

PACS numbers: 72.80.Tm, 73.63.Bd, 77.22.Ch, 81.05.Qk, 81.07.-b, 81.70.Pg, 82.35.Np

Електрофізичні властивості системи поліамід–графенові нанопластики

О. М. Лісова, С. М. Махно, Г. М. Гуня, Ю. І. Семенцов, М. Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Досліджено властивості композитів на основі поліаміду 1212 з вмістом графенових нанопластики (ГН) до 0,06 об'ємної частки. ГН одержано методом електрохімічної диспергації графітових електрод у лужному електроліті (КОН) низької концентрації при пропусканні струму від 6,0 до 60 мА/см². Розмір частинок — від 33 до 800 нм (найбільш ймовірний розмір — 41,6 нм); частинки утворювали стійку суспензію. Композити пресували з розтопу полімеру за температури у 460 К і тиску у 5 МПа. Методом ДТА показано, що збільшення вмісту ГН призводить до зміщення температури топлення полімеру в бік низьких температур і до підвищення деградації полімеру. Концентраційні залежності електропровідності на низьких частотах і дійсної й уявної складових комплексної діелектричної проникності композитів на частоті у 9 ГГц нелінійно змінюються у концентраційному діапазоні 0,005–0,03, що свідчить про наявність порогу протікання при вмісті ГН у 0,011. Для системи розраховано критичні індекси теорії перколяції. Методом імпедансної спектроскопії показано, що провідність вихідних ГН зумовлено переважно електронною складовою.

Graphene nanoplates (GN) are popular to research as their base or using them created many prototypes of a variety of electronic and optoelectronic devices, namely, LCD and solar cells, photodetectors, FETs, diodes, gas and biosensors of high sensitivity, capacitors of large capacity and so on. The properties of composites based on polyamide 1212 containing GN to 0.06 of volume fraction are studied. The GN are obtained by electrochemical dispersion of graphite electrodes in an alkaline electrolyte (KOH) of low concentration by passing a current of 6.0 to 60 mA/cm². For separation of large graphite particles, nanoscale electrodes are placed between polypropylene filter fabric. Particle sizes are from 33 to 800 nm (most possible size is 41.6 nm). Particles form a stable suspension. Composites are obtained as follows: polyamide powder to industrial brand GN 1212 is added to the suspension, dispersed in ultrasonic disperser for 2 minutes, and dried at temperature of 350 K. The samples are pressed from polymer melt at temperature of 460 K and pressure of 5 MPa.

DTA method shows that increasing content GN leads to a shift of the melting point of the polymer to low temperatures and to increased degradation of the polymer. Electrical conductivity at low frequencies are measured by two-contact method; the study of the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the complex permittivity of composites is held in a microwave range 8–12 GHz using electrodeless interferometer method. The concentration dependence of conductivity at low frequencies and the real and imaginary components of complex permittivity of composites at a frequency of 9 GHz are changing nonlinearly in the concentration range 0.005–0.03 that indicates the presence of percolation threshold, when the GN content is of 0.011. For the system designed, the critical percolation-theory index is estimated as $t = 2.38$, and the efficient array GN conductivity is $\sigma_i = 1.36 \cdot 10^1 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The method of impedance spectroscopy shows that the output GN conductance is due to electron component mainly.

Исследованы свойства композитов на основе полиамида 1212 с содержанием графеновых нанопластинок (ГН) до 0,06 объёмной доли. ГН получены методом электрохимического диспергирования графитовых электродов в щелочном электролите (КОН) низкой концентрации при пропускании тока от 6,0 до 60 мА/см². Размер частиц — от 33 до 800 нм (наиболее вероятный размер — 41,6 нм); частицы образовывали устойчивую суспензию. Композиты прессовали из расплава полимера при температуре 460 К и давлении 5 МПа. Методом ДТА показано, что увеличение содержания ГН приводит к смещению температуры плавления полимера в сторону низких температур и к повышению деструкции полимера. Концентрационные зависимости электропроводности на низких частотах и действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости композитов на частоте 9 ГГц нелинейно изменяются в концентрационном диапазоне 0,005–0,03, что свидетельствует о наличии порога протекания при содержании ГН 0,011. Для системы рассчитаны критические индексы теории перколяции. Методом импедансной спектроскопии показано, что проводимость исходных ГН обусловлена преимущественно электронной составляющей.

Ключові слова: графенові наноплатівки, діелектрична проникність, композити, електропровідність.

Key words: graphene nanoplates, dielectric constant, composites, electrical conductivity.

Ключевые слова: графеновые нанопластины, диэлектрическая проницаемость, композиты, электропроводность.

(Отримано 29 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Унікальні властивості графенових нанопластинок (ГН) зумовлені структурними особливостями: двовимірна ґратниця з атомів Кар-

бону є однією молекулою, яка може набувати різних форм, залежно від методу одержання. Навіть агломерати графенових структур мають високорозвинену поверхню, що дає широкі можливості модифікування його поверхні. ГН широко вивчаються завдяки високим показникам експлуатаційних характеристик, невисокій собівартості, технологічності, екологічності методів переробки та утилізації.

На основі ГН або з їх використанням створено прототипи найрізноманітніших електронних та оптоелектронних пристроїв, а саме: рідкокристалічні дисплеї та сонячні батареї, фотодетектори, польові транзистори, діоди, газові та біосенсори високої чутливості, конденсатори великої ємності тощо [1–3]. ГН та композиційні матеріали на їх основі були використані для модифікації електродів для розпізнавання біомолекул різної структури і рівня організації: білків, глюкози, молекул ДНК та ін. [4].

Композити на основі поліаміду 1212 (ПА 1212) застосовують в автомобільній і авіаційній промисловості як конструкційні, електроізоляційні та протифрикційні матеріали, стійкі до дії олій, нафтових продуктів, спиртів, кетонів, води [5]. Тому технології одержання високоякісних графенових матеріалів та композитів на їх основі є однією з прерогатив сучасних досліджень [6].

Метою роботи є синтез і встановлення закономірностей зміни електрофізичних властивостей композитів системи поліамід 1212–ГН, залежно від об'ємного вмісту компонентів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

ГН одержували методом електрохімічної диспергації графітових електродів у лужному електроліті (КОН) низької концентрації при пропусканні струму від 6,0 до 60 мА/см². Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувалися між фільтрами з поліпропіленової тканини. Композити одержували наступним чином: до порошку поліаміду промислового виробництва марки 1212 додавали суспензію ГН, диспергували в УЗДН-Н протягом 2 хв., висушували за температури 350 К. Зразки пресували з розтопу полімеру при температурі 460 К і тиску 5 МПа.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порошкової дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випроміненні CuK_α лінії анода з ніклевим фільтром у відбитому пучку при геометрії зйомки за Бреґгом–Брентано.

Термогравіметричні вимірювання, а саме, втрати маси (ТГ), та диференціальний термічний аналіз (ДТА) проводили з використанням приладу 'Derivatograf Q-1500 D' (Угорщина) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою 100 мг нагрівали у керамічному

тиглі від кімнатної температури до 1273 К зі швидкістю 10 К/хв.

Електронно-мікроскопічні дослідження (сканувальний електронний мікроскоп JEOL-SR6060LA) зразків проводилися на поверхні золота, графіту, скла шляхом висушування водного розчину ГН. Розмір частинок встановлювали за допомогою методу лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС).

Частотні залежності комплексної питомої електропровідності композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260.

Електропровідність на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц вимірювалася двоконтактним методом за допомогою вимірювача імпедансу Е7-14. Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складових 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 [7].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На термогравіметричній кривій ТГ (рис. 1, а) можна спостерігати спади, які відповідають частковому розпаду зразку ГН за даних температур. Температури 450, 620, 660, 690, 1020 К відповідають температурним аномаліям, за яких відбувається зменшення маси зразка шляхом термодеструкції певних компонент. Температурний злам при 450 К пов'язуємо з десорбцією хімічно зв'язаної води, 620 К — з деструкцією аморфного вуглецю, 660 К — з топленням КОН, а 1020 К — окисненням полікристалічного

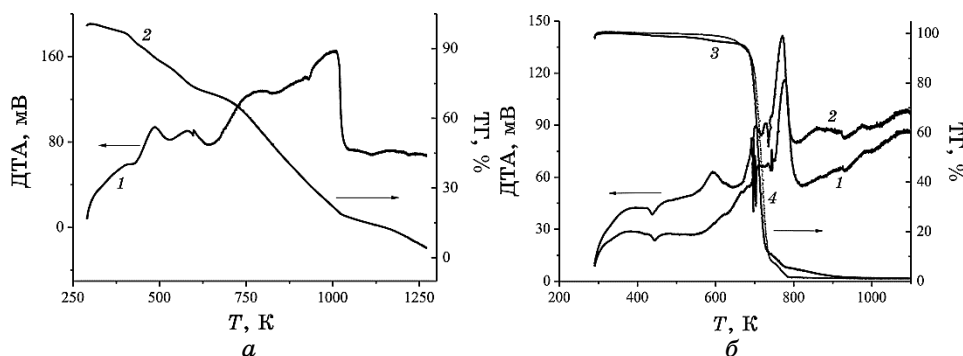


Рис. 1. а — Залежності ДТА (1) і ТГ (2) ГН від температури; б — залежності ДТА (1, 2) і ТГ (3, 4) та зразків системи ПА 1212–ГН, що містили 0,003 (1, 3) і 0,03 (2, 4) ГН, від температури.¹

графіту. В температурному діапазоні 450–620 К відбувається втрата маси близько 18%, що свідчить [8] про розклад оксигеновмісних функціональних груп і супроводжується виділенням води і вуглекислого газу. У діапазоні 670–1020 К втрачається близько 50% початкової маси, що є результатом окиснення нанопластин графіту. Після 1020 К залишається лише полікристалічний графіт (до 17% мас.).

Графіки ДТА для зразків, що містили 0,003 і 0,03 об'ємної частки ГН, мають схожу форму (рис. 1, б). Піки, що відповідають топленню полімеру близько 450 К зміщені в область низьких температур для зразка, який містить 0,03 ГН на 5 К. Суттєво більш інтенсивним є ендотермічний пік при 598 К для зразка ПА 1212–0,03 ГН; він також зміщений в бік низьких температур на 8 К, що ми пов'язуємо з деструкцією полімеру при підвищенні концентрації ГН.

Електронно-мікроскопічні дослідження свідчать про утворення пошарових структур ГН. Аналіз розміру синтезованих частинок ГН, проведений методом ЛКС, показав, що у розчині присутні дві фракції, які суттєво відрізняються за розмірами. Великі частинки від 0,8 до 8 мкм (найбільш ймовірний розмір — 1,664 мкм) в розчині з часом седиментували; друга група частинок з розмірами від 33 до 800 нм (найбільш ймовірний розмір — 41,6 нм) була більш стабільною і утворювала стійку суспензію. Дослідження частинок методом комбінованого розсіяння світла (КРС) показало присутність характерних піків, які відповідають кристалічній ґратниці графіту, а їх співвідношення свідчить про наявність нанопластин графенів [9].

На дифрактограмі плівки ГН (рис. 2), висушених з водного розчину присутній інтенсивний пік при 27° та малоінтенсивний при $55,5^\circ$. Перший пік можна віднести до структури графіту, що

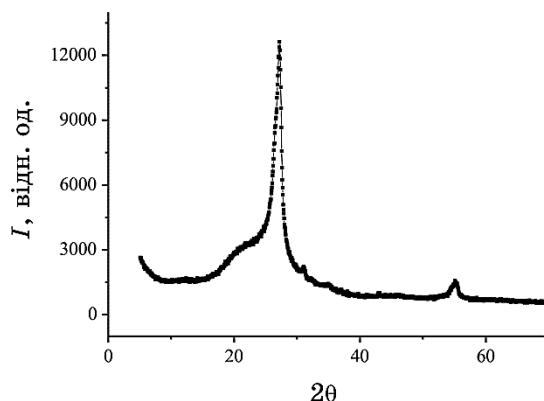


Рис. 2. Дифрактограма плівки ГН.²

свідчить про присутність полікристалічного графіту та значної кількості рентгеноаморфної фази.

Залежність електропровідності системи від об'ємного вмісту (φ) ГН має нелінійний характер (рис. 3). Концентраційна залежність електропровідності на низьких частотах різко зростає на 9 порядків величини в області об'ємного вмісту ГН ($0 < \varphi < 0,03$), що свідчить про реалізацію порогу протікання.

Значення електропровідності зростають вже при об'ємному вмісті 0,006, провідні частинки об'єднуються в локальні кластери, із зростанням вмісту провідних частинок середній розмір кластерів збільшується, при $0,006 < \varphi < 0,03$ значна частина ізолюваних кластерів переходить в нескінченний кластер, виникає так званий канал провідності, що приводить до зростання значень σ на кілька порядків. Збільшення вмісту ГН ($\varphi > 0,03$) спри-

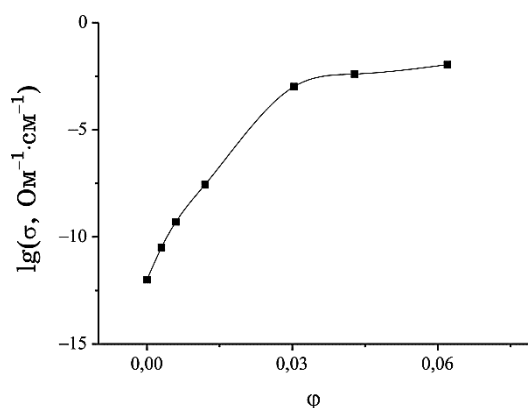


Рис. 3. Залежність логарифму електропровідності системи ПА 1212–ГН від об'ємного вмісту ГН на частоті 1 кГц.³

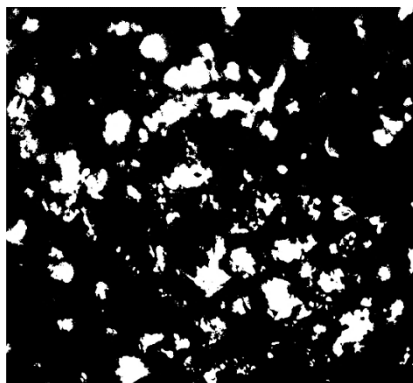


Рис. 4. Фотографія композиту ПА 1212–0,003 ГН.⁴

чиняє збільшення об'єму нескінченного кластера, яке відображається на подальшому монотонному характері зростання провідності в даному діапазоні концентрацій. Це пов'язано з тим, що внесок у провідність додаткових каналів в кластерах наночастинок суттєво менший від сумарної провідності каналів, які утворювалися при формуванні перколяційного кластера при концентрації, яка відповідає порогу перколяції.

Дослідження за допомогою оптичної мікроскопії (рис. 4) свідчить про рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі композиту. Зображення одержано в прохідному світлі для композиту з вмістом графенів у 0,003 при збільшенні у 68 разів. Товщина плівки — 0,15 мм.

Проведений аналіз експериментальних результатів дає змогу визначити параметри перколяційного рівняння [10] для системи ПА 1212–ГН, а саме значення порогу перколяції $\phi_c = 0,011$, критичний індекс $t = 2,38$ та ефективну електропровідність масиву ГН $\sigma_i = 1,36 \cdot 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Концентраційні залежності ε' і ε'' на частоті 9 ГГц (рис. 5) зростають зі збільшенням вмісту ГН в дослідженій області концентрацій і досягають значень $\varepsilon' = 29,8$ та $\varepsilon'' = 26$ при $\phi = 0,06$. Збільшення кількості диполів, утворених з кластерів ГН, і їх подальше зростання по розміру і кількості приводить до утворення об'ємної сітки, що спричиняє більш ефективну взаємодію з електромагнітним випроміненням даної частоти та до плавного зростання значень діелектричної проникності.

На рисунку 6 представлено логарифмічну залежність дійсної складової електропровідності композитів системи ПА 1212–ГН від логарифму частоти.

Залежність для чистих ГН носить лінійний характер і не залежить від частоти у області частот 10^{-2} та 10^2 Гц, що свідчить про високий рівень електронної провідності, а також про відносно низький рівень йонної провідності [11]. Ділянки плавного зростання значень провідності при збільшенні від частоти 100 Гц і вище спостерігаються для зразків з вмістом ГН до 0,012 включно, що відбувається за рахунок стрибкового механізму електропровідності і задовільно описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^{0,8} \right), \quad (1)$$

де σ_0 — початкове значення електропровідності; f_0 — значення частоти, за якої відбувається зміна кута нахилу електропровідності від частоти.

Значення порогу перколяції для системи ПА 1212–ГН вдвічі нижче у порівнянні з аналогічною системою ПХТФЕ–графени;

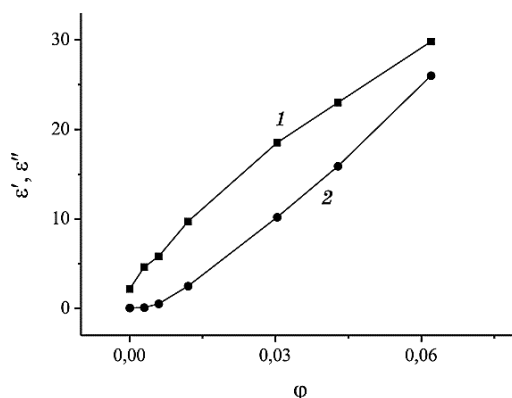


Рис. 5. Залежність дійсної ε' (1) та уявної ε'' (2) складових комплексної діелектричної проникності системи ПА 1212–ГН від об'ємного вмісту ГН на частоті 9 ГГц.⁵

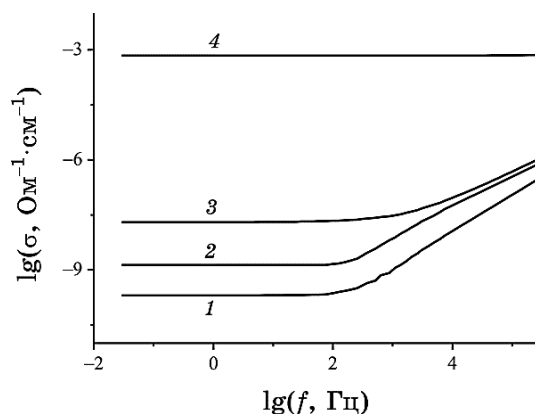


Рис. 6. Залежність логарифму електропровідності композитів системи ПА 1212–ГН від частоти: 1 — 0,003; 2 — 0,006; 3 — 0,012; 4 — 0,03.⁶

також провідність системи ПА 1212–ГН після порогу перколяції на п'ять порядків величини вище, ніж для системи з поліхлортрифторетиленом [3], що може бути пов'язане з діелектричними та адгезійними властивостями полімерів. Потрібно зазначити, що ГН, використані в системах, були одержані за однаковою технологією, але відрізнялися середнім розміром частинок ГН: в системі з ПА 1212 середній розмір частинок був утричі вищим.

4. ВИСНОВКИ

Проведено дослідження графенів, одержаних методом електрохі-

мічного осадження. Зразки системи ПА 1212–ГН досліджено методом оптичної мікроскопії, ЛКС, рентгенофазового та термогравіметричного аналізу, методом імпедансної спектроскопії, а також електропровідності на низьких частотах і комплексної діелектричної проникності у надвисокочастотному діапазоні.

Методом ДТА показано, що збільшення вмісту ГН призводить до пониження температур топлення полімеру та деструкції його низькомолекулярних фрагментів.

Встановлено, що провідність графенів зумовлено електронною складовою. Значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту графенів в композитах ПА 1212–ГН, що обумовлено наявністю порогу протікання. Поріг перколяції для системи становить $\cong 0,011$.

Досліджені композити можуть бути перспективними для створення електропровідних, екранувальних та радіопоглинальних матеріалів на їх основі.

Роботу виконано за підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (проект № 37/16-Н).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Z. Y. Sui and B. H. Han, *Carbon*, **82**: 590 (2015).
2. П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский, *Успехи физических наук*, **183**: 2 (2013).
3. Y. Sun, Q. Wu, and G Shi, *Energy Environ. Sci.*, **4**: 4 (2011).
4. Y. V. Stebunov, O. A. Afteneva, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, No. 39: 21 (2015). doi: 10.1021/acsami.5b04427.
5. Z. Cai, X. Meng, Y. Han, H. Ye, L. Cui, and Q. Zhou, *Composites: Part A*, **69**: 115 (2015).
6. С. М. Махно, О. М. Лісова, Г. М. Гуня, Ю. І. Семенцов, Ю. В. Гребельна, М. Т. Картель, *Фізика і хімія твердого тіла*, **17**: 3 (2016).
7. Л. М. Ганюк, В. Д. Ігнатков, С. М. Махно, П. М. Сорока, *Український фізичний журнал*, **40**: 6 (1995).
8. M. Kartel, Yu. Sementsov, S. Mahno, V. Trachevskiy, and Wang Bo, *Universal Journal of Materials Science*, **4**, No. 2: 23 (2016). DOI: 10.13189/ujms.2016.040202.
9. C. Botas, Á. Lvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, and M. A. López-Manchado, and R. Menéndez, *Carbon*, **65**: 156 (2013).
10. В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко, *Успехи химии*, **LI**: 8 (1983).
11. G. C. Psarras, E. C. Manolakaki, and G. M. Tsangaris, *Composites: Part A*, **33**, No. 3: 375 (2002).

REFERENCES

1. Z. Y. Sui and B. H. Han, *Carbon*, **82**: 590 (2015).
2. P. B. Sorokin and L. A. Chernozatonsky, *Uspekhi Fisicheskikh Nauk*, **183**: 2 (2013) (in Russian).
3. Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, *Energy Environ. Sci.*, **4**: 4 (2011).
4. Y. V. Stebunov, O. A. Afteneva, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, No. 39: 21 (2015). doi: 10.1021/acsami.5b04427.
5. Z. Cai, X. Meng, Y. Han, H. Ye, L. Cui, and Q. Zhou, *Composites: Part A*, **69**: 115 (2015).
6. S. M. Makhno, O. M. Lisova, G. M. Gunya, Yu. I. Sementsov, Yu. V. Grebelna, and M. T. Kartel', *Physics and Chemistry of Solid State*, **17**: 3 (2016) (in Ukrainian).
7. L. M. Ganyuk, V. D. Ignatkov, S. M. Makhno, and P. M. Soroka, *Ukrainsky Fizychny Zhurnal*, **40**: 6 (1995) (in Ukrainian).
8. M. Kartel, Yu. Sementsov, S. Mahno, V. Trachevskiy, and Wang Bo, *Universal Journal of Materials Science*, **4**, No. 2: 23 (2016). DOI: 10.13189/ujms.2016.040202.
9. C. Botas, Á. Lvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, and M. A. López-Manchado, and R. Menéndez, *Carbon*, **65**: 156 (2013).
10. V. G. Shevchenko and A. T. Ponomarenko, *Uspekhi Khimii*, **LII**: 8 (1983) (in Russian).
11. G. C. Psarras, E. C. Manolakaki, and G. M. Tsangaris, *Composites: Part A*, **33**, No. 3: 375 (2002).

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. *a*—Temperature-dependent DTA (1) and TG (2) of GN; *b*—temperature-dependent DTA (1, 2) and TG (3, 4) of the PA 1212–GN system containing 0.003 (1, 3) and 0.03 (2, 4) GN.

² Fig. 2. XRD pattern of graphene film.

³ Fig. 3. Electrical conductivity of the PA 1212–GN system at the frequency of 1 kHz.

⁴ Fig. 4. Photo of the PA 1212–0.003 GN composite.

⁵ Fig. 5. Real ϵ' (1) and imaginary ϵ'' (2) components of complex permittivity of the PA 1212–GN system at the frequency of 9 GHz

⁶ Fig. 6. Electrical conductivity–frequency dependence of the PA 1212–GN system: 1—0.003; 2—0.006; 3—0.012; 4—0.03.