраженные полосы CuO при 294 , 344 , 625 и $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, ПВС при 2900 cm^{-1} и слабый фон (рис. 4, кривая 1). Спектр КР полученного нами материала не является суперпозицией спектров ПВС и CuO .

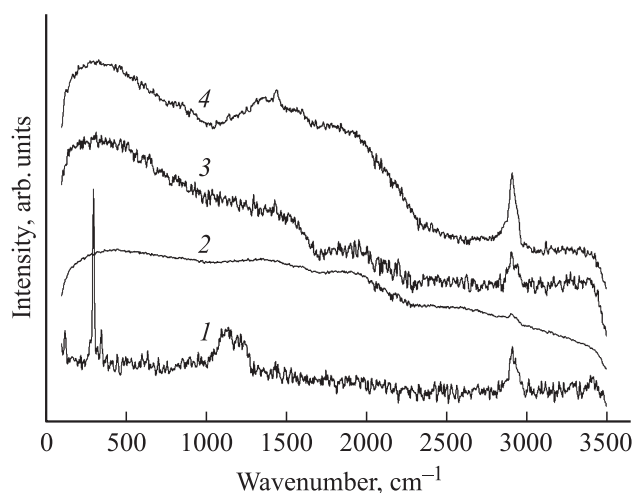


Рис. 4. Спектр КР образца сравнения (1) и пленки ПВС– $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до прогрева (2), после прогрева (3) и после прогрева и промывания в растворе аммиака (4).

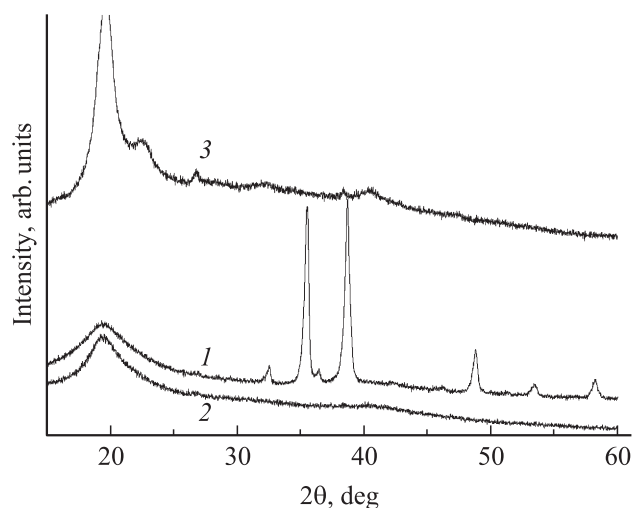


Рис. 5. Дифрактограммы образца сравнения (1) и ПВС с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до (2) и после (3) прогрева.

В нем слабо различаются лишь одна полоса 2900 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп С–Н, и сильный бесструктурный фон (кривая 3). Почти так же выглядит спектр КР ПВС с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до прогрева (кривая 2). Наконец, кривая 4 представляет спектр КР гибридного материала после промывания в растворе аммиака. Здесь полоса 2900 cm^{-1} так же хорошо различима, как и в образце сравнения. Имеется интенсивный фон, возрастающий в области малых волновых чисел, который, однако, не мешает наблюдать полосу ПВС в районе 1440 cm^{-1} . Ранее подобный эффект наблюдался нами на ПВС, прогретом, в вакууме [17]. Сопоставляя спектры 1, 2 и 4, можно сделать вывод, что гидроксид меди и/или продукты его разложения ускоряют термическую деструкцию ПВС. Сами они приводят к появлению бесструктурного фона и ослаблению линий ПВС в спектрах КР. По-видимому, это происходит из-за их люминесценции и оптического поглощения вблизи линии возбуждения КР.

На рис. 5 представлены дифрактограммы образца сравнения и ПВС с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до и после прогрева. В спектре образца сравнения (кривая 1) наблюдается один размытый дифракционный максимум в районе 20° , связанный с наличием областей кристалличности полимера. Остальные максимумы обусловлены дифракцией на частицах оксида меди. В ПВС– $\text{Cu}(\text{OH})_2$ максимум ПВС сохраняется (кривая 2), а других не появляется, что свидетельствует о гомогенности системы. После прогрева дифракционный максимум ПВС изменяется и появляется несколько слабых размытых максимумов, один из которых совпадает с линией CuO , а другие трудно соотнести с известными структурами (кривая 3). Исходя из этих данных мы полагаем, что основная часть продукта разложения комплексов ПВС и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ находится в аморфном состоянии.

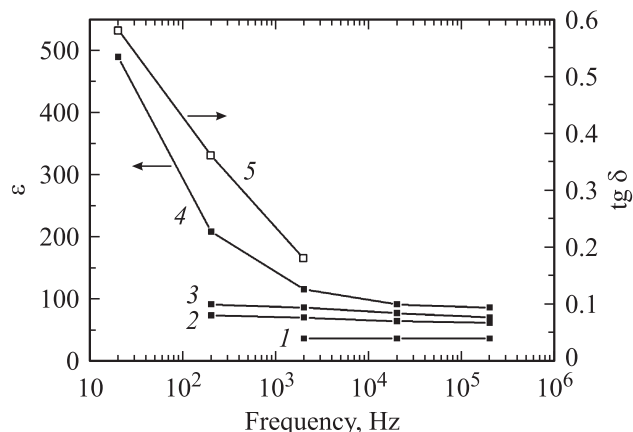


Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ при температурах 80 (1), 295 К (2), 325 (3) и 375 К (4) и тангенса угла диэлектрических потерь (5).

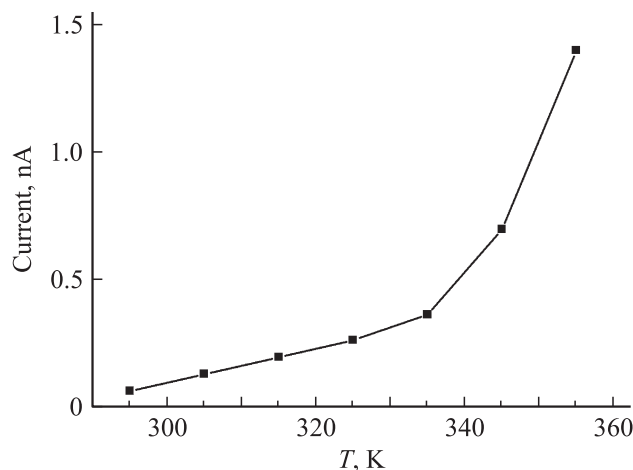


Рис. 7. Температурная зависимость тока через ячейку с образцом.

Измерения электрических свойств проводились на пленке ПВС–Cu(OH)₂, нанесенной на подложку с проводящим слоем и прогретой в вакууме при 435 К в течение 2 h. Толщина пленки составляла 25 μm . На постоянном токе при напряженности электрического поля $4 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ V/cm наблюдалась линейная вольт-амперная зависимость. В отличие от случая исходного ПВС стационарный ток устанавливался не сразу, а примерно через десять секунд после подачи напряжения на образец. Заметной фотопроводимости не обнаружено ни на постоянном, ни на переменном токе. Удельное сопротивление полученного материала при комнатной температуре составило $\rho \approx 3 \cdot 10^{13}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, что на два порядка больше, чем у исходного ПВС [18] и на восемь порядков больше, чем у CuO [19]. Обычно эта величина у композиционных материалов имеет промежуточное значение между удельными сопротивлениями компонентов. Наш результат показывает, что полученный матери-

ал нужно рассматривать не как смесь составляющих его веществ, а, скорее, как новое соединение.

Значение диэлектрической постоянной материала при комнатной температуре составляет $\epsilon \approx 70$ на частотах 0.1–500 kHz. В диапазоне частот 0.2–200 kHz при температурах 80, 295 и 325 К дисперсия диэлектрической проницаемости относительно невелика (рис. 6). В этом частотном диапазоне дисперсия ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь существенно возрастают при температуре выше 345 К, т. е. в районе температуры стеклования ПВС.

На рис. 7 представлена температурная зависимость тока через ячейку при напряжении 10 V. Эта зависимость приблизительно линейна до 335 К, а далее переходит в экспоненциальную. Ранее в [18] у ПВС в подобных условиях наблюдалась экспоненциальная зависимость тока от температуры в диапазоне 300–375 К, а у дегидратированного ПВС — особенность в районе 335 К.

4. Заключение

В результате термического разложения комплексов ПВС с Cu(OH)₂ получен гибридный материал поливиниловый спирт–оксид меди. Данные рентгенофазового анализа показывают, что в этом соединении основная масса оксида меди находится в аморфном состоянии, которое имеет более высокую химическую активность по отношению к реакции образования медно-аммиачных комплексов, чем кристаллическая фаза. Сопоставление данных оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной областях позволяет сделать вывод об образовании цепочечной структуры $-(\text{Cu}-\text{O})_n-$. Электрические свойства гибридного материала существенно отличаются от свойств ПВС, что свидетельствует о важной роли взаимодействия компонентов в формировании его физико-химических свойств.

Список литературы

- [1] Y. Xu, C. Wang, D. Chen, X. Jiao. Mater. Lett. **64**, 3, 249 (2010).
- [2] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, A. Al-Hajry, Y.B. Hahn. Mater. Lett. **62**, 10–11, 1659 (2008).
- [3] F. Bakhtiari, E. Darezereshki. Mater. Lett. **65**, 2, 171 (2011).
- [4] J.S. Shaikh, R.C. Pawar, A.V. Moholkar, J.H. Kim, P.S. Patil. Appl. Surf. Sci. **257**, 9, 4389 (2011).
- [5] R. Ranjbar-Karimi, A. Bazmandegan-Shamili, A. Aslani, K. Kaviani. Phys. B **405**, 15, 3096 (2010).
- [6] I.Y. Erdogan, O. Gullu. J. Alloys Comp. **492**, 1–2, 378 (2010).
- [7] H. Xu, J. Huang, Y. Chen. Integr. Ferroelectrics **129**, 25 (2011).
- [8] J. Maul, A.S. Brito, A.L.M. de Oliveira, S.J.G. Lima, M.A.M.A. Maurera, D. Keyson, A.G. Souza, I.M.G. Santos. J. Therm. Anal. Calorim. **106**, 2, 519 (2011).
- [9] A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S.D. Balaji, A. Venkataraman. Sci. Technol. Adv. Mater. **8**, 6, 484 (2007).

- [10] Z.-L. Cheng, E.-Q. Gao, J.-G. Yang, Y.-M. Liu, Y. Lu, Q.-S. Xue, M.-Y. He. *Chem. Eng. Commun.* **195**, 5, 565 (2008).
- [11] T. Premkumar, K.E. Geckeler. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 7, 1451 (2006).
- [12] H. Guan, Ch. Shao, B. Chen, J. Gong, X. Yang. *Inorgan. Chem. Commun.* **6**, 11, 1409 (2003).
- [13] Ch. Li, Y. Yin, H. Hou, N. Fan, F. Yuan, Y. Shi, Q. Meng. *Solid State Commun.* **150**, 13–14, 585 (2010).
- [14] S. Gandhi, R.H.H. Subramani, T. Ramakrishnan, A. Sivabalan, V. Dhanalakshmi, M.R.G. Nair, R. Anbarasan. *J. Mater. Sci.* **45**, 6, 1688 (2010).
- [15] R.R. Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, A. Gedanken, J. Norwig. *Langmuir* **17**, 5, 1406 (2001).
- [16] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [17] И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко. *ФТТ* **52**, 10, 2056 (2010).
- [18] И.Ю. Просанов, Н.Ф. Уваров. *ФТТ* **54**, 2, 393 (2012).
- [19] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. Наука, М. (1983). 239 с.