

PACS numbers: 61.48.De, 72.60.+g, 72.80.Tm, 73.63.Fg, 81.05.ub, 81.07.Oj, 81.40.Rs

Электропроводность механической смеси углеродных нанотрубок и терморасширенного графита при различных концентрациях и степени сжатия

М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, Е. И. Архипов, В. Ю. Кода,
Г. П. Приходько*, Ю. И. Семенцов*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03680, ГСП, Киев-164, Украина*

Изучено изменение электропроводности $\sigma(\rho)$ смеси сверхупругих многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и пластичного терморасширенного графита (ТРГ) в цилиндре под поршнем при сжатии и разгрузке. При сжатии появляется прямой перколяционный переход (ПП), и $\sigma(\rho)$ растёт, что обусловлено увеличением числа контактов в смеси, затем снижается по причине упругой деформации УНТ. Структурная перестройка при сжатии завершается при достижении плотности 0,35–0,55 г/см³. При разгрузке проводимость восстанавливается до максимального значения по причине упругих свойств УНТ, затем резко падает (обратный перколяционный переход). В смеси УНТ и ТРГ прямой ПП снижается (по сравнению с ПП в УНТ и ТРГ) примерно в 2 раза до значений 0,05–0,06 г/см³, что свидетельствует о разрыхлении структуры. Появление гистерезиса между прямым и обратным ПП вызвано неупругими процессами при деформации.

Вивчено зміну електропровідності $\sigma(\rho)$ суміші надпружних багатослоєвих вуглецевих нанотрубок (ВНР) і пластичного терморозширеного графіту (ТРГ) в циліндрі під тиском при стисненні і розвантаженні. При стисненні відбувається прямий перколяційний перехід (ПП), і $\sigma(\rho)$ зростає, що зумовлено збільшенням числа контактів у суміші, потім знижується внаслідок пружної деформації ВНР. Структурна перебудова при стисненні завершується при досягненні густини 0,35–0,55 г/см³. При розвантаженні провідність відновлюється до максимального значення внаслідок пружних властивостей ВНР, потім різко спадає (зворотній перколяційний перехід). В суміші ВНР і ТРГ прямий ПП знижується (у порівнянні з ПП в ВНР і ТРГ) приблизно в 2 рази до значень 0,05–0,06 г/см³, що свідчить

про розпушення структури. Поява гістерези між прямим і зворотнім ПП викликана непружними процесами при деформації.

Change in conductivity $\sigma(\rho)$ of mixture of superelastic multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and plastic thermoexpanded graphite (TEG) in cylinder with piston is studied under compression and unloading. Direct percolation transition (PT) appears at compression, and $\sigma(\rho)$ increases due to increase of electric-contacts number in mixture, then it decreases due to elastic deformation of MWCNT. Restructuring under compression completes at density of 0.35–0.55 g/cm³. During unloading, conductivity restores to maximum value due to elastic properties of MWCNT, then it falls sharply (reverse percolation transition). Within the MWCNT–TEG mixture, direct PT decreases twice (as compared with PT in MWCNT and in TEG) to value of 0.05–0.06 g/cm³. This testifies that structure loosens. Appear of hysteresis between direct and reverse transitions is caused by non-elastic processes during deformation.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, электропроводность, механическое сжатие.

(Получено 14 августа 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно, что механическая деформация нанотрубки приводит к изменению её электронной структуры. Впервые влияние структурных искажений на электрические и электронные свойства однослойных нанотрубок, было установлено на основании квантово-химических расчетов электронной структуры УНТ [1]. Они показали, что сопротивление УНТ возрастает с ростом угла изгиба. Прямой эксперимент [2] подтвердил зависимость проводимости однослойной УНТ от величины приложенной механической нагрузки. При этом наблюдались как растущие, так и падающие зависимости сопротивления от нагрузки. Механизм обнаруженной зависимости авторы объясняют эффектом изменения ширины запрещённой зоны при деформации. Сильная взаимосвязь структуры (деформация, дефекты) и электронных свойств нанотрубок делает их уникальным элементом наноэлектромеханических систем.

Совершенно иная ситуация может оказаться для массива УНТ или материала, состоящего из нанотрубок. Например, электропроводность массива контактирующих нанотрубок в значительной степени должна зависеть от общей площади контактов между соседними нанотрубками, контактного давления, наличия других фаз и примесей. Действительно, гетерогенные (или многофазные) среды повсеместно распространены в природе. Они значительно шире, чем гомогенные или однородные среды, представлены в различных физических явлениях.

Во многих областях техники созданию композиционных материалов уделяется большое внимание, и сфера их приложений постоянно расширяется. Сравнительно простой способ получения таких систем состоит в механическом объединении нескольких компонентов, различающихся своими свойствами. Путём всевозможных сочетаний составных элементов и видоизменением структурного построения неоднородных систем можно создавать композиты с большим разнообразием физико-механических характеристик, часто несвойственных каждому в отдельности взятому компоненту.

В работе изучено изменение электропроводности механической смеси сверхупругих многослойных УНТ и пластичного терморасширенного графита (ТРГ) [3], помещённых в замкнутый объём (цилиндр под поршнем), в процессе его сжатия и разгрузки, а также выяснена возможность перколяционных фазовых переходов в изучаемых системах.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электропроводность ансамбля многослойных углеродных нанотрубок измерялась в цилиндре из диэлектрика. Последний заполнялся нанотрубками, которые подвергались сжатию при опускании поршня. Дно цилиндра и поршень служили электродами. После достижения максимального сжатия ($0,7-2,1 \text{ г/см}^3$) поршень постепенно поднимали и одновременно измеряли электропроводность упруго релаксируемого материала. Благодаря упругой релаксации сохранялся электрический контакт исследуемого материала с электродами, что позволяло измерять электропроводность в процессе разгрузки. Прекращение релаксационного расширения материала приводило к размыканию электрической цепи и резкому увеличению электросопротивления между электродами (обратный перколяционный переход), что фиксировалось на зависимости электропроводности от плотности материала $\sigma(\rho)$.

Для определения степени относительной упругой деформации $\varepsilon = \Delta L/L$ предварительно находили значение абсолютной упругой деформации ΔL . Допускаем, что сжатие представляет собой процесс, обратный растяжению, и абсолютная упругая деформация может быть определена по величине упругой релаксации ΔL в процессе разгрузки. За исходное состояние принимали длину столбика L нанотрубок в цилиндре после релаксации (упругого возврата).

Образец 632с был получен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на катализаторе Al/Fe/Mo. Массовое содержание сажи 0,8%.

Углеродные нанотрубки идентифицировались методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) (прибор 'JEM-100CXII', Япония). Трубки очищались методом отжига на воздухе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 приведены ТЕМ-изображение многослойных углеродных нанотрубок и распределение нанотрубок по толщине стенок. На рисунках 3–6 приведены зависимости в полулогарифмическом масштабе электропроводности механической смеси углеродных нанотрубок и терморасширенного графита (УНТ + ТРГ) в разной пропорции от плотности, сжатой под поршнем смеси.

Электропроводность, сжимаемого в цилиндре под поршнем массива неориентированных многослойных углеродных нанотрубок, обнаруживалась при плотности $\rho = 0,13 \text{ г/см}^3$ (порог перколяции), за-

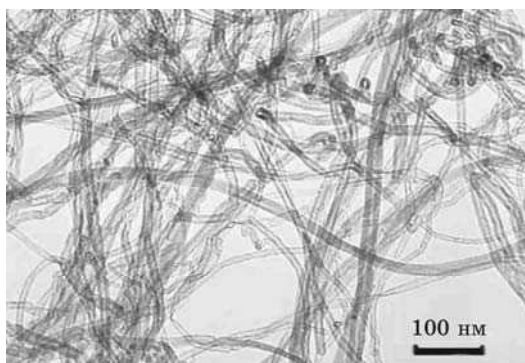


Рис. 1. ТЕМ-изображение многослойных углеродных нанотрубок (образец 632с).

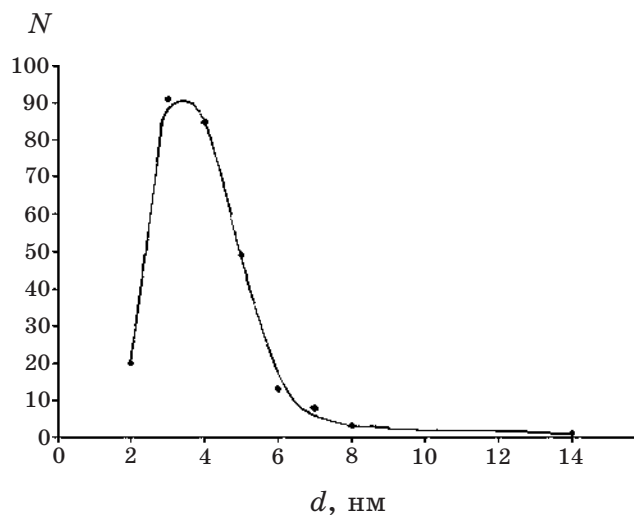


Рис. 2. Статистическое распределение нанотрубок по толщине стенок.

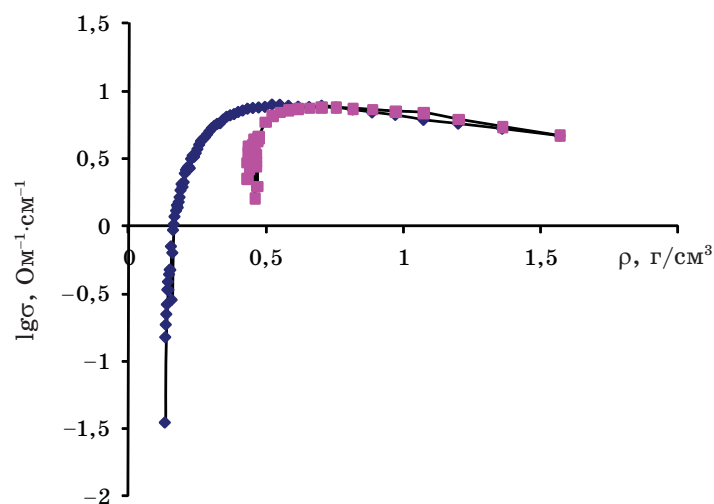


Рис. 3. Зависимость логарифма электропроводности $lg\sigma$ массива углеродных нанотрубок (УНТ) от изменения его плотности ρ в процессе сжатия и последующей разгрузки.

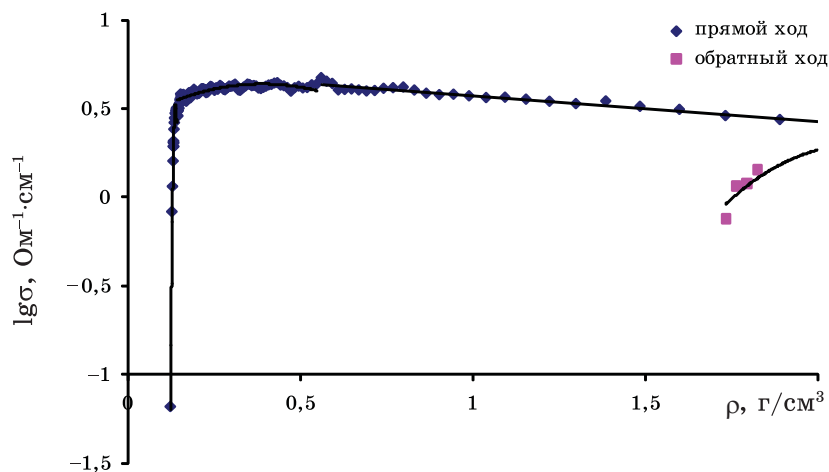


Рис. 4. Зависимость логарифма электропроводности $lg\sigma$ терморасширенного графита (ТРГ) от изменения плотности ρ в процессе сжатия, и последующей разгрузки.

тем она растёт, достигает максимума $8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ при $\rho = 0,5 \text{ г/см}^3$, после чего падает, а при $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$ уменьшается по величине в два раза.

Наблюдаемые эффекты объясняются действием двух конкурирующих механизмов: 1) увеличением общей площади «Ван дер Ва-

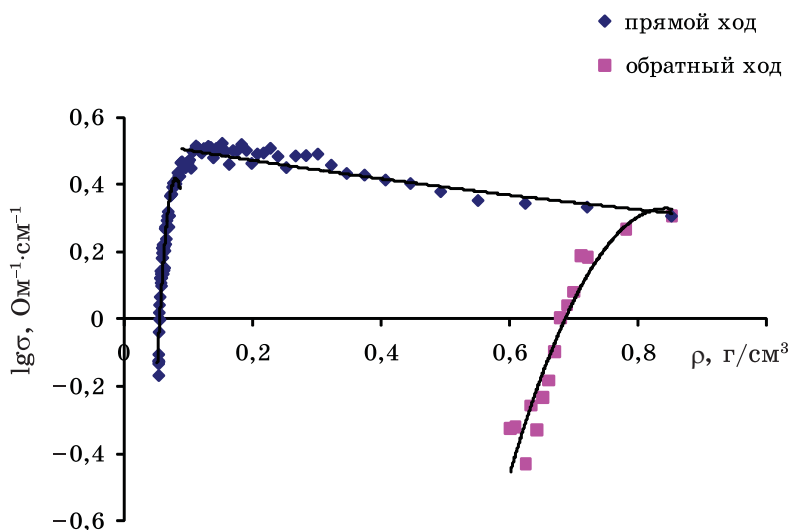


Рис. 5. Зависимость логарифма электропроводности $\lg\sigma$ механической смеси ТРГ + 20,5% НТ от изменения её плотности ρ в процессе сжатия, и последующей разгрузки.

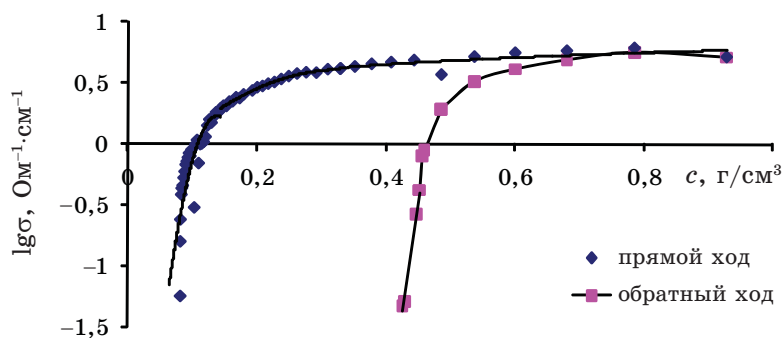


Рис. 6. Зависимость логарифма электропроводности $\lg\sigma$ механической смеси ТРГ + 60% УНТ от изменения её плотности ρ в процессе сжатия, и последующей разгрузки.

альсовых контактов» между внешними оболочками соседних УНТ, приводящим к росту электропроводности; 2) упругой деформацией УНТ, приводящей к снижению электропроводности.

При разгрузке наблюдается обратный ход поршня, а кривая $\sigma(\rho)$ повторяет ход кривой при сжатии на большом отрезке пути поршня, при этом электропроводность восстанавливается до максимального значения, что свидетельствует об упругой релаксации, предварительно сжатого массива многослойных углеродных нанотру-

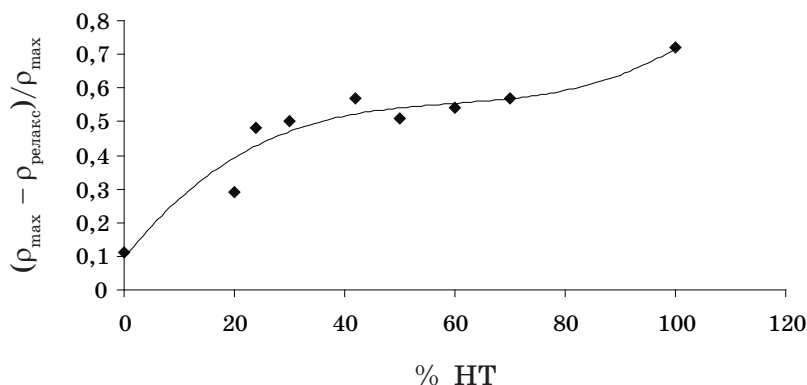


Рис. 7. Зависимость изменения предела упругости механической смеси УНТ и ТРГ $\epsilon = \Delta L/L$ (где L — длина столбика УНТ в цилиндре после упругого возврата, а ΔL — величина упругого возврата) от весовой концентрации УНТ.

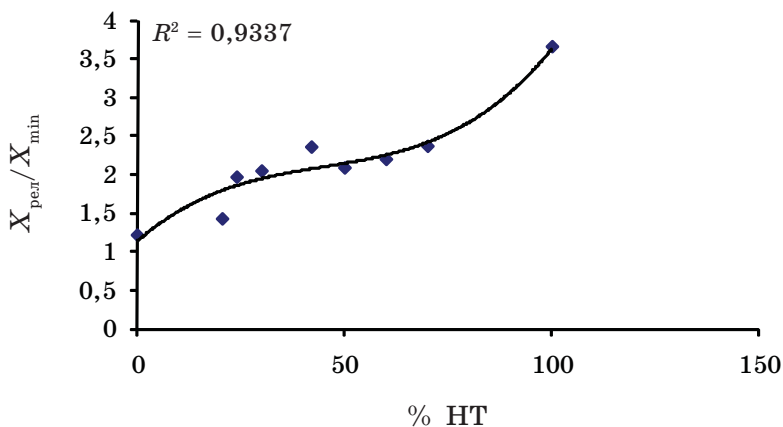


Рис. 8. Зависимость изменения относительного удлинения сжатой механической смеси УНТ и ТРГ $K = L/(1 - L)$ (где L — длина столбика УНТ в цилиндре после упругого возврата, а ΔL — величина упругого возврата) от весовой концентрации УНТ.

бок. Дальнейший подъём поршня приводит к резкому падению электропроводности (обратный перколяционный переход) из-за уменьшения площади контакта нанотрубок с электродами. Появление гистерезиса между прямым и обратным перколяционным переходами вызвано неупругими процессами, связанными со смещениями нанотрубок при деформации.

Видно, что начальная плотность для смеси УНТ и ТРГ, достаточная для измерения электропроводности (перколяционный порог),

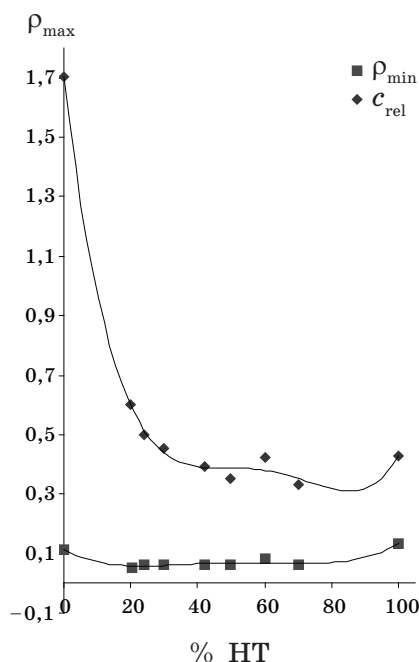


Рис. 9. Зависимость изменения перколяционного порога (нижняя кривая), релаксационного порога (верхняя кривая) сжатой смеси ТРГ и УНТ от весовой концентрации УНТ.

составляла 0,05–0,06, что примерно в 2 раза ниже, чем для чистых исходных компонентов (УНТ и ТРГ — 0,133 г/см³ и 0,124 г/см³ соответственно). Для всех составов электропроводность при сжатии под поршнем вначале растет, достигает максимального значения, в диапазоне 3–8 Ом·см⁻¹, при плотности 0,15–0,5 г/см³. Дальнейшее сжатие до плотности 0,7–2,1 г/см³ приводит к уменьшению электропроводности: сильному при малых концентрациях УНТ и слабому при концентрациях более 40% УНТ.

Снижение перколяционного перехода может быть обусловлено более рыхлой упаковкой нанотрубок в смеси с ТРГ, чем в случае только УНТ. Рыхлая упаковка является одновременно довольно жёсткой, сохраняется при максимальных степенях сжатия. Поэтому она не позволяет достичь высоких плотностей сжатия смеси в данных условиях эксперимента. Снижение максимального значения электропроводности смеси УНТ и ТРГ может быть связано с ориентацией ТРГ или с появлением на границе УНТ–ТРГ потенциального барьера.

Упругая релаксация смеси УНТ и ТРГ при обратном ходе поршня и разгрузке также определяется наличием рыхлой, но прочной к деформации структуры.

На рисунках 7 и 8 приведены зависимости изменения предела упругости и относительного удлинения сжатой механической смеси УНТ и ТРГ от весовой концентрации УНТ. Видно, что в обоих случаях наблюдаются монотонные зависимости.

Механическая смесь УНТ и ТРГ не всегда давала промежуточные значения по сравнению с исходными компонентами. Обсудим этот вопрос подробнее. Определяющим в поведении смеси ТРГ и УНТ является тот факт, что упругая релаксация в УНТ на порядок больше, чем в ТРГ. Важный фактор, который следует принять во внимание, рассматривая формы поперечных сечений нанотрубок — это наличие деформирующей силы, возникающей вследствие контактов между соседними трубками. Этот эффект обсуждался в [4], где было показано, что в области контакта нанотрубки сплющиваются. Это было подтверждено расчётами в модели Леннард-Джонса для взаимодействия Ван дер Ваальса. Руофф и коллеги также обнаружили, что межслоевое расстояние нанотрубки со стороны, соседней к области контакта, уменьшилось на 0,008 нм по сравнению с внешней стороной.

4. ВЫВОДЫ

1. При сжатии в цилиндре под поршнем массива неориентированных многослойных углеродных нанотрубок наблюдаются изменения электропроводности, которые объясняются действием двух конкурирующих механизмов: 1) увеличением общей площади «Ван дер Ваальсовых контактов» между внешними оболочками соседних УНТ, приводящим к росту электропроводности; 2) упругой деформацией УНТ, приводящей к снижению электропроводности.
2. При разгрузке наблюдается обратный ход поршня, а кривая $\sigma(\rho)$ повторяет ход кривой при сжатии на большом отрезке пути поршня, при этом электропроводность восстанавливается до максимального значения, что свидетельствует об упругой релаксации, предварительно сжатого массива многослойных углеродных нанотрубок, при увеличении занимаемого ними объёма. Дальнейший подъём поршня приводит к резкому падению электропроводности (обратный перколяционный переход) вследствие уменьшения площади контакта нанотрубок с электродами. Появление гистерезиса между прямым и обратным перколяционным переходами вызвано неупругими процессами, связанными со смещениями нанотрубок при деформации и их упаковкой.
3. При добавлении УНТ в терморасширенный графит предел упругости, и абсолютное значение упругой релаксации плавно повышается на порядок.
4. Ширина гистерезиса (между прямым и обратным переходами) для смеси УНТ с ТРГ находится в пределах 0,3–0,55 г/см³, в то время как для ТРГ ширина достигает больших значений (1,58 г/см³).

5. Прямой перколяционный переход для механической смеси терморасширенного графита многослойных углеродных нанотрубок с концентрацией 20–60% снижается более чем два раза по плотности (от 0,13 до 0,05–0,06 г/см³), что свидетельствует о разрыхлении структуры в смеси, при этом обратный перколяционный переход с точностью до 10% сохраняется таким же, как и для УНТ (0,43 г/см³), что указывает на то, что упругие свойства смеси определяются нанотрубками, и что структурная перестройка при сжатии завершается при достижении плотности 0,35–0,5 г/см³.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» (проект № 33/08-Н).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rochefort et al., *Phys. Rev. B*, **60**: 13824 (1999).
2. R. J. Grow, *Appl. Phys. Lett.*, **86**: 093104 (2005)
3. И. Г. Черныш, И. И. Карпов, Г. П. Приходько и др., *Физико-химические свойства графита и его соединений* (Киев: Наукова думка: 1990).
4. R. S. Ruoff et al., *Nature*, **364**: 514 (1993).