DOI: 10.12737/article_5968b451e2c695.06960306

Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Фанина Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Кальчев Д.Н., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АГРЕГАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

s-nsm@intbel.ru

В настоящее время разработан широкий спектр токопроводящих композиционных материалов различного назначения. Основой синтеза таких композитов безусловно является регулирование электрофизических свойств, для чего необходимо понимать механизм передачи электрического тока, его преобразование в тепловую энергию. В качестве электропроводящего компонента используют углеродсодержащие материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами. В ранее разработанной модели, электрической проводимости гетерогенной системы учитывается фактор агрегации графита и антрацита, что позволяет определять ряд термодинамических параметров агрегации частиц.

Ключевые слова: *УНТ, удельная электропроводность, нанотрубки, агрегация, энергия активации.*

В настоящее время разработан широкий спектр токопроводящих композиционных материалов различного назначения. Основой синтеза таких композитов безусловно является регулирование электрофизических свойств, для чего необходимо понимать механизм передачи электрического тока, его преобразование в тепловую энергию. В качестве электропроводящего компонента используют углеродсодержащие материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами. В ранее разработанной модели [1], электрической проводимости гетерогенной системы учитывается фактор агрегации графита и антрацита, что позволяет определять ряд термодинамических параметров агрегации частиц.

В связи с массовым синтезом в последние десятилетия бесчисленных форм элементарного углерода – фуллеренов, нанотрубок (УНТ), тороидальных, спиральных и прочих форм, большой интерес представляет сравнение электрофизических свойств таких материалов с традиционными [2].

В качестве исследуемой модели использовали систему УНТ – цементный камень, с диаметром полых углеродных волокон от 20 до 200 нм, полученных методом каталитического разложения углеводородов. Удельная поверхность составляет 90–120 м^2/г, а удельная электропроводность близка к электропроводности металлов.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость удельной электрической проводимости в зависимости от массовой доли УНТ, причем характер ее существенно отличается от зависимости удельной проводимости графита от концентрации. Это можно связать со специфическим строением нанотрубок, и подобно длинным молекулам ПАВ они будут адсорбироваться на поверхности твердого тела своими отдельными звеньями. При массовых долях УНТ менее 0,2 происходит образование первичных агрегатов размером до 200 нм, рис. 2, а. С увеличением массовой доли токопроводящего компонента происходит вторичная агрегация, когда более массивные, близкие по форме к сферическим, агрегаты образуют цепочки размером от 2 до 7 мкм.

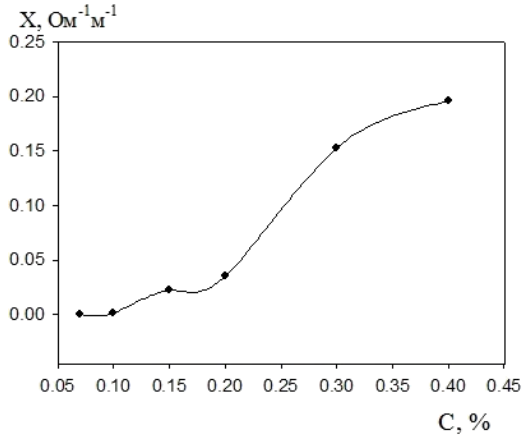


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости (X) системы УНТ – цементный камень от массовой доли УНТ, T = 293 K

Исследования структуры цементного камня, выполненные методом микроскопии, также подтверждают наличие агрегатов в гетерогенной системе. На микрофотографиях можно наблюдать трехмерные микросферы, образованные множеством нанотрубок, рис. 3, а, и цепочечные структуры из агрегатов углеродных нанотрубок, рис. 3, б.

Большим массовым долям УНТ (> 0,3 мас. %) на кривой зависимости отвечает пологий участок, показывающий, что удельное сопротивление мало зависит от концентрации.

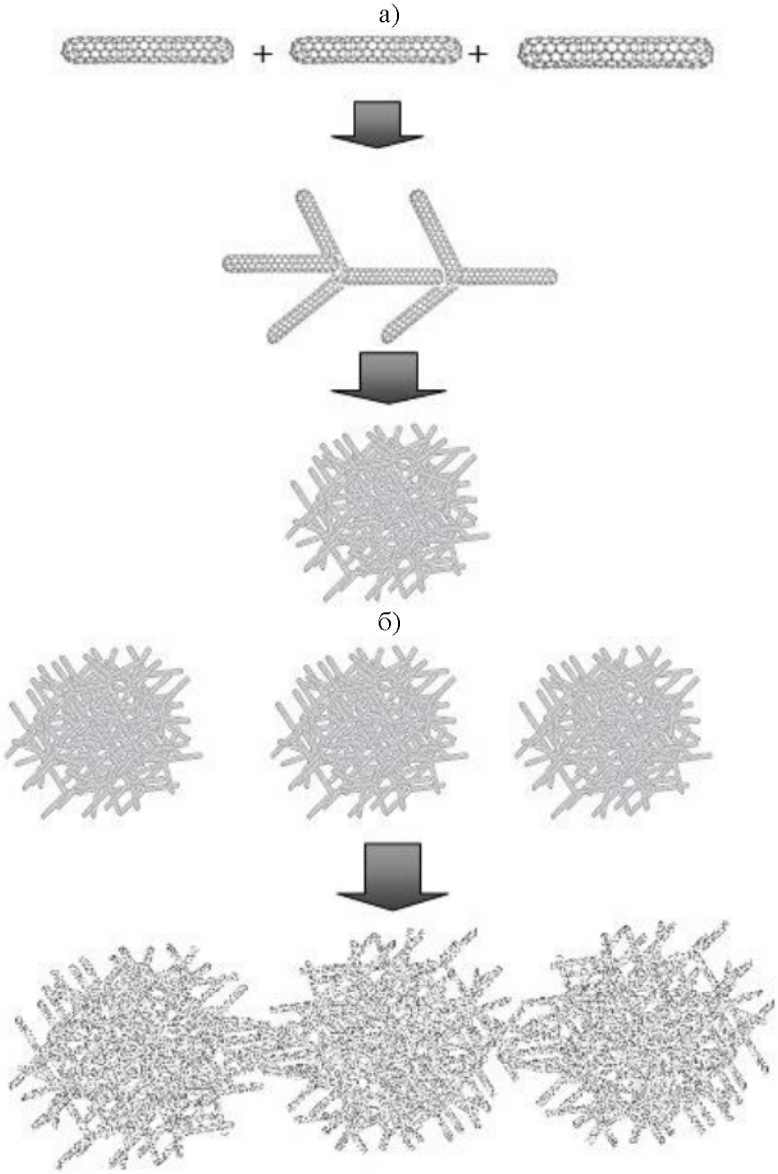
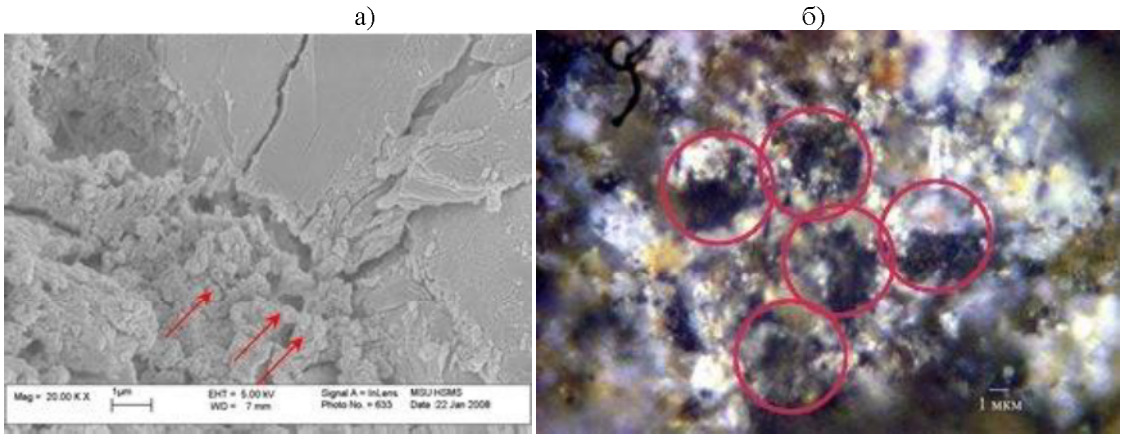


Рис. 2. Схема образования цепочечных структур углеродных нанотрубок:
а) образование трехмерных микросфер; б) образование цепочечных структур



Фотография выполнена в лаборатории **отделения факультета Наук о материалах Центра коллективного пользования МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование»**

Рис. 3. Микрофотографии агрегатов углеродных нанотрубок в цементном камне.
Концентрация дисперсной фазы 0.007 мас., %

Используя уравнение $\sigma = \sigma_0 K \cdot C\nu$ с помощью метода наименьших квадратов можно определить количество агрегатов при первичной агрегации: параметры $\ln(K\sigma_0) = 7.1$ и $\nu = 9.7$; а коэффициент корреляции составляет величину 0.99.

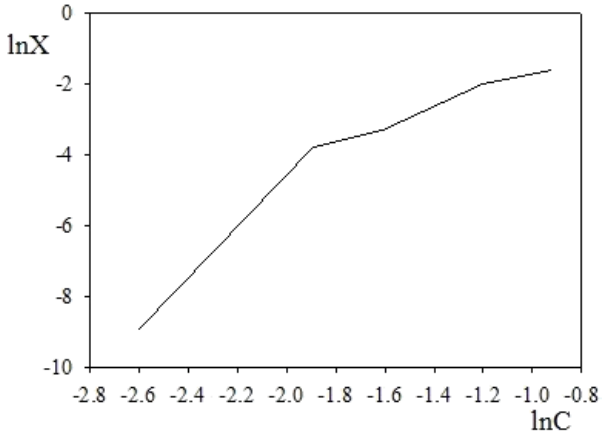


Рис. 4. Зависимость логарифма электрической проводимости (lnX) от логарифма концентрации (lnC) системы УНТ – цементный камень

При концентрации нанотрубок выше 15 % параметры интерполяции меняются: $\ln(K\sigma_0) = 0.56$ и $\nu = 5.6$; коэффициент корреляции 0.94. Это связано со структурно-механическим фактором стабилизации. Согласно этому фактору процесс агрегации прекращается в насыщенных или близких к насыщению системах вследствие возникновения структурно-механического барьера, препятствующего сближению частиц.

В работе изучали зависимость сопротивления от температуры с целью определения энергии активации. Энергия активации характеризует тот энергетический барьер, который необходимо преодолеть для переноса электрического заряда. Величину запрещенной зоны определяли в диапазоне температур от 293 до 393 К. На рис. 5 представлена зависимость изменения энергии активации от массовой концентрации нанотрубок в системе цементный камень – УНТ. Как видно, зависимость носит нелинейный характер, а при концентрации токопроводящего компонента около 20 % ширина запрещенной зоны является минимальной.

Уже при малых количествах углеродных нанотрубок (до 10 %) происходит резкое изменение электрических свойств цементного композита, что связано с высокими электропроводными характеристиками нанотрубок. Дальнейшее увеличение их концентрации до 15 % ведет к росту энергии активации. Такой эффект объясняется специфическим строением УНТ, в результате они не образуют дополнительных контактов между собой, располагаясь параллельно друг относительно друга. На этом этапе происходит образование первичных агрегатов, которые не вносят особого вклада для роста удельного сопротивления силикатных композиционных материалов. С увеличением концентрации до 20 % происходит резкое снижение энергии активации до 0,1 эВ, что свидетельствует о дополнительном образовании контактов между локальными носителями заряда (вторичная агрегация).

При концентрации углеродных нанотрубок около 40 % образуется трехмерная объемная сетка из глобулярных агрегатов и дальнейшее увеличение их концентрации незначительно влияет на электрические характеристики системы цементный камень – УНТ: энергия активации составляет порядка 0,1 эВ, электрическая проводимость колеблется в промежутке от 0,18–0,2 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

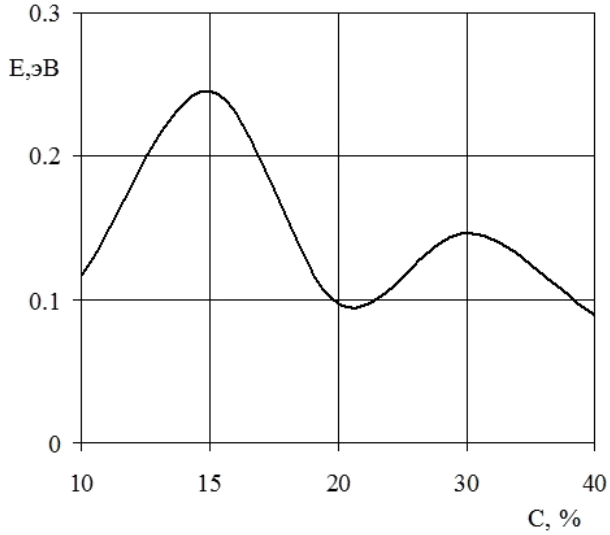


Рис. 5. Изменение энергии активации от массовой концентрации нанотрубок в системе цементный камень – УНТ

Таким образом, показано, что углеродные нанотрубки обладают аномальными по сравнению с графитами, электрическими зависимостями. В первую очередь это связано с размерами и формой частиц: малые размеры влияют на первичную агрегацию, а удлиненная форма влияет на «порог» агрегации, т.е. на ту критическую концентрацию частиц при которой происходит резкое увеличение удельной электрической проводимости (вторичная агрегация).

Говоря о прочностных характеристиках, следует обратить внимание на то, что уже небольшие концентрации УНТ приводят к потере прочностных характеристик токопроводящих силикатных композиционных материалов, рис. 6. Высокое аспектное число, большой модуль Юнга делают их несовместимыми при использовании в качестве армирующих компонентов в силикатных композиционных материалах. Достаточно слабая связь между углеродными частицами и

композитной силикатной матрицей приводит к выталкиванию УНТ из нее в процессе нагружения композита. При малых размерах (20–200 нм) нанотрубки не являются центрами кристаллизации; агрегируясь, они лишь образуют отдельные включения с низкой контактной прочностью, что приводит к снижению общей прочности.

Частично об этом эффекте свидетельствуют микрофотографии цементных систем, рис. 7. Визуально, поверхность излома цементного камня с добавлением углеродных нанотрубок выглядит более плотной и однородной.

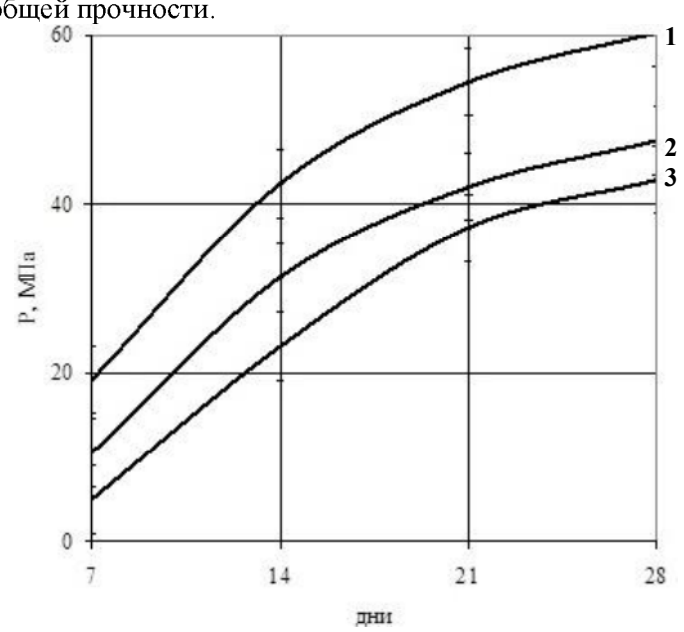
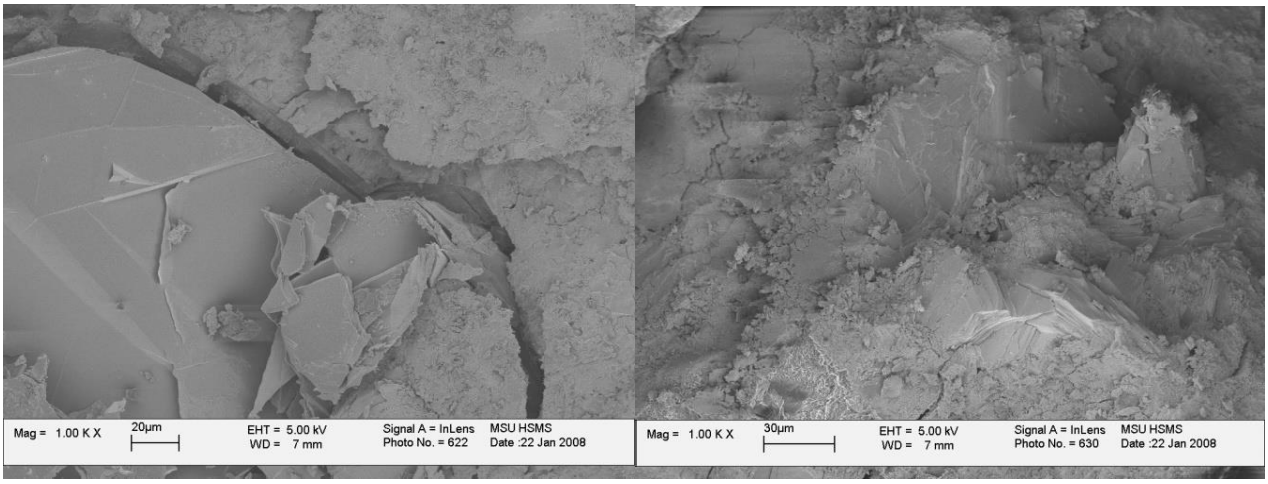


Рис. 6. Прочностные характеристики цементных систем:
1 – без добавок; 2 – с добавлением графита, 0,005 %; 3 – с добавлением углеродных нанотрубок, 0,005 %.



1 *2*

Рис. 7. Микрофотографии цементных систем:
1 – с добавлением графита, 0,005 %; 2 – с добавлением углеродных нанотрубок, 0,005 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фанина Е.А, Лопанов А.Н. Электропроводность и агрегация частиц антрацита и графита в гетерогенной системе // Химия твердого топлива. №1. 2009. С.46–50.

2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты М.: «Сайнс-пресс», 2007. 192 с.

3. Лопанов А.Н., Прушковский И.В., Тихомирова К.В. Рациональное использование энергии и моделирование электрических свойств дисперсий в гетерогенных системах цементный камень-уголь // Энергетика и энергоэффективные технологии: межвуз. сб. ст. / под ред. М.Н. Нестерова. Белгород, 2014. С. 187–191.

Strokova V.V., Fanina E.A., Kalchev D.N.

CONDUCTANCE AND AGGREGATION OF CARBONIC NANOTUBES IN HETEROGENEOUS SYSTEM

Currently, the wide range of conductive composition materials of different function is developed. A basis of synthesis of such aggregates certainly is regulation of electrophysical properties for what it is necessary to understand the mechanism of transmission of an electric current, its conversion to thermal energy. As an electroconductive component use the carboniferous materials having semiconductor properties. In earlier developed model, electrical conductance of heterogeneous system the factor of aggregation of graphite and anthracite is considered that allows to define a row of thermodynamic parameters of aggregation of particles.

Key words: *CNT, specific conductance, nanotubes, aggregation, activation energy.*

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор кафедры Материаловедения и технологии материалов, советник РААСН.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, кафедра материаловедения и технологии материалов
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46
E-mail: s-nsm@intbel.ru

Фанина Евгения Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, кафедра безопасности жизнедеятельности.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: evgfanina@rambler.ru

Кальчев Дмитрий Николаевич, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, кафедра безопасности жизнедеятельности.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: melancholy-COR@yandex.ru