

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ОКСИДОМ ГРАФЕНУ

О.М. Лісова, С.М. Махно, Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: oksana.garkusha@gmail.com*

Досліджено властивості полімерних композитів з вмістом оксиду графену до 15% (мас.), одержаного методом Хаммерса і Офемана. Показано, що провідність вихідного оксиду графену визначена методом імпедансної спектроскопії зумовлена переважно електронною складовою, але присутня і іонна. Поведінка концентраційної залежності електропровідності на низьких частотах та дійсної і уявної складових комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц композитів суттєво змінюється у концентраційному діапазоні 3–5%, що зумовлено наявністю порогу протікання при вмісті 4%.

Вступ

Вуглецеві матеріали останнім часом набули неабиякої популярності у використанні та дослідженні, оскільки мають високі експлуатаційні характеристики, порівняно невисоку собівартість, технологічність. Особливе місце серед вуглецевих матеріалів займають графітоподібні структури [1, 2], зокрема композиційні матеріали на основі оксиду графену (ОГ). Такі матеріали мають широке застосування завдяки комплексу унікальних властивостей наповнювача [3], які зумовлені його структурними особливостями: двовимірною решіткою карбону з функціональними кисеньвмісними групами на поверхні [4]. Тому, вони широко вивчаються [5] для застосування в електроніці [6,7], каталізі [8], датчиках [9], для перетворення та зберігання енергії [10, 11] і т.д. Масове виробництво високоякісних доступних графенових матеріалів за низькими цінами є однією з прерогатив сучасних досліджень [12, 13]. Фактично, графен існує у природі, входячи до складу їх мінеральних прекурсорів (лусок або їх агрегатів), виникає потреба їх розшарування (розділення) до окремих графенових листів [14]. Розшарування графіту в графен можна реалізувати або фізичним, або хімічним шляхом [15, 16].

Нанопористий графіт і наночастиці оксиду графену надають нові можливості для створення нового класу надтонких, з високою щільністю потоку, енергоефективних водоочисних мембран [17, 18]. Мембрани з ОГ здатні чинити опір обростанню та поширенню бактеріям, які передаються через воду, що сприяє подовженню терміну служби мембран і зниженню енергоємності процесів очищення води.

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни електрофізичних властивостей композитів системи поліхлортрифторетилен – ОГ в залежності від концентрації складових.

Об'єкти і методи дослідження

ОГ синтезували модифікованим методом Хаммерса і Офемана [19]. Полімерні композити на основі ОГ і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) одержували методом пресування з розплаву, попередньо змішуючи компоненти в етиловому спирті до отримання рівномірного розподілу, за температури 513 К і тиску 2 МПа.

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, а

електропровідність на низьких частотах 0,1; 1 і 10 кГц двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу E7-14 [20]. 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.

Експериментальні результати та їх обговорення

Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень (просвічуючий електронний мікроскоп JEM-2100F) одержаних зразків свідчить про утворення пошарових структур ОГ (рис. 1).

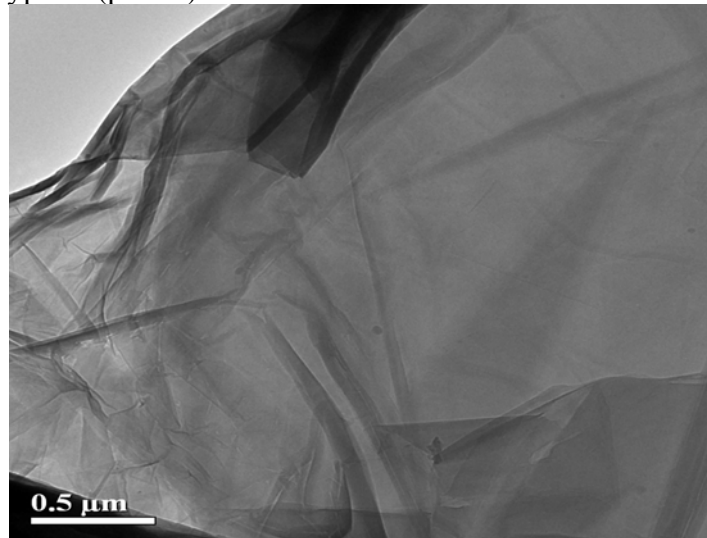


Рис. 1. Електронна фотографія зразка ОГ.

На рис. 2 представлено дифрактограму пресованого ОГ. Основний пік в області 10° відносимо до оксиду графену [21]. Пік в області 27° відповідає графіту [22], незначна кількість якого присутня у зразках. Пік у області 20° може бути пов'язаний з наявністю невеликої кількості відновленого оксиду графену [23]. Згідно з дифрактограмами використаний матеріал містить понад 50% оксиду графену.

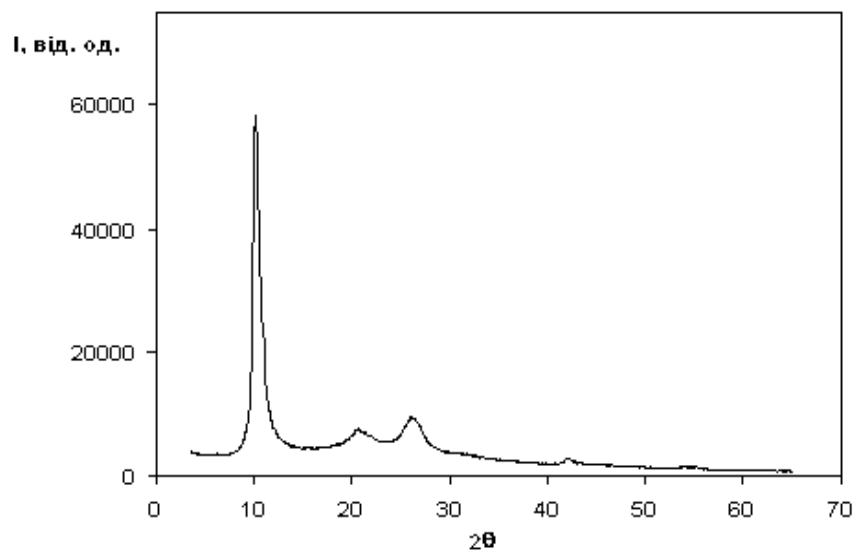


Рис. 2. Дифрактограма пресованого ОГ.

На рис. 3 представлено логарифмічні залежності дійсної складової електропровідності вихідного ОГ та композиту ПХТФЕ – 5% ОГ від логарифму частоти.

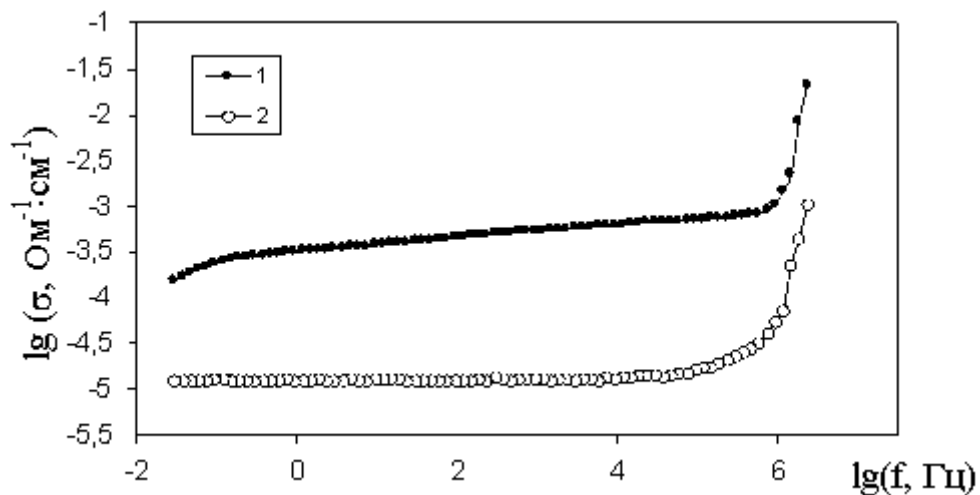


Рис. 3. Залежність дійсної складової електропровідності вихідного ОГ (1) та композиту ПХТФЕ – 5% ОГ (2) від логарифму частоти.

З імпедансних спектрів вихідного ОГ видно, що залежність характеризується наявністю двох релаксаційних процесів у області частот 10^{-2} та 10^6 Гц. При зростанні частоти від 10^{-2} до 10^6 Гц провідність ОГ збільшується за рахунок іонної складової провідності [24], значення якої більше електронної складової майже в 5 разів, що свідчить про високу ступінь окиснення поверхні графену. Джерелом протонів є сорбована на поверхні ОГ вода. В діапазоні частот $10^0 - 10^5$ електропровідність має лінійну залежність. Залежність електропровідності композиту з вмістом ОГ 5% (рис. 3, крива 2) лінійна від $10^{-2} - 10^5$ Гц, що вказує на десорбцію води з поверхні ОГ при виготовленні композитів за температури 513 К.

Концентраційна залежність електропровідності σ на низьких частотах повільно зростає до концентрації 3% (мас.) (рис. 4, а). В інтервалі концентрацій від 3 до 5% різко збільшується електропровідність системи, що свідчить про реалізацію порогу протікання, відбувається збільшення середнього розміру кластерів ОГ. Значна частина ізольованих кластерів переходить в стан нескінченного, який пронизує полімерний композит в усіх напрямках, з утворенням каналів провідності, що приводить до зростання значень σ на кілька порядків. Подальше збільшення вмісту ОГ ($\varphi > 5\%$) приводить до росту об'єму нескінченного кластера, яке відображається на монотонному характері зростанні провідності в даному інтервалі концентрацій. Це може пояснюватись 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.

Характер зміни залежностей дійсної ϵ' та уявної ϵ'' складових комплексної діелектричної проникності (рис. 4, б) аналогічний змінам електропровідності, що додатково свідчить про процеси, які відбуваються в системі. Три ділянки, на які можна умовно розмежувати концентраційну залежність: поступове збільшення показників до концентрації 3% (утворюються окремі диполі з кластерів ОГ в полімерній матриці), різке зростання в концентраційному діапазоні 3–5 % (перехід від дипольної системи до сіткової), при концентрації вище 5% нахил кривих ϵ' та ϵ'' змінюється до плавного зростання (об'ємна сітка з кластерів ОГ).

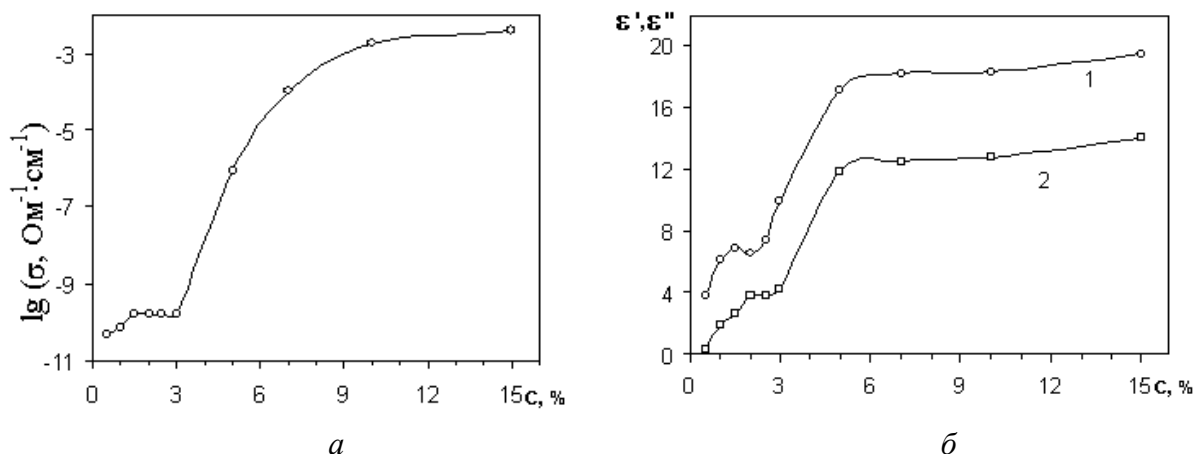


Рис. 4. Залежності електропровідності на частоті 0,1 кГц (а) і дійсної ϵ' (1) та уявної ϵ'' (2) складових комплексної діелектричної проникності (б) на частоті 9 ГГц від вмісту ОГ.

Оскільки карбонові матеріали вирізняються здатністю до утворення власних структур, то високе значення порогу перколяції у порівнянні з отриманим в [25, 26] може бути обумовлене підвищеною схильністю до агрегації частинок, плоскою структурою наповнювача, а також високим ступенем окиснення його поверхні.

Висновки

Проведено дослідження ОГ, отриманого методом Хаммерса і Офемана, за допомогою рентгено-фазового аналізу та методом імпедансної спектроскопії, а також електропровідності на низьких частотах та комплексної діелектричної проникності на надвисоких частотах композиційних матеріалів системи ПХТФЕ – ОГ.

Показано, що провідність вихідного ОГ зумовлена переважно електронною складовою, але існує частково іонна провідність окисленої поверхні. Значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту ОГ в композитах ПХТФЕ – ОГ, що обумовлено наявністю порогу протікання. Поріг перколяції для системи ПХТФЕ – ОГ становить $C = 4\%$ на частоті 1кГц. Високе значення порогу перколяції може бути обумовлене високим ступенем окиснення поверхні графену та агломерацією мікрочастинок.

Досліджені композити можуть бути перспективними для створення каталізаторів та електропровідних матеріалів на їх основі.

Література

1. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A.R., Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – V. 20. – P. 1171–1185.
2. Zhao Y., Li X., Yan B. et al. Significant impact of 2D graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: A review // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 274. – P. 869–884.
3. Roy E., Patra S., Kumar D. et al. Multifunctional magnetic reduced graphene oxide dendrites: Synthesis, characterization and their applications // Biosensor and Bioelectronics. – 2015. – V. 68. – P. 726–735.
4. Мележик А.В., Чуйко А.А. Холодное расширение графита – путь к новым технологиям // Хим. технология. – 1992. – № 2. – С. 3–11

5. Weiss N.O., Zhou H., Liao L. et al. Graphene: an emerging electronic material // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 43. – P. 5782–5825.
6. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // *Успехи физических наук.* – 2013. – Т. 183, № 2. – С. 113–132.
7. Huang C., Li C., Shi G. Graphene based catalysts // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, № 10. – P. 8848 – 8868.
8. Liu Y., Dong X., Chen P. Biological and chemical sensors based on graphene materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, № 6. – P. 2283–2307.
9. Sun Y., Wu Q., Shi G. Graphene based new energy materials // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4, №4. – P. 1113–1132.
10. Zhu-Yin Sui, Bao-Hang Han. Effect of surface chemistry and textural properties on carbon dioxide uptake in hydrothermally reduced graphene oxide // *Carbon.* – 2015. – № 82. – P. 590 – 598.
11. Barroso-Bujans F., Alegri'a A., Colmenero J. Kinetic study of the graphite oxide reduction: combined structural and gravimetric experiments under isothermal and nonisothermal conditions // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 21645–21651.
12. Bagri1 A., Mattevi C., Acik M. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // *Nature chemistry.* – 2010. – V. 2. – P. 581–587., DOI: 10.1038/NCHEM.686
13. Segal M. Selling graphene by the ton // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – V. 4, № 10. – P. 612–614.
14. Low F.W., Lain C.W., Hamid S.B.A. Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed // *Ceramics International.* – 2015. – V. 41. – P. 5798–5806.
15. Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L. et al. Threedimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nano-tubes and/or graphene: synthesis and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 794–830.
16. Scida K., Stege P.W., Haby G. Et al. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: critical review // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 691. – P. 6–17.
17. Sun P., Zhu M., Wang K. et al. Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes // *ACS Nano.* – 2012. – V. 7. – P. 428–437.
18. Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A., Khraisheh M. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination // *Desalination.* – 2015. – V. 356. – P. 208–225.
19. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *Journal of the American Chemical Society.* – 1958. – V. 80, № 6. – P. 1339–1339.
20. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // *Український фізичний журнал.* – 1995. – Т.40, № 6. – С. 627-629.
21. C. Ma, W. Liu, M. Shi, X. Lang, Y. Chu, Z. Chen, D. Zhao, W. Lin, C. Hardacre. Low loading platinum nanoparticles on reduced graphene oxide-supported tungsten carbide crystallites as a highly active electrocatalyst for methanol oxidation // *Electrochimica Acta.* – 2013. – V. 114. – P. 133 – 141.
22. C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, R. Menendez. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods // *Carbon.* – 2013. – V 65. – P. 156 – 164.

23. Qian-Li Zhang, Jie-Ning Zheng, Tian-Qi Xu, Ai-Jun Wang, Jie Wei, Jian-Rong Chen, Jiu-Ju Feng. Simple one-pot preparation of Pd-on-Cu nanocrystals supported on reduced graphene oxide for enhanced ethanol electrooxidation // *Electrochimica Acta.* – 2014. – V. 132. – P. 551 – 560.
24. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах // *Успехи химии.* –1983.– Т. ЛП, № 8.– С. 1336 – 1349.
25. M.K. Li, C.X. Gao, X. Zhang, W.T. Zheng, Z.D. Zhao, F.L. Meng. Electrical conductivity of calcined graphene oxide/diatomite composites with a segregated structure // *Materials Letters.* – 2015.– V. 141.– P. 125– 127.
26. Махно С.М. Вплив безконтактного диспергування вуглецевих нанотрубок на електрофізичні властивості композитів з поліхлортрифторетиленом // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* –2015. – Т. 6, № 3.– С. 372– 379.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА

О.М. Лисова, С.Н. Махно, Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: oksana.garkusha@gmail.com*

Исследованы свойства полимерных композитов с содержанием оксида графена (ОГ) до 15% (масс.), полученного методом Хаммерса и Офемана. Показано, что проводимость исходного ОГ, определенная методом импедансной спектроскопии, обусловлена преимущественно электронной составляющей, но присутствует и ионная. Поведение концентрационной зависимости электропроводности на низких частотах, а также действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости на частоте 9 ГГц композитов существенно изменяется в концентрационном диапазоне 3 – 5 %, что обусловлено наличием порога перколяции при содержании ОГ 4 % (масс.).

THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER – GRAPHENE OXIDE SYSTEM

O.M. Lisova, S.M. Makhno, N.A. Gavrilyuk, G.P. Prikhodko, N.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: oksana.garkusha@gmail.com*

The properties of polymer composites with graphene oxide (OG) to 15% (wt.) obtained by Hammers and Ofemana method. It is shown that the conductivity of original OG was determined by impedance spectroscopy is due primarily to the electronic component, but there is also ionic. The concentration dependence behavior of conductivity at low frequencies, as well as the real and imaginary components of the complex permittivity of 9 GHz composites varies significantly in a concentration range of 3 – 5%, due to the presence of the percolation threshold in the exhaust gas content of 4 %.