

**ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΝΑΝΟΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ / ZnO / TiO<sub>2</sub>: ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ****Χ. Γ. Χατζηβασιλείου, Θ. Γ. Βέλμαχος, Ο. Βρυώνης, Α. Χ. Πατσιδής, Γ.Χ. Ψαρράς\***

Εργαστήριο Ευφύων Υλικών &amp; Νανοδιηλεκτρικών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

(\*[G.C.Psarras@upatras.gr](mailto:G.C.Psarras@upatras.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας αλλά και της επιστήμης των πολυμερών έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στη δημιουργία νέων και καινοτόμων υλικών με βελτιωμένες ηλεκτρικές, θερμομηχανικές και λειτουργικές ιδιότητες. Η διασπορά εγκλεισμάτων στο εσωτερικό πολυμερούς, οδηγεί σε σύνθετα συστήματα με βελτιωμένη μηχανική και ηλεκτρική απόκριση, λόγω του συνδυασμού των ιδιοτήτων των συστατικών τους. Υλικά υψηλής ηλεκτρικής διαπερατότητας (high-K materials) είναι απαραίτητα σε πολλές εφαρμογές της ηλεκτρονικής, όπως διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας, ενεργοποιητές ευφύων συστημάτων, συστήματα ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης και αυτορυθμιζόμενοι καταναλωτές ρεύματος επειδή είναι σε θέση να μειώνουν τα ρεύματα διαρροής, ενώ παράλληλα λειτουργούν και ως ενσωματωμένοι μικροπυκνωτές. Σύνθετα πολυμερικά υλικά που ενσωματώνουν σιδηροηλεκτρικά, πιεζοηλεκτρικά ή πολικά κεραμικά στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς, η ηλεκτρική τους απόκριση πέραν των αναμενόμενων εξαρτήσεων (περιεκτικότητα, γεωμετρία και τρόπος διασποράς των εγκλεισμάτων) σχετίζεται και με τη θερμοκρασιακά ελεγχόμενη προκύπτουσα πόλωση. Τέτοιου είδους λειτουργικά σύνθετα, αναφέρονται συχνά και ως ευφυή συστήματα. Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν σύνθετα συστήματα πολυμερικής μήτρας –νανοσωματιδίων ZnO και TiO<sub>2</sub> και μετέπειτα μελετήθηκαν οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες, μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος με παραμέτρους την περιεκτικότητα σε ZnO και TiO<sub>2</sub>, τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει πως στα υβριδικά νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν καταγράφηκαν τρεις διακριτοί τύποι χαλαρώσεων που αποδίδονται στη διεπιφανειακή πόλωση (IP) μήτρας/εγκλεισμάτων, στην υαλώδη μετάβαση (α- χαλάρωση) των πολυμερών και στην τοπική κίνηση πλευρικών πολικών ομάδων (β- χαλάρωση) των αλυσίδων.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα σύνθετα νανοδιηλεκτρικά υλικά πολυμερικής μήτρας επιδεικνύουν εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες χάρη στον συνδυασμό της υψηλής ηλεκτρικής διαπερατότητας της εγκλεισμένης φάσης και της υψηλής διηλεκτρικής αντοχής της μήτρας. Τα σύνθετα αυτά υλικά αποτελούν πεδίο έρευνας για ερευνητές σε όλο τον κόσμο και είναι χρήσιμα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, τόσο για τις σημαντικές ιδιότητές τους, όσο και για την ευκολία στην παραγωγή και τη σχετικά χαμηλή τιμή τους <sup>[1-5]</sup>.

Σε αυτή την εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετα συστήματα πολυμερικής μήτρας – νανοσωματιδίων ZnO και TiO<sub>2</sub> και εξετάστηκαν οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες, με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος, όπως η ηλεκτρική διαπερατότητα, η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου και η εφαπτομένη απωλειών αλλά και η δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας.

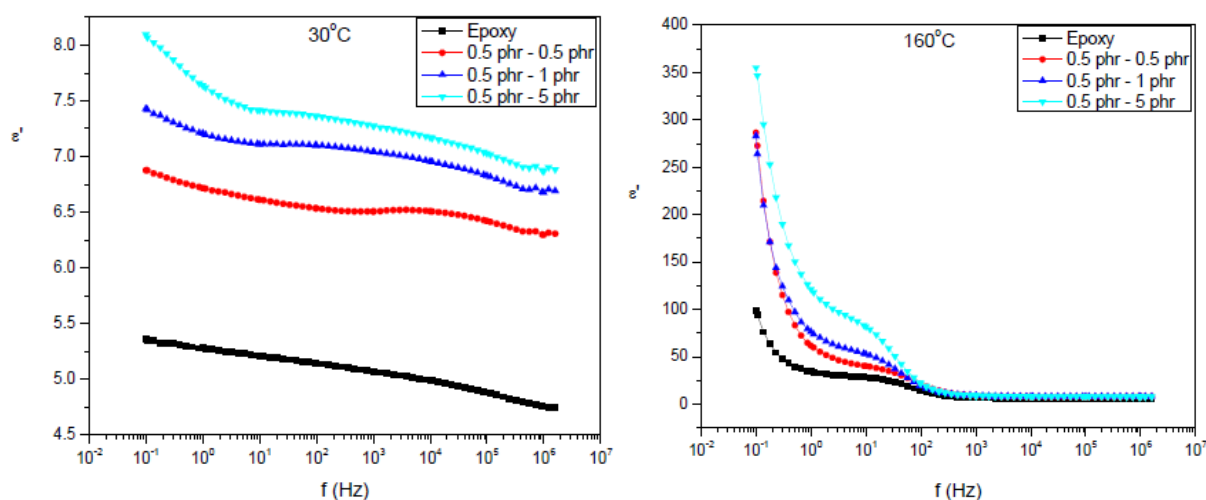
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την εργασία αυτή παρασκευάστηκαν 10 δοκίμια συνολικά. Το πρώτο ήταν καθαρή εποξειδική ρητίνη και τα υπόλοιπα ήταν δοκίμια με περιεκτικότητες ZnO - TiO<sub>2</sub> σε phr (parts per hundred resin per weight) με αναλογίες 0.5-0.5, 0.5-1, 0.5-5, 1-0.5, 1-1, 1-5, 5-0, 5-0.5, 5-1 αντίστοιχα. Η διαδικασία παρασκευής κάθε δοκιμίου περιλάμβανε αρχικά αργή ανάδευση της ρητίνης με τον σκληρυντή για πέντε λεπτά. Έπειτα προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα νανοσωματιδίων και συνεχίστηκε η ανάδευση για άλλα δέκα λεπτά σε λουτρό υπερήχων. Τέλος, ακολούθησε έκχυση του μείγματος σε κυλινδρικά καλούπια. Η προσεκτική και αργή ανάδευση έχει μεγάλη σημασία ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία φυσαλίδων οι οποίες υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών. Την έκχυση ακολούθησε η διαδικασία της σκλήρυνσης, για μία εβδομάδα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και έπειτα η μετα-σκλήρυνση για 4 ώρες στους 100 °C.

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος (BDS - Broadband Dielectric Spectroscopy), σε θερμοκρασιακό εύρος 30 °C - 160 °C και εύρος συχνοτήτων 0,1 Hz έως 10<sup>6</sup> Hz.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας για την υποκατηγορία δοκιμών με σταθερή περιεκτικότητα 0,5 σε phr ZnO συναρτήσει της συχνότητας για τους 30 °C (αριστερά) και τους 160 °C (δεξιά). Τα σύνθετα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές του ε' σε όλο το φάσμα των εξεταζόμενων συχνοτήτων. Αυτό οφείλεται στη συνεισφορά των νανοεγκλεισμάτων που επιδεικνύουν μεγαλύτερες τιμές της ηλεκτρικής διαπερατότητας σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τα μόνιμα και επαγόμενα δίπολα στο εσωτερικό των συνθέτων δοκιμίων παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα, με συνέπεια οι τιμές της ηλεκτρικής διαπερατότητας να ανεβαίνουν περισσότερο. Επίσης, με μείωση της συχνότητας οι τιμές της διαπερατότητας αυξάνουν, καθώς τα δίπολα έχουν περισσότερο χρόνο να προσανατολιστούν σύμφωνα με την εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου. Ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα, τα δοκίμια με υψηλότερη περιεκτικότητα νανοσωματιδίων έχουν υψηλότερες τιμές του ε'.

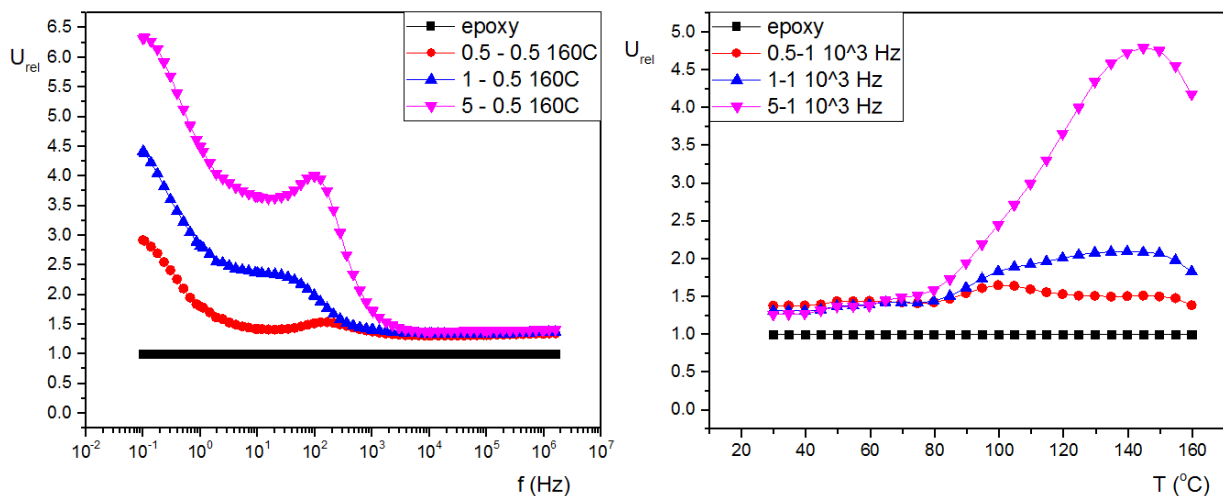


**Σχήμα 1.** Καμπύλες του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια με 0,5 phr ZnO στους 30 °C (αριστερά) και καμπύλες του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια με 0,5 phr ZnO στους 160 °C (δεξιά).

Στο Σχήμα 2 παρατηρούνται τα διαγράμματα της σχετικής πυκνότητας ενέργειας συναρτήσει της συχνότητας για το πρώτο και της θερμοκρασίας για το δεύτερο, για τις ομάδες δοκιμών με 0,5 phr TiO<sub>2</sub> και 1 phr TiO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Η σχετική πυκνότητα ενέργειας είναι το πηλίκο της πυκνότητας ενέργειας ενός συνθέτου δοκιμίου προς την πυκνότητα ενέργειας της μήτρας του. Από τη σχετική πυκνότητα ενέργειας μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς το ποσό της αποθηκευόμενης ενέργειας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε ενισχυτική φάση και εμμέσως για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμών. Η πυκνότητα ενέργειας εκφράζει το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα υλικό όταν βρεθεί εντός ηλεκτρικού πεδίου και δίνεται από τη σχέση

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon' E^2 \quad (1)$$

Στο Σχήμα 2 (αριστερά) στις ενδιάμεσες συχνότητες παρουσιάζεται μια κορυφή η οποία αποδίδεται στην  $\alpha$ -χαλάρωση, δηλαδή στη μετάβαση της μήτρας από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση. Σε χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μια τάση σχηματισμού μιας δεύτερης κορυφής, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο μηχανισμό της διεπιφανειακής πόλωσης, μιας διεργασίας η οποία σχετίζεται με τη συγκέντρωση φορτίων στη διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και νανοεγκλεισμάτων. Αντίστοιχα, στο διπλανό σχήμα παρατηρείται και εκεί μια κορυφή που αποδίδεται στην  $\alpha$ -χαλάρωση. Οι τιμές της σχετικής πυκνότητας ενέργειας δείχνουν ότι τα σύνθετα μπορούν να αποθηκεύσουν περισσότερη ενέργεια σε σχέση με το δοκίμιο της πολυμερικής μήτρας, με τις τιμές να ξεπερνούν το 6.

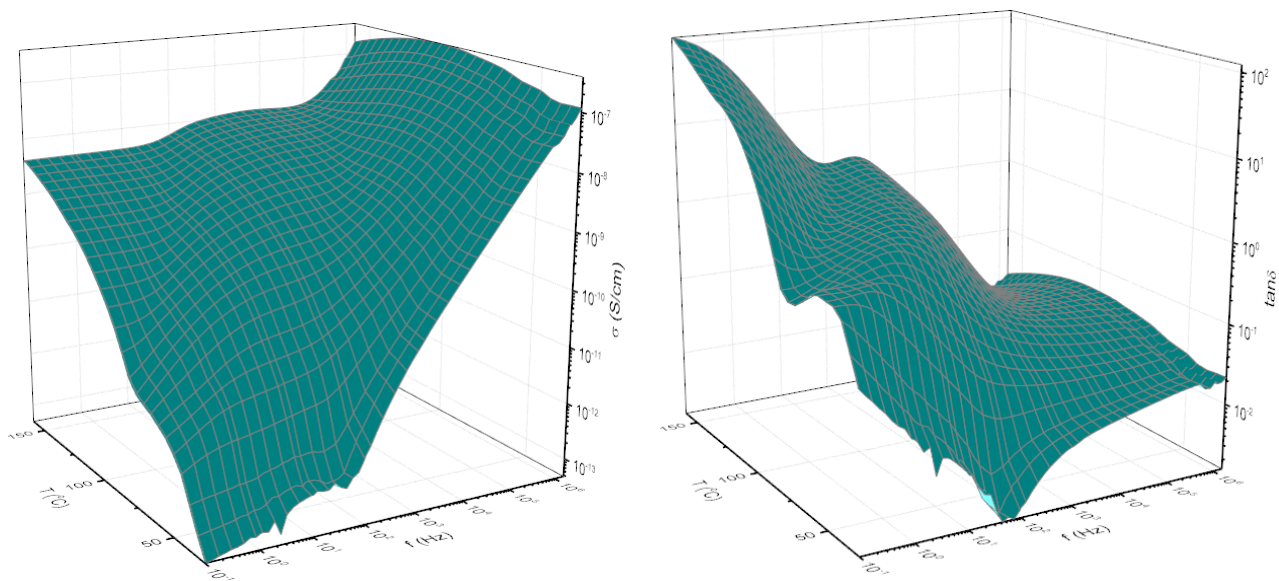


**Σχήμα 2.** Σχετική πυκνότητα ενέργειας συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια με 0,5 phr TiO<sub>2</sub> στους 160 °C (αριστερά) και σχετική πυκνότητα ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια με 1 phr TiO<sub>2</sub> στο 1 kHz (δεξιά).

Στο Σχήμα 3 (αριστερά) απεικονίζεται η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συχνότητας, για το δοκίμιο με περιεκτικότητες 5 phr ZnO και 1 phr TiO<sub>2</sub>. Στο διάγραμμα της ειδικής αγωγιμότητας παρατηρούνται δύο διακριτές περιοχές. Στην πρώτη, σε χαμηλές συχνότητες, οι τιμές της αγωγιμότητας τείνουν να πάρουν μια σταθερή τιμή, ενώ σε υψηλότερες συχνότητες παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση της αγωγιμότητας. Η συμπεριφορά αυτή (των υψηλών συχνοτήτων) αποδίδεται σε φορείς φορτίου που κινούνται μεταξύ κοντινών

αγώγιμων σημείων χωρίς να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Έτσι συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός του hopping conductivity είναι εμφανής στα υπό εξέταση δοκίμια [6].

Στο Σχήμα 3 (δεξιά) παρατηρείται η εφαπτομένη απωλειών σε συνάρτηση της συχνότητας και της θερμοκρασίας για το δοκίμιο με περιεκτικότητες 5 phr ZnO και 1 phr TiO<sub>2</sub>. Σε αυτό το διάγραμμα είναι εμφανείς τρεις διεργασίες χαλάρωσης, οι οποίες είναι η διεπιφανειακή πόλωση, η α-χαλάρωση και η β-χαλάρωση. Η διεπιφανειακή πόλωση, που είναι γνωστή και σαν φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars, παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες. Η α-χαλάρωση παρατηρείται σε ενδιάμεσες (10<sup>2</sup>-10<sup>4</sup> Hz) συχνότητες, ενώ η τελευταία διεργασία φαίνεται σε υψηλές συχνότητες. Αυτή η διεργασία ονομάζεται β-χαλάρωση, και προκαλείται από επαναπροσανατολισμό πλευρικών πολικών ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας.



**Σχήμα 3.** Ειδική αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας για το δοκίμιο με 5 phr ZnO και 1 phr TiO<sub>2</sub> (αριστερά) και εφαπτομένη απωλειών συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας για το δοκίμιο με 5 phr ZnO και 1 phr TiO<sub>2</sub> (δεξιά).

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά σύνθετων συστημάτων με ενίσχυση νανοσωματιδίων ZnO και TiO<sub>2</sub> με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Στα διαγράμματα της ηλεκτρικής διαπερατότητας παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές του πραγματικού μέρους της στις χαμηλές συχνότητες, που φθίνουν γρήγορα όσο η συχνότητα αυξάνει. Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί επίσης αύξηση των τιμών της ηλεκτρικής διαπερατότητας των συνθέτων, ιδιαίτερα στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.

Μέσω διαγραμμάτων σχετικής πυκνότητας ενέργειας φάνηκε πως τα σύνθετα υλικά μπορούν να αποθηκεύσουν περισσότερη ενέργεια σε σχέση με την απλή πολυμερική μήτρα, ενώ έγιναν εμφανείς και διεργασίες χαλάρωσης. Καταγράφηκαν συνολικά τρεις διακριτοί τρόποι χαλάρωσης στα φάσματα των συστημάτων που μελετήθηκαν, οι οποίοι αποδίδονται στη διεπιφανειακή πόλωση μήτρας/εγκλεισμάτων, στην υαλώδη μετάβαση (α - χαλάρωση) των πολυμερών και στην κίνηση πλευρικών πολικών ομάδων (β - χαλάρωση) της πολυμερικής αλυσίδας. Και οι τρεις διεργασίες ήταν εμφανείς στο τρισδιάστατο διάγραμμα της εφαπτομένης απωλειών.

Τέλος, στα διαγράμματα της ειδικής αγωγιμότητας παρατηρήθηκαν δύο διακριτές περιοχές, στην πρώτη, σε χαμηλές συχνότητες, οι τιμές της αγωγιμότητας τείνουν να πάρουν μια σταθερή τιμή,

ενώ σε υψηλότερες συχνότητες παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση της αγωγιμότητας. Η συμπεριφορά αυτή (των υψηλών συχνοτήτων) αποδίδεται σε φορείς φορτίου που κινούνται μεταξύ κοντινών αγώγιμων σημείων χωρίς να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, δηλαδή στο μηχανισμό του hopping conductivity.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Patsidis A, Psarras GC. (2008). *Exp. Pol. Lett.*, 4: 234-243.
- [2] Patsidis AC, Kalaitzidou K, Psarras GC. (2012). *Mater. Chem. Phys.*, 135: 798.
- [3] Patsidis A, Psarras GC. (2013). *Smart Mater. Struct.* 22: 115006.
- [4] Mathioudakis GN, Patsidis AC, Psarras GC. (2014). *J. Therm. Anal. Calorim.* 116: 27-33.
- [5] M.F. Fréchette, M.L. Trudeau, H.D. Alamdari, and S. Boily. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 11,5:808–818, 2004.
- [6] G.C. Psarras. *Polym. Nanocomposites Phys. Prop. Appl.*, 31–107, 2010.