

УДК 536.413:539.2

Р.В. Мазуренко, С.В. Журавський, Г.М. Гуня, Г.П. Приходько,
С.М. Махно, П.П. Горбик, М.Т. Картель

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗОВАНИХ НА БАЗАЛЬТОВІЙ ЛУСЦІ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: dvdrusik@ukr.net

В надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах досліджено електрофізичні властивості полімерних композитів (ПК) на основі поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ), наповненого багатошаровими вуглецевими нанотрубками (БВНТ), синтезованими на поверхні базальтової луски (БЛ). Концентрація БВНТ по відношенню до базальтового катализатора становить 0.32 об'ємних часток. Показано, що значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту БВНТ в ПК. Визначено поріг перколяції системи 0.32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ, який становить 0.013 об'ємних часток.

Ключові слова: багатошарові вуглецеві нанотрубки, полімерні композити, електропровідність, діелектрична проникність

ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) в останні десятиріччя стали предметом інтенсивних досліджень завдяки своїм унікальним властивостям та перспективам застосування в різних областях нанотехнологій [1–2]. ВНТ широко використовуються в електронній, оптоелектронній, медико-біологічній, фармацевтичній, енергетичній галузях [1–7] тощо. Функціональна поверхня, розмірні ефекти, висока провідність, реакційна здатність та біосумісність, здатність до холодної емісії електронів є факторами, що визначають ВНТ як основний матеріал для створення на їх основі датчиків, приладів, новітніх армованих композитів з високою продуктивністю. Підвищений інтерес до багатофункціональних полімерних композитів, наповнених вуглецевими нанотрубками, зумовлений високими значеннями механічної пружності, електро– та теплопровідності, ефективним поглинанням і розсіюванням електромагнітного випромінювання. Відомо, що саме катализатор відіграє визначальну роль в кінетиці утворення та росту вуглецевих наноструктур, їх морфології, властивостях та складі. Дослідники приділяють

© Р.В. Мазуренко, С.В. Журавський, Г.М. Гуня,
Г.П. Приходько, С.М. Махно, П.П. Горбик,
М.Т. Картель, 2014

велику увагу вибору та підготуванню катализаторів. Так, для наноелектроніки впорядковані вуглецеві нанотрубки (волокна) синтезують на підкладці з наноструктурованим катализатором, який нанесений за відповідною схемою, при цьому, найчастіше, частинки катализатора осаджують в пори відповідного матеріалу [8]. В інших випадках, коли немає потреби в високого ступеня упорядкованості вуглецевих наноструктур, дисперсний катализатор може бути нанесений безпосередньо на поверхню підкладки, розпилюватися всередині реакційної камери або розміщуватись в тигелі [9]. Однак, підготовка і введення катализатора залишається самостійним етапом в технології одержання вуглецевих наноструктур, що потребує подальшого вивчення. Вирішення такої задачі досягається використанням так званої базальтової луски. Відомо [10], що відновлені в атмосфері водню оксиди металів застосовуються як катализатори росту вуглецевих нанотрубок. Базальтова луска є нетоксичною речовиною природного походження та завдяки своєму хімічному складу (SiO_2 – 51.58; Al_2O_3 – 19.55; Fe_2O_3 – 8.91; CaO – 9.04; MgO – 5.10; TiO_2 – 1.30; SO_2 –

0.22 %) може бути каталізатором, на поверхні якого безпосередньо утворюються вуглецеві наноструктури. Технологічний процес одержання БЛ достатньо простий та економічний. Крім того, БЛ має унікальні фізико-механічні і хімічні характеристики, виявляє стійкість в агресивних середовищах, високу адгезію до різних речовин, що в свою чергу, визначає БЛ як перспективний матеріал для одержання нових композитів [11].

Метою роботи є синтез і дослідження електрофізичних властивостей та структури полімерних композитів на основі вуглецевих нанотрубок, синтезованих на базальтовій лусці.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу багатошарових ВНТ в якості каталізатора використовували БЛ з розмірами частинок меншими за 1 мм, яку розміщували в розігрітому до 1000 К реакторі для хімічного осадження з газової фази (CVD). Джерелом вуглецю слугувала пропан-бутанова суміш. Впродовж перших 5 хв через реактор пропускали газову суміш водню (2 л/хв) та аргону (6 л/хв), впродовж наступних 30 хв пропускали газову суміш водню (2 л/хв), аргону (6 л/хв) та пропан-бутану (4 л/хв). Після завершення синтезу через реактор пропускали аргон (6 л/хв) протягом 5 хв, після чого синтезований матеріал виймали з реактора та охолоджували в вакуумі (0.13 Па).

Полімерні композити на основі БВНТ/БЛ і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) одержували методом пресування за температури 513 К і тиску 2 МПа. Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складової комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом [12], а електропровідність (σ) на низьких частотах 0.1, 1 і 10 кГц [13] двохконтактним методом за допомогою вимірювача іммітанса Е7-14. Частотні залежності комплексної питомої електропровідності σ^* композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу $Z^* = Z' + iZ''$ в діапазоні частот 10^2 – 10^6 ГГц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solortron SI 1260. Похибка визначення значень ϵ' , ϵ'' та σ не перевищувала 5 %.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень (просвічуючі електронні мікроскопи JEM-2100F та JEOL JEM-100CX II) одержаних вуглецевих нанотрубок, які очищені від каталізатора (рис. 1 а, б), та на поверхні базальтової луски (рис. 1 в), свідчить про утворення багатошарових вуглецевих нанотрубок.

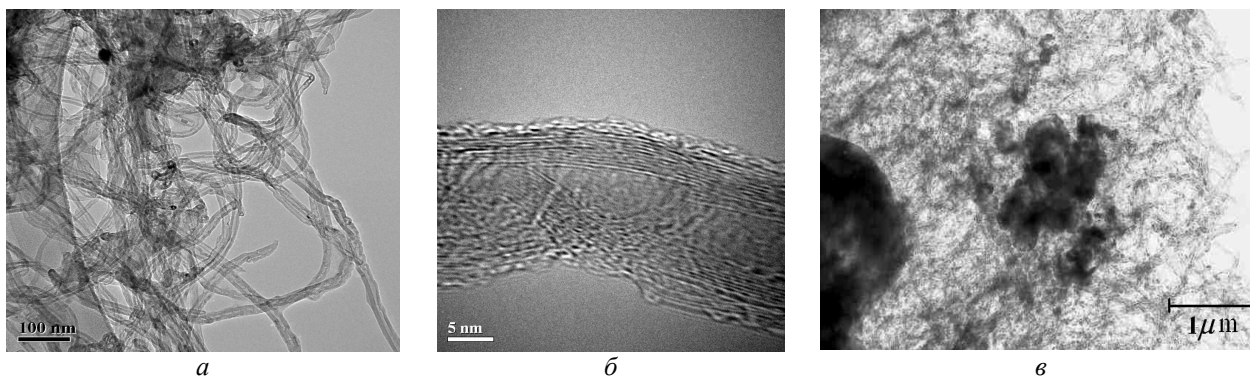


Рис. 1. Електронні фотографії зразків БВНТ (а, б) і БВНТ/БЛ (в)

Як відомо [14, 15], в інертній атмосфері вуглецеві нанотрубки стабільні до 3300 К, в присутності кисню повітря за підвищених температур відбувається окиснення вуглецю нанотрубок до їх повного згорання, що підтверджується даними термічного аналізу

(рис. 2). Так, вище 723 К спостерігається суттєве зменшення маси зразка БВНТ/БЛ майже до повного вигорання (залишається фаза каталізатора). Така температура початку окиснення нанотрубок характерна для більшості ВНТ, синтезованих методом CVD [15].

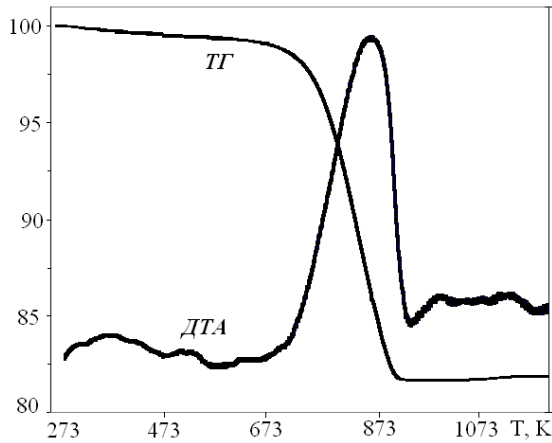


Рис. 2. Дериватограма зразків БВНТ/БЛ

З рис. 3 видно, що значення ϵ'' слабо змінюються до вмісту ВНТ 0.01 об'ємних часток. Із подальшим зростанням концентрації провідних багат шарових ВНТ відбувається різке зростання значень ϵ' та ϵ'' , що може характеризувати перколяційний перехід.

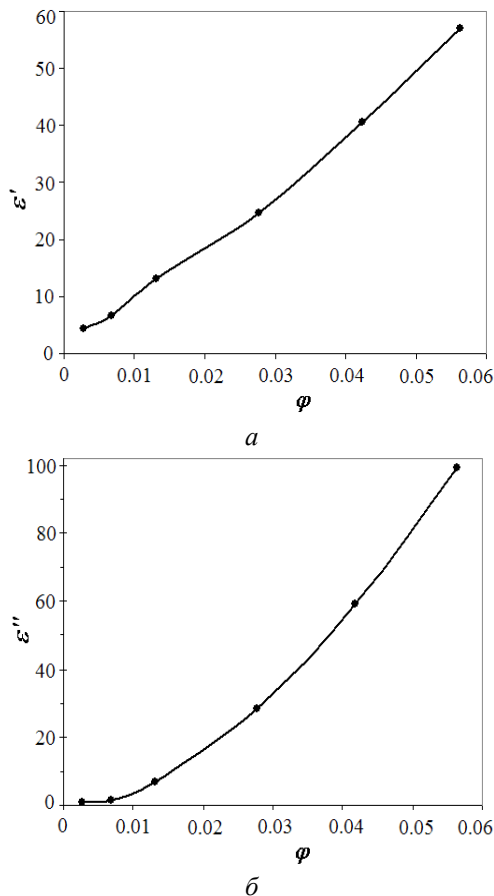


Рис. 3. Залежність ϵ' (а) та ϵ'' (б) від об'ємного вмісту (ϕ) БВНТ на частоті 9 ГГц полімерних нанокompозитів 0.32БВНТ/БЛ-ПХТФЕ (Т = 298 К)

З рис. 4 видно, що основний вклад в електропровідність композитів вносять БВНТ. Зростання електропровідності відбувається немонотонно: найбільш різка зміна значень спостерігається в вузькій області концентрацій ВНТ ($0.01 < \phi < 0.02$), що свідчить про реалізацію перколяційного переходу [16]. А саме, при вмісті вуглецевих нанотрубок $\phi < 0.01$ провідні частинки об'єднуються в локальні кластери, що ізольовані один від одного, внаслідок чого збільшення значень електропровідності є незначним. Із зростанням вмісту провідних частинок середній розмір кластерів збільшується, при $0.01 < \phi < 0.02$ значна частина ізольованих кластерів переходить в нескінченний кластер (розгалужений), який пронизує полімерний композит в усіх напрямках; виникає так званий канал провідності, що приводить до зростання значень σ на кілька порядків. Подальше збільшення вмісту провідних ВНТ ($\phi > 0.03$) приводить до росту об'єму нескінченного кластеру, яке відображається на монотонному характері зростання провідності. Це пов'язано з тим, що внесок в провідність додаткових каналів в кластерах наночастинок суттєво менший від сумарної провідності каналів, які утворювалися при формуванні перколяційного кластера на порозі перколяції.

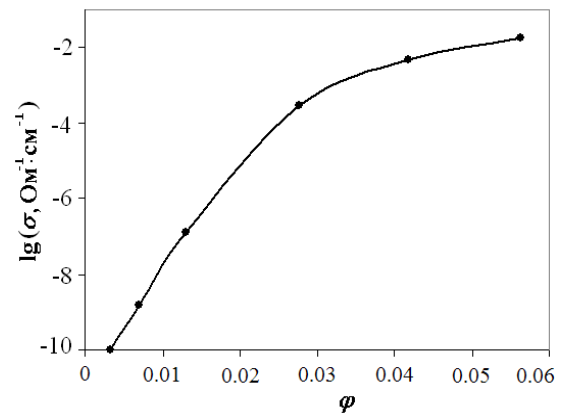


Рис. 4. Залежність логарифма електропровідності (σ) на частоті 1 кГц полімерних нанокompозитів 0.32БВНТ/БЛ-ПХТФЕ від об'ємного вмісту (ϕ) ВНТ (Т = 298 К)

Проаналізувавши одержані дані з позиції теорії перколяції (згідно з рівнянням $\sigma(\phi) = \sigma_n(\phi - \phi_c)^t$, де σ_n – електропровідність наповнювача; ϕ – об'ємний вміст; ϕ_c – значення концентрації, що відповідає порогу перколяції; t – критичний індекс), виявили, що значення

порогу перколяції для системи 0.32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ становить $\phi_c = 0.013 \pm 0.002$ ($t = 3.8 \pm 0.1$), $\sigma_n = 4 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ – теоретично розрахована електропровідність нанотрубок. Зазначимо, що для системи політетрафторетилен–дисперговані ВНТ поріг перколяції значно вищий і становить $\phi_c = 0.026 \pm 0.002$ [17].

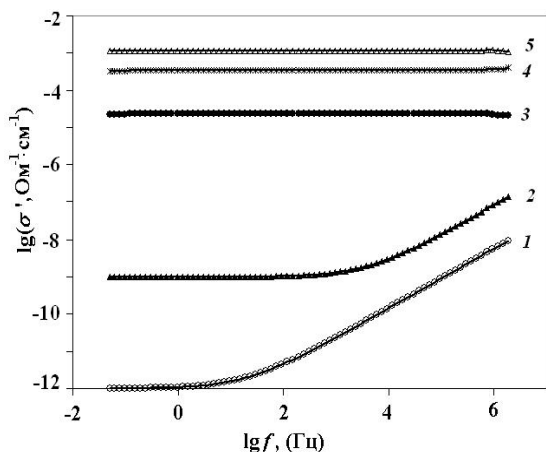


Рис. 5. Частотні залежності дійсної складової електропровідності (σ') композитів системи 0.32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ. Об'ємний вміст БВНТ: 1 – 0.006; 2 – 0.013; 3 – 0.027; 4 – 0.042; 5 – 0.056

Були також проведені вимірювання імпедансу композитів 0,32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ за кімнатних температур в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц, при вмісті БВНТ від 0.006 до 0.056 об'ємних часток. Комплексну питому електропровідність визначали відповідно до рівняння $\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = 1/\rho^*$, де $\rho^* = \rho' + i\rho'' = Z^*$ (S/h), де S і h – площа та товщина зразка відповідно. Як видно з рис. 5, для полімерних зразків, що містять БВНТ більше 0.013 об'ємних часток (після порогу перколяції), величина σ' з частотою практично не змінюється. А для композитів, що містять багат шарові ВНТ до 0.013 (до порогу перколяції), в області частот $f > 10^3$ Гц спостерігається зростання значень дійсної складової електропровідності (криві 1, 2). Таке зростання значень σ' описується в рамках моделі стрибкового механізму електропровідності згідно з рівнянням $\sigma'_{zc} = \sigma'_{nc} [1 + (\omega/\omega_{cr})^n]$, де σ'_{zc} – провідність на змінному струмі, σ'_{nc} – наскрізна провідність на постійному струмі, ω_{cr} – середня частота стрибків носіїв заряду, $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота, $0 < n < 1$. При зростанні вмісту провідної компоненти

зменшуються прошарки полімера між електропровідними частинками і збільшується ймовірність тунелювання електронів.

Отже, використання синтезу багат шарових вуглецевих нанотрубок на поверхні базальтової луски може бути перспективним для створення на їх основі полімерних фарб з антистатичними властивостями, антикорозійних та екрануючих покриттів, структурних модифікаторів конструкційних матеріалів тощо.

ВИСНОВКИ

Розроблено методику синтезу багат шарових вуглецевих нанотрубок на базальтовому каталізаторі. Досліджено електрофізичні властивості в НВЧ діапазоні та на низьких частотах полімерних наноккомпозитів, наповнених багат шаровими вуглецевими нанотрубками, що синтезовані на поверхні базальтової луски. Показано, що значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту БВНТ в композитах 0.32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ, що обумовлено наявністю порогу протікання. Поріг перколяції для системи 0.32БВНТ/БЛ–ПХТФЕ становить $\phi_c = 0.013 \pm 0.002$ ($t = 3.8 \pm 0.1$) на частоті 1 кГц.

Электрофизические свойства полимерных композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных на базальтовой чешуе

Р.В. Мазуренко, С.В. Журавський, Г.М. Гуня, Г.П. Приходько,
С.Н. Махно, П.П. Горбик, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03680, Киев, Украина, dvdrusik@ukr.net*

Исследованы электрофизические свойства в сверхвысокочастотном диапазоне и на низких частотах полимерных композитов на основе полихлортрифторэтилена (ПХТФЭ), наполненного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), синтезированных на поверхности базальтовой чешуи (БЧ). Концентрация МУНТ по отношению к базальтовому катализатору составляет 0.32 объемных долей. Показано, что значения действительной и мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости в сверхвысокочастотном диапазоне и электропроводность на низких частотах нелинейно зависят от объемного содержания МУНТ в композитах. Определен порог перколяции системы 0.32МУНТ/БЧ–ПХТФЭ, который составляет 0.013 объемных долей.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, полимерные композиты, электропроводность, диэлектрическая проницаемость

Electrophysical properties of polymer composites on the basis of multiwalled carbon nanotubes synthesized on a basalt scale

R.V. Mazurenko, S.V. Zhuravsky, G.M. Gunya, G.P. Prihod'ko,
S.N. Makhno, P.P. Gorbik, M.T. Kartel

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, dvdrusik@ukr.net*

The electrophysical properties of polymer composites (PC) based on polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) filled multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) synthesized on the surface of basalt scale (BS) have been studied in the superfrequency range and low-frequencies. Concentration of MCNT relative to basaltic catalyst is 0.32 volume fractions. It has been shown that the values of real and imaginary parts of the complex permittivity in the superfrequency range and electrical conductivity at low frequencies depend nonlinearly on the volume content of MWCNT in composites. The percolation threshold of system 0.32MWCNT/BS–PCTFE has been defined and its value is 0.013 volume fractions.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, polymer composites, conductivity, dielectric permittivity

ЛІТЕРАТУРА

1. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. – Москва: БИНОМ Лаборатория знаний. – 2011. – 488 с.
2. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок

и синтез полимерных композитов с их участием. // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 11. – С. 1027–1064.

3. Gaufres E., Izard N., Roux X. Le. et al. Optical microcavity with semiconducting singlewall

- carbon nanotubes // *Opt. Express.* – 2010. – V. 18, N 6. – P. 5740–5745.
4. Benjamin S. Carbon nanotube applications for tissue engineering // *Biomaterials.* – 2007. – V. 28. – P. 344–353.
 5. Chaudhary S. Hierarchical placement and associated optoelectronic impact of carbon nanotubes in polymer - fullerene solar cells // *Nano Letters.* – 2007. – V. 7. – P. 1973–1979.
 6. Hillebrenner H. Template synthesized nanotubes for biomedical delivery applications // *Nanomedicine.* – 2006. – V. 1. – P. 39–50.
 7. Stephan T. Nanotechnology safety concerns revisited // *Toxicological Sciences.* – 2008. – V. 101. – P. 4–21.
 8. Батурин А.С., Казин А.А., Лейченко А.С. и др. Метод локализованного синтеза высокоориентированных углеродных нанотрубок для применения в вакуумной микроэлектронике // *Труды МФТИ.* – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 10–15.
 9. Борисевич К.О., Жданок С.А., Бужков И.Ф. и др. Установка для получения углеродных наноматериалов CVD методом в условиях дуговой плазмы // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 161–166.
 10. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.
 11. Kim M.T., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites // *Composites: Part B.* – 2012. – V. 43. – P. 2298–2302.
 12. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // *Укр. фіз. журнал.* – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627–629.
 13. Павлов Л.П. Методы определения параметров полупроводниковых материалов. – Москва: Высшая школа. 1987. – 239 с.
 14. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A. et al. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 6272–6280.
 15. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В. Исследование термического окисления углеродных наноматериалов // *Письма в ЖТФ.* – 2011. – Т. 37, вып. 9. – С. 97–104.
 16. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С. и др. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями // *Физика твердого тела.* – 2012. – Т. 54, Вып. 10. – С. 1993–1998.
 17. Котенок О.В., Махно С.М., Приходько Г.П., Семенцов Ю.І. Електрофізичні властивості системи політетрафторетилен-вуглецеві нанотрубки // *Поверхность. Сб. научных тр. / Ин-т химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины.* – Киев: Наукова думка, 2009. – вып. 1(16). – С. 213–218.

Надійшла 06.03.2014, прийнята 02.04.2014