

Мырзабекова М.М.,
Байғаринова Г.А.,
Гусейнов Н.Р., Ильин А.М.

Определение характеристик проводимости композитов на полимерной основе с наполнителями из графена и его родственных структур

Myrzabekova M.M.,
Baigarinova G.A., Guseinov N.R.,
Ilyin A.M.

Determination of the conductivity characteristics of composites on polymeric basis with fillers from graphene and related structures

Мырзабекова М.М.,
Байғаринова Г.А.,
Гусейнов Н.Р., Ильин А.М.

Құрамында графен және оның жақын құрылымдары бар толтырғыштарынан тұратын полимердің негізіндегі композиттердің өткізгіштік сипаттамаларын анықтау

В данной статье проведено экспериментальное изучение проводимости композитных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами. В качестве наполнителей были использованы такие углеродные наноструктуры, как малослойный графен, полученный методом CVD, оксид графена и нанопорошок графита. Особый интерес представляет получение композитных материалов, обладающих высокими электрическими свойствами и возможность контролирования ширины запрещенной зоны. Обнаружено, что полученные композитные материалы являются не только проводящими, но и обладают впечатляющими механическими и оптическими характеристиками. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации армирующего вещества наблюдается рост проводимости. Для исследования оптических и электрических свойств применялась оптическая спектрофотометрия, также композитные материалы были изучены с помощью Рамановской спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны по спектру пропускания и изучена температурная зависимость электропроводности композитного материала.

Ключевые слова: композитные материалы, графен, оксид графена, электропроводность, нанопорошок графита, полимеры, оптическая спектрофотометрия, механические свойства.

In this article an experiment was performed on the research of the conductivity of composite materials modified by carbon nanostructures. As a part of the experiment, fillers were used on carbon nanostructures such as few-layer graphene obtained by CVD, graphene oxide and graphite nanopowder. Essential interest deals with the preparation of composite materials having high electrical properties and the ability to control the band gap. It was found that the obtained composite materials were not only conductive, but also had impressive mechanical and optical characteristics. Obtained data indicate that by increasing the concentration of the reinforcing material, we can observe the growth of conductivity. For the study of the optical and electrical properties, the composites were analyzed by the application of the optical spectrophotometry. The composite materials were also studied using Raman spectroscopy, optical and atomic force microscopy for the same. The optical band gap was calculated using the spectrum of transmission.

Key words: composite materials, graphene, graphene oxide, conductivity, graphene nanopowder, polymer, optical spectrophotometry, mechanical properties.

Мақалада көміртек нанокұрылымдармен түрлердірілген композитті материалдардың өткізгіштіктің эксперименттік зерттеуі өткізілді. Толтырғыш ретінде CVD әдісімен алынған аз қабатты графен, графен қышқылы, графиттің нанопұнтағы сияқты көміртеккі нанокұрылымдар алынды. Жоғары электр қасиеттеріне ие болатын композитті материалдардың алуы және тыйым салынған аумақ енін бақылау мүмкіндігі ерекше қызығушылық танытады. Алынған композитті материалдар өткізгіштік ғана емес, сонымен қатар әсерлі механикалық және оптикалық мінездемелеріне ие болып келгені көрсетілген. Толтырғыштың шоғырландырудың көбейту кезінде өткізу қабілеттері өсуі байқалынған туралы алынған мәліметтер куәландырып жатыр. Оптикалық және электр қасиеттерді зерттеу үшін оптикалық спектрфотометр қолданылды, сонымен қатар композитті материалдар Раман спектроскопия, оптикалық және атомдық күшейткіш микроскопия көмегімен зерттелінді. Өткізу спектр бойынша тыйым салынған аумақтың оптикалық ені өлшенді және композитті материалдың электр өткізгіштіктің температуралық тәуелділігі зерттелінді.

Түйін сөздер: композитті материалдар, графен, графен қышқылы, электрөткізгіштік, графит нанопұнтағы, полимерлер, оптикалық спектрофотометрия, механикалық қасиеттер.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХАРАКТЕРИСТИК
ПРОВОДИМОСТИ
КОМПОЗИТОВ НА
ПОЛИМЕРНОЙ
ОСНОВЕ С
НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ
ГРАФЕНА И ЕГО
РОДСТВЕННЫХ
СТРУКТУР****Введение**

Известно, что графен и его родственные структуры рассматриваются как перспективные материалы в производстве электронных устройств, электрических источников, в частности, литий-ионные аккумуляторы, элементы арматуры в производстве композиционных материалов [1-3]. Недавно нашей исследовательской группой была представлена работа по результатам компьютерного моделирования и исследования энергетических, структурных характеристик возможных конфигураций соединения молекулы полимера и графена [4]. Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. Существует ряд преимуществ полимерных композиционных материалов (ПКМ) над традиционными видами материалов (металлы, керамика и т. п.): уникальное сочетание свойств, не характерное для других материалов (прочностных, деформационных, ударных, температурных, реологических, адгезионных и других); возможность управления свойствами ПКМ путем незначительного изменения состава и условий получения; сохранение основных преимуществ полимерных материалов (малый вес); сравнительная легкость переработки; относительно низкая плотность [5].

Армирующие компоненты, или наполнители во многом определяют свойства композитного материала. Благодаря таким свойствам, как высокая теплопроводность, прозрачность, отличные механические и электронные свойства, графен и его родственные структуры, в частности, оксид графена, вызывают огромный интерес в использовании в качестве наполнителя в композитах. Графен представляет собой перспективный наполнитель, который может значительно улучшить свойства композитов на полимерной основе при очень низкой нагрузке [6].

Оксид графена — один лист кристаллической решетки оксида графита, в свою очередь оксид графита — соединение углерода, водорода и кислорода в различных соотношениях, которое образуется при обработке графита сильными окислителями, такими как H_2SO_4 , KNO_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 . Каждая частица оксида графита в максимальной степени окисления

представляет собой одиночный графеновый лист, по обе стороны которого находятся кислородсодержащие функциональные группы, насыщающие свободные связи углеродных атомов, составляющих структуру графена. Таким

образом, этот материал можно называть также оксидом графена [7]. В данной работе были построены компьютерные модели и рассчитаны некоторые характеристики данного материала (Рисунок 1).

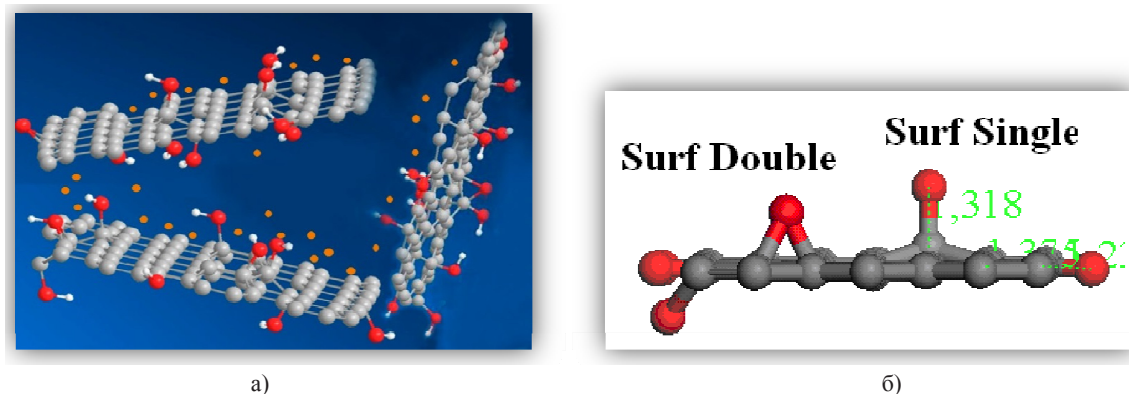


Рисунок 1 – Компьютерные модели оксида графена: а) несколько слоев оксида графена; б) один лист кристаллической решетки оксида графена, на котором схематично показаны способы присоединения молекул кислорода: single и double

На рисунке 2 показаны характерные Рамановские спектры графена и оксида графена. На Рамановском спектре графена выявлены типичные пики G и 2D, отношение интенсивностей составляет $I(2D)/I(G)=1949/855=2,28$, что говорит о малослойном графене. Рамановский спектр оксида графена демонстрирует наличие дополнительных связей, которые характеризуются пика-

ми D и CH, возникающих за счет присоединения кислородсодержащих функциональных групп к графеновой плоскости. Наличие пика D свидетельствует о том, что структура оксида графена дефектная. С помощью рентгеновского дифрактометра было определено межплоскостное расстояние оксида графена, которое составило 7,5 Å, в отличие от 3,5 Å в случае графита.

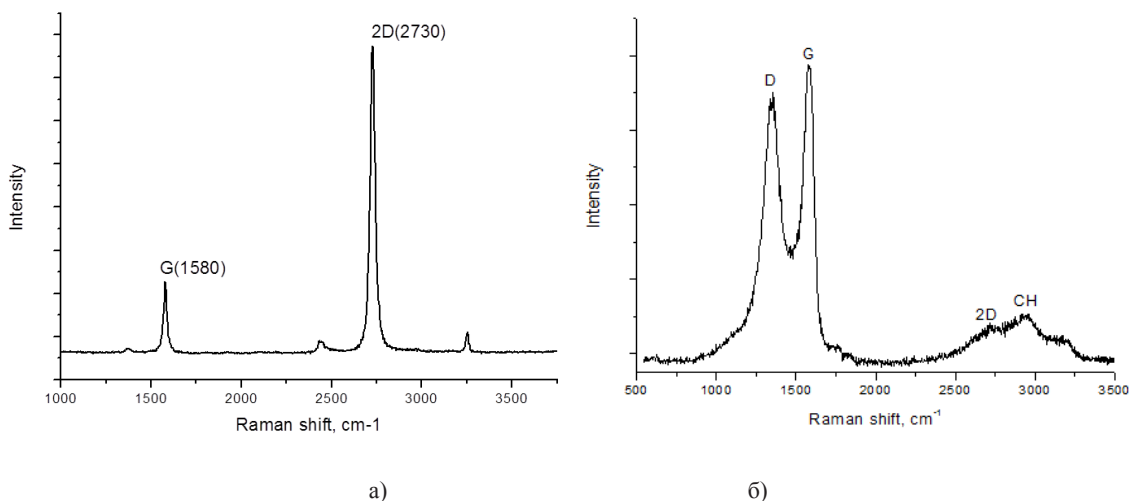


Рисунок 2 – Рамановские спектры: а) малослойного графена; б) оксида графена

Экспериментальная часть

В качестве матриц использовались такие полимеры, как поливиниловый спирт (ПВС), марка 18/11, полиэтилен, полидиметилсилоксан (ПДМС), поливинилпирролидон (ПВП), эпоксидная смола (Е-300). Для создания композитных материалов были получены необходимые армирующие вещества. Малослойный графен получен методом CVD (chemical vapor deposition), где в качестве прекурсора был вы-

бран бензол. Метод Хаммера является одним из распространенных методов получения оксида графена, который был применен в нашей работе. Важным критерием является подбор и получение наиболее оптимальных сочетаний матрицы и углеродных армирующих веществ. Были отработаны воспроизводимые методы получения композитов с высокими электрическими свойствами систем ПВС(PVA)-малослойный графен и ПВС-оксид графена (GO) (Рисунок 3).

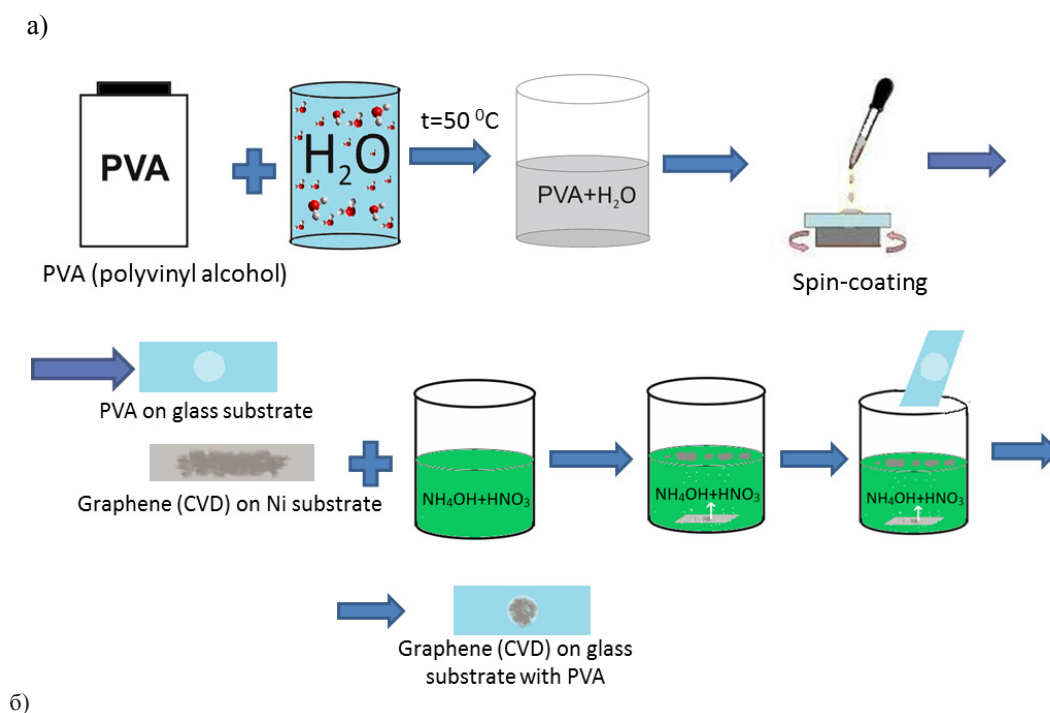
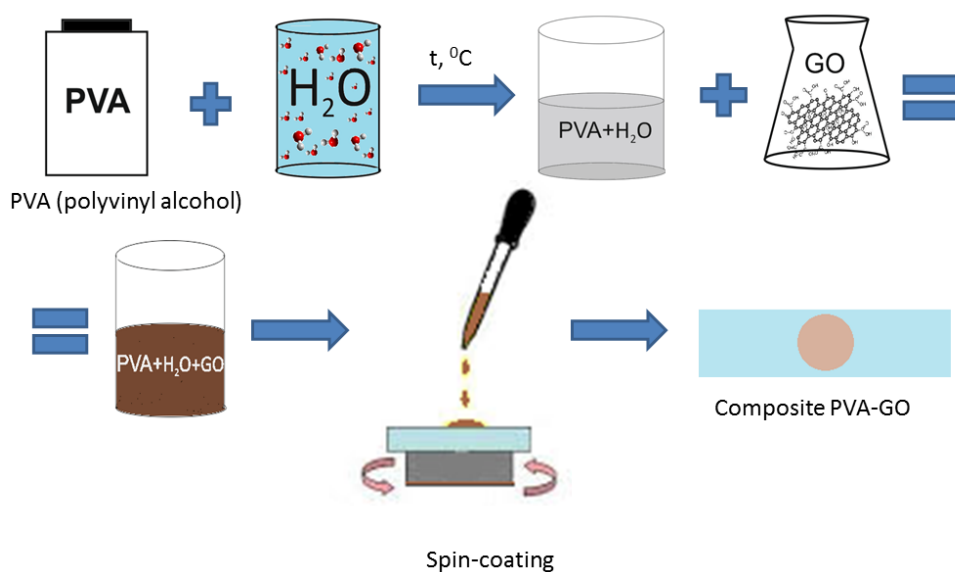


Рисунок 3 – Схема технологии приготовления композитных материалов: а) ПВС-оксид графена; б) ПВС-малослойный графен

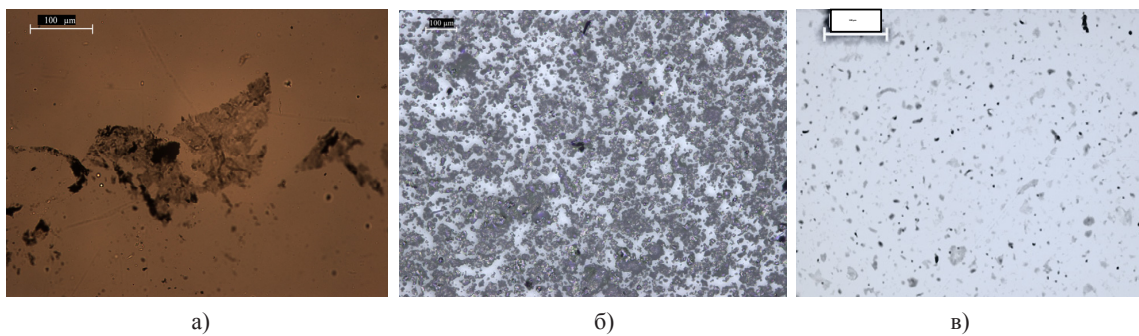


Рисунок 4 – Оптические микрофотографии композитных материалов:
а) ПВХ-малослойный графен; б) ПВХ-нанопорошок графита (10%); в) ПВХ-GO (10%)

Также характеристика образцов проводилась с привлечением современного комплекса методов оптического анализа (Рисунок 4).

Полученный композитный материал ПВХ-GO обладает отличными оптическими характеристиками, представленными на рисунке 5. Композит является прозрачным, распределение наполнителя в объеме матрицы однородно.

Рисунок 6 демонстрирует исследования поверхности с помощью АСМ, на рисунке 6а показано 3D изображение рельефа поверхности композитного материала, на рисунке 6б – АСМ изображение, которое показывает распределение наполнителя по объему матрицы, на рисунке 6в – распределение латеральных сил, с ярко выраженным фазовым различием компонентов исследуемого композитного материала.

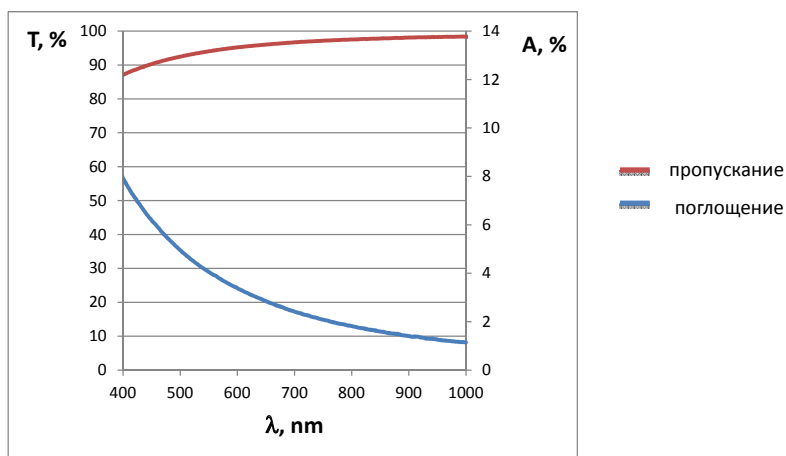


Рисунок 5 - Спектры пропускания и поглощения композитного материала ПВХ-GO, выполненные на спектрофотометре Lambda 35

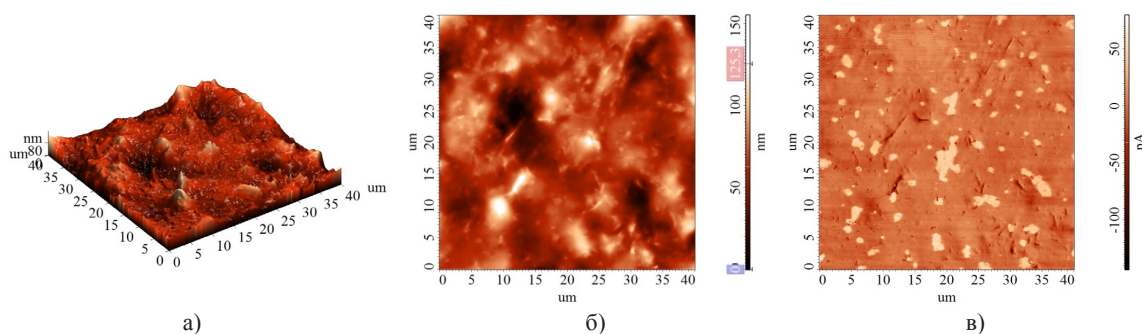


Рисунок 6 – АСМ изображения композитного материала ПВХ-GO

Обсуждение результатов

В ходе работы были изучены электрические свойства полученных композитных материалов. Определена оптическая ширина запрещенной зоны ПВХ, которая составила $E_g=7,7\pm 0,2$ эВ. При добавлении оксида графена в ПВХ (10%) оптическая ширина запрещенной зоны композита ПВХ-GO: $E_g=3,15\pm 0,2$ эВ.

На рисунке 7 представлен график температурной зависимости электропроводности композитного материала ПВХ-GO. Ширина запрещенной зоны по температурной зависимости электропроводности композита ПВХ-GO составила $E_g=3,0\pm 0,5$ эВ. При температуре 64°C ширина запрещенной зоны композита ПВХ-GO по температурной зависимости составляет $E_g=1,34\pm 0,5$ эВ.

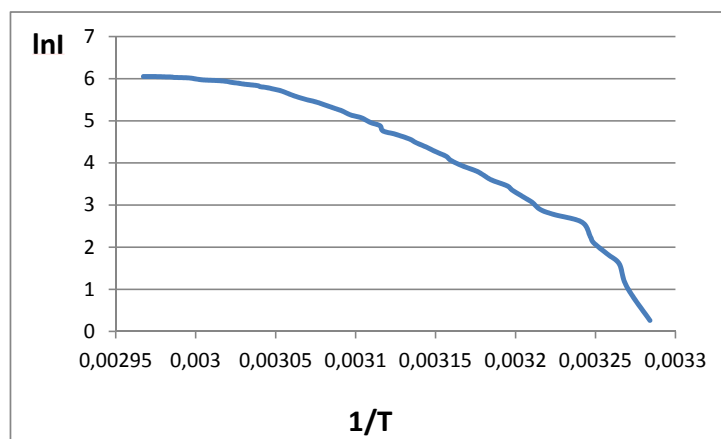


Рисунок 7 – График температурной зависимости электропроводности композитного материала ПВХ-GO

В ходе работы были приготовлены композиты системы ПВХ и нанопорошок графита (NPG). Полученные композиты имели различную концентрацию NPG – 5%, 10%, 20%. Выявлено, что

при увеличении концентрации NPG увеличивается проводимость композитного материала (рисунок 8). Увеличивая NPG на 20%, наблюдается эффект перколяции.

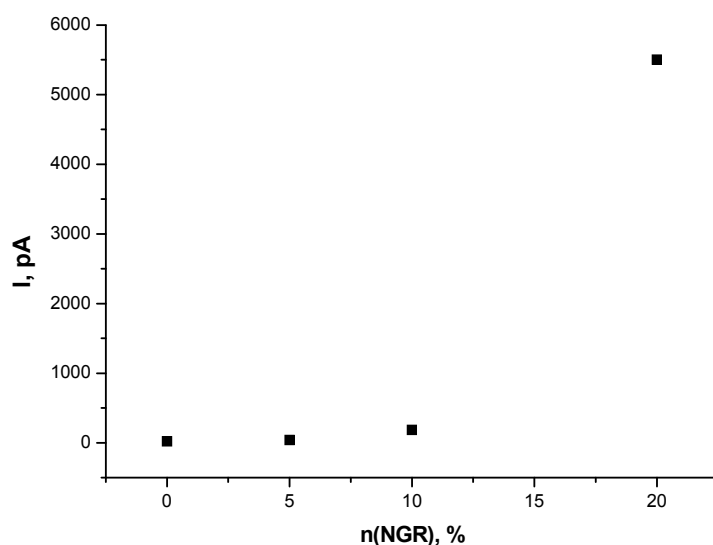


Рисунок 8 - Изменение проводимости ПВХ-NPG в зависимости от концентрации наполнителя

Заключение

Таким образом, используя описанный выше способ получения электропроводящего композита на основе полимера и углеродных наполнителей (малослойный графен, оксид графена, нанопорошок графита), может быть получен электропроводящий материал, оптимизирован-

ный по комплексу механических, оптических и электропроводящих свойств. Проводимость была определена с помощью изучения спектра оптического поглощения и температурной зависимости электропроводности композитного материала. Результаты изучения электрических характеристик образцов двумя различными методами согласуются между собой.

References

1. Ilyin A.M., Beall G.W. Computer simulation of graphene-metal composite induced by radiation // NanoTech Conference & Expo-2011. – 2011. – P. 574-576.
2. Murugan A.V., Muraliganth T. and Manthiram A. Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P.5004
3. Zhao K., Pharr M., C.Sh. et al. Large plastic deformation in high-capacity lithium ion batteries caused by charge and discharge // J.Am.Ceram.Soc. –2011. – Vol. 94. – P.226-235.
4. Baygarinova G.A., Myrzabekova M.M., Tulegenova M.A., Guseynov N.R., Il'in A.M. Polucheniye i issledovaniye novykh kompozitnykh materialov polimer-grafen // Vestnik KazNU, Ser.fizicheskaya. – 2013. – S.23-29.
5. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P.3187-3204.
6. Ilyin A.M. Computer Simulation of Radiation Defects in Graphene and Relative Structures / Graphene Simulation, Gong, J.R.:(Ed) // InTech, Rijeka. – 2011. – P. 39-52.
7. Ayrat M. Dimiev and James M. Tour, Mechanism of Graphene Oxide Formation // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8 (3). – P. 3060–3068.