

Для цитирования:

Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Изюмова А.Ю., Вшивков А.Н., Наймарк О.Б. Электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 45–49.

For citation:

Lyapunova E.A., Morozov I.A., Izyumova A.Yu., Vshivkov A.N., Naimark O.B. Electrophysical properties of composite produced based on zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 45–49.

УДК 544.228, 537.9, 537.37

Е.А. Ляпунова, И.А. Морозов, А.Ю. Изюмова, А.Н. Вшивков, О.Б. Наймарк

Елена Аркадьевна Ляпунова (✉)

Институт естественных наук, Уральский Федеральный Университет, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

Лаборатория физических основ прочности, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

Кафедра Механики сплошных сред и Вычислительных технологий, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

e-mail: lyapunova@icmm.ru (✉)

Илья Александрович Морозов,

Лаборатория микромеханики структурно-неоднородных сред, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

Кафедра Механики сплошных сред и вычислительных технологий, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

e-mail: ilya.morozov@gmail.com,

Анастасия Юрьевна Изюмова, Алексей Николаевич Вшивков, Олег Борисович Наймарк

Лаборатория физических основ прочности, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

e-mail: fedorova@icmm.ru, vshivkov.a@icmm.ru, naimark@icmm.ru

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Исследуются электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Показано, что композит обладает объемной проводимостью по типу объемного перколяционного кластера, которая существенным образом зависит от концентрации в нем молекул воды.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, аэрогель, электропроводность

E.A. Lyapunova, I.A. Morozov, A.Yu. Izyumova, A.N. Vshivkov, O.B. Naimark

Elena A. Lyapunova (✉)

Institute of Natural Sciences, Ural Federal University,

Kuibyishev str., 48, Ekaterinburg, 620000, Russia

Laboratory of Physical Foundation of Strength, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of RAS,
Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

Department of Continuous Media Mechanics and Computational Technology, Perm State University,

Bukirev str., 15, Perm, 614990, Russia

e-mail: lyapunova@icmm.ru (✉)

Ilya Al. Morozov

Laboratory of Micromechanics of Media with Inhomogeneous Structure, Institute of Continuous Media Me-
chanics, Ural Branch of RAS,

Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Anastasiya Yu. Izyumova, Alexey N. Vshivkov, Oleg B. Naimark

Laboratory of Physical Foundation of Strength, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of RAS,
Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

e-mail: fedorova@icmm.ru, vshivkov.a@icmm.ru, naimark@icmm.ru

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE PRODUCED BASED ON ZIRCONIA/MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AEROGEL

Electrophysical properties of composite produced on the basis of zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel were investigated. It was shown that composite exhibits bulk percolation cluster – like conductivity. Strong sensitivity of composite to concentration of distilled water molecules in its porous structure was revealed.

Key words: carbon nanotubes, aerogel, electroconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых гибридных материалов на основе нанотрубок (углеродные нанотрубки, фуллерены) и неорганических соединений (оксидов металлов) для топливных элементов, фото-вольтаики и катализа, фильтров нового поколения для деионизации и опреснения воды, газовых сенсоров [1-3] является одной из интереснейших задач современного материаловедения. Оптимизация функциональных свойств таких материалов требует формирования объемной проводящей структуры с огромной площадью поверхности, обеспечивающей взаимодействие композита с газом и/или жидкостью и перенос заряда и энергии. Несмотря на значительный прогресс в данной области, остаются неясными как оптимальные методы создания гибридных структур, так и их физико-химические свойства. В настоящей работе ис-

следуются проводящие свойства композита, полученного на основе аэрогеля оксид циркония/МУНТ, обладающего собственной достаточно большой проводимостью при сравнительно низком содержании углеродных нанотрубок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал. Аэрогель диоксида циркония, содержащего 0,2 вес.% МУНТ (фирма Carbon, США) получали гидротермальным синтезом и закритической сушкой гидрогеля прекурсора керамики [4]. Предварительная термообработка фрагментов аэрогеля обеспечила жесткую фиксацию пространственной конфигурации нанотрубок в пористой керамической матрице. Фрагменты аэрогеля консолидировались в образцы-таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1-2 мм методом горячего прессования при температуре 1200 °С в

графитовой пресс-форме в атмосфере аргона. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ спеченных образцов показали, что фрагменты аэрогеля не претерпели значительных структурных изменений при горячем прессовании, а оксид циркония сохранил свою кубическую конфигурацию без уширения соответствующих пиков на рентгенограмме [4].

Методы исследования электропроводности композита. Проводящие свойства композита исследовались на двух масштабных уровнях. На микроуровне (уровне фрагментов аэрогеля) исследование проводящих свойств осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Brucker марки Dimension Icon с приставкой для измерения проводимости в воздушной атмосфере (ПГНИУ, кафедра Механики сплошных сред и вычислительных технологий) и планарной конфигурацией электродов. Площадь контакта электрода с поверхностью составляла не более 100 нм^2 . Для исследования проводимости композита на макроуровне (уровне образца) применялась также планарная конфигурация стальных электродов с медной вставкой в области контакта с образцом и площадью контакта порядка $0,5 \text{ мм}^2$. Измерения проводимости на макроуровне осуществлялись в камере ВУП-4 в воздушной атмосфере и на различных этапах вакуумирования.

Исследование электропроводности композита. Было обнаружено, что проводимость композита на микроуровне имеет локализованный характер (рис. 1), при этом величина регистрируемого тока оказывается практически одинаковой во всех проводящих областях независимо от их размера (рис. 1, вставка).

Во-вторых, в экспериментах на макроуровне было показано, что проводимость композита зависит от концентрации в нем диссоциирующих молекул. В качестве диссоциирующей среды использовали дистиллированную воду, которой пропитывали композит при комнатной температуре и при пониженном давлении (вакуумная пропитка); для регистрации изменений проводимости строили циклические вольт-амперные характеристики в положительном квадранте значений тока и напряжения. Обнаружено, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) влажной таблетки в условиях постоянной концентрации дистиллированной воды в ней (при комнатных условиях) имеют явно выраженный гистерезис на первом цикле и увеличение наклона с каждым последующим циклом (рис. 2, кр. 1); по мере вакуумирования пропитанного дистиллированной водой ком-

позита наблюдается существенное уменьшение проводимости образца (рис. 2, кр. 2-5).

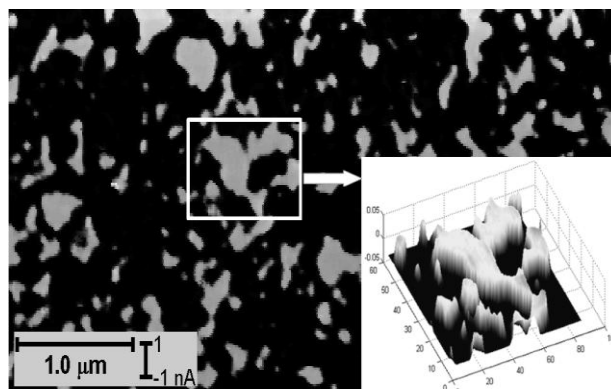


Рис. 1. Карта проводимости композита (при $U=2 \text{ В}$). 3D изображение на внутреннем графике соответствует области, обозначенной белой рамкой

Fig. 1. Composite conductivity map scanned with voltage $U=2 \text{ V}$. 3D image corresponds to area depicted with white frame

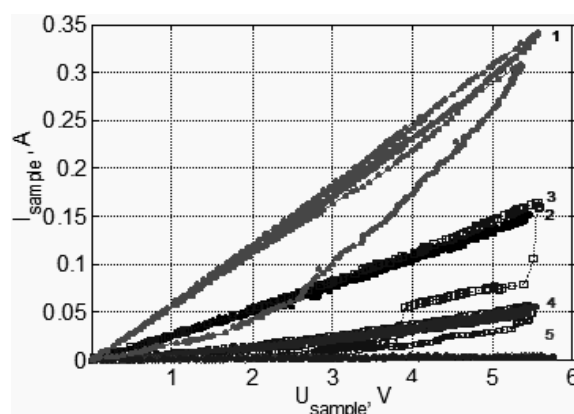


Рис. 2. ВАХ композита, пропитанного дистиллированной водой при комнатных условиях (1), и спустя 20 мин (2), 30 мин (3), 5 ч вакуумного осушения (4), а также после напуска воздуха (5)

Fig. 2. I-V curves for composite impregnated with distilled water (1), and after 20 min (2), 30 min (3), 5 h of vacuum drying (4), and after air lapping (5)

Обнаруженные особенности проводимости композита можно объяснить, предположив, что углеродные нанотрубки сформировали в материале объемный перколяционный кластер с многочисленными точками контакта за счет нанокристаллической неорганической фазы. Горячее прессование привело к расширению проводящего перколяционного кластера с масштабов отдельных фрагментов аэрогеля на макроскопический уровень. Чувствительность материала к наличию в нем диссоциирующих молекул обусловлена активным взаимодействием между проводящей подсистемой и пористой нанокерамической матрицей.

Тепловыделение композита при пропуске через него электрического тока. Для реги-

страции тепла, выделяющегося при пропускании через композит электрического тока, использовали контактный датчик потока тепла площадью 1 cm^2 [5], цифровой осциллограф VM8020 и источник питания HY3005D. Инфракрасная камера FLIR SC5000 использовалась для регистрации температуры образца и подводящих проводов. Типичный график изменения потока тепла, излучаемого образцом при пропускании через него электрического тока, и кадр из соответствующего ИК-фильма представлены на рис. 3. Под электродами Э1 и Э2 с площадью контакта порядка $0,5 \text{ mm}^2$ располагался образец О, с тыльной стороны которого вплотную к нему крепился датчик потока тепла П.

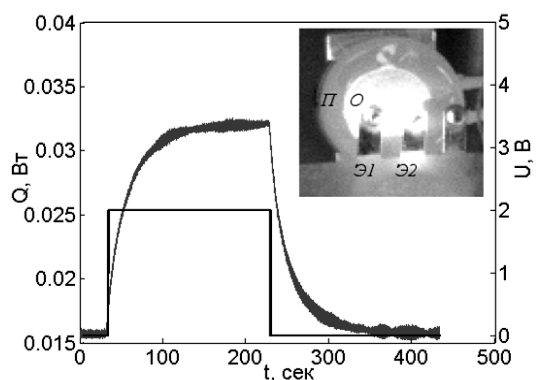


Рис. 3. Изменение потока тепла Q , излучаемого тыльной поверхностью образца, при подаче на него напряжения $U=2 \text{ В}$. На внутреннем рисунке представлен кадр из ИК-фильма, демонстрирующий интенсивное излучение образцом тепловой энергии
Fig. 3. Heat flux Q , emitted by rare surface of the sample under voltage $U=2 \text{ V}$. Internal picture demonstrates IR-image of the sample during the experiment

По данным датчика потока тепла определялось количество энергии, выделившееся с поверхности образца в виде теплового излучения при пропускании через него электрического тока: $W_p = 2 \int Q(t) dt$, где интервал интегрирования соответствует времени протекания через образец электрического тока, а множитель 2 учитывает, что излучение происходило с двух поверхностей таблетки. По данным цифрового осциллографа определялась энергия, сообщаемая образцу: $W_e = UIt$. Зависимость доли электрической энергии, преобразованной в тепловую, от величины протекающего через образец тока представлена на рис. 4. Видно, что доля тепловой энергии максимальна при наименьшем значении электрического тока.

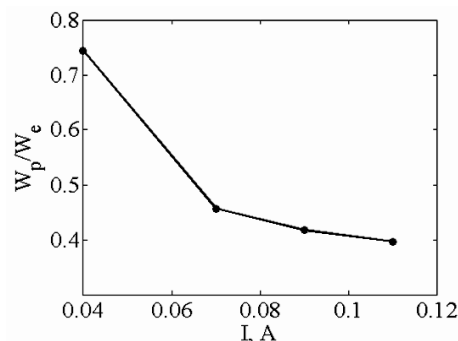


Рис. 4. Зависимость доли тепловой энергии, выделившейся на образце, от величины прикладываемого к нему напряжения
Fig. 4. Ratio of energy transmitted into heat as a function of voltage applied to the sample

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаруженный характер проводимости синтезированного композита определяется его структурными особенностями. Поскольку неорганическая составляющая композита синтезировалась в процессе гидротермальной обработки суспензии прекурсора керамики при непосредственном присутствии углеродных нанотрубок, сформировавшийся из них объемный перколяционный кластер и пористая керамическая матрица интеркалированы друг в друга, что обеспечивает их активное взаимодействие. Горячее прессование фрагментов аэрогеля приводит к расширению перколяционного кластера с микроуровня на макромасштабный уровень, при этом сами фрагменты аэрогеля не претерпевают значительных структурных изменений, но образуют новые точки/области контакта между собой как напрямую между нанотрубками, так и (что более вероятно) через керамическую прослойку.

Чувствительность композита к присутствию в его пористой структуре диссоциирующих молекул можно объяснить следующим образом. Известно, что в перколяционном кластере не все сегменты замкнуты в общую проводящую цепь, и могут иметься незамкнутые ответвления [6]. Такими ответвлениями в синтезированном композите могут быть незамкнутые цепочки углеродных нанотрубок или их фрагментов. Поместив аэрогель в легко диссоциирующую среду, можно существенно уменьшить его сопротивление за счет подвижных ионов, «шунтирующих» отрезки перколяционного кластера, отвечающие за собственную проводимость композита. Наличие в перколяционном кластере незамкнутых проводящих цепочек и возможность их замыкания диссоциирующими молекулами было продемонстрировано в экспериментах по многократной регистрации ВАХ образцов-таблеток, пропитанных дистилли-

рованной водой и подвергавшихся затем вакуумному осушению. Так, насыщенный водой образец имеет сопротивление ~ 20 Ом, в то время как сухой образец (после вакуумной сушки) – порядка 2000 Ом.

Изучение теплового эффекта при протекании через композит электрического тока показало, что доля энергии, преобразующейся в тепловое излучение, максимальна при наименьшем значении электрического тока. Существенное снижение доли тепловой энергии с увеличением электрического тока может быть связано с локальной деградацией материала за счет выгорания отдельных проводящих сегментов при превышении плотности тока некоторого порогового значения.

Совокупность экспериментальных данных позволяет представить проводимость композита в виде многочисленных делителей напряжения, параллельно соединенных между собой в объемную пористую структуру. Обнаруженные свойства композита могут быть интересны для приложений в области синтеза катализаторов и датчиков водяных паров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 14-01-96015-урал_a).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Daer S.**, Kharraz, Giwa A., Hasan S.W. *Desalination*. 2015. V. 367. P. 37-48. DOI: 10.1016/j.desal2015.03.030
2. **Jimenez-Cadena G.**, Riu J., Ruis F.X. *Analyst*. 2007. V. 132. N 11. P. 1083-99. DOI: 10.1039/b704562j
3. **Cherevan A.S.**, Gebhardt P., Shearer C.J., Matsukawa M., Domen K., Eder D. *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 791-796. DOI: 10.1039/C3EE42558D
4. **Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.V., Naimark O.B.** *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7 (1). P. 198–203. DOI 10.17586/22208054201671198203
5. **Vshivkov A.**, Izumova A., Plekhov O. *Fracture and Structural Integrity*. 2016. V. 35. P. 131-137. DOI: 10.3221/IGFESIS.35.16
6. **Bunde A., Halvin S.** *Fractals and disordered systems*. Springer. 1996. 428 p.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 30.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 30.08.2016*