

УДК 544.723

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ C/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub>

С. Н. Махно<sup>1</sup>, В.М. Богатырев<sup>1</sup>, Е.И. Оранская<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>1</sup>,  
П.П. Горбик<sup>1</sup>, Р. Лебода<sup>2</sup>, Я. Скубишевская-Зиеба<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Poland

*Проведен сравнительный анализ характеристик C/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> материалов, полученных разными способами. Отмечено влияние методов получения на морфологию, состав и, соответственно, сорбционные и электрохимические характеристики наноконпозитов C/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> и C/M/SiO<sub>2</sub>. Показана возможность использования перколяционной теории для прогнозирования электропроводности углерод-неорганических наноконпозитов от содержания электропроводящего компонента.*

### Введение

Для создания материалов различного функционального назначения с высоким уровнем эксплуатационных свойств зачастую используют наноструктурированные композиты. Разработка эффективных подходов к формированию наноструктурированных систем позволяет реализовать принципиально новые технологические решения в создании материалов для наноразмерных устройств, миниатюрных сенсоров, носителей катализаторов, сорбентов, материалов для современных источников энергии. Улучшение характеристик, например, катализаторов, сорбентов, электродных материалов может быть достигнуто при использовании наноразмерных дисперсных оксидов металлов с регулируемой пористой структурой и морфологией. Однако нанопорошки высокоактивны и легко агломерируются, поэтому при их хранении и использовании необходимы специальные приемы. Поэтому представляется целесообразным получать наноструктурированные материалы макроразмеров, состоящие из наноразмерных зерен, внесенных в пористые связывающие матрицы. Главной проблемой при их создании является получение устойчивых частиц оксидов металлов с высокоразвитой удельной поверхностью и сохранение устойчивости этих характеристик в процессе эксплуатации. Такие композиты могут быть получены с использованием как золь-гель методов, так и методов термического разложения в инертной среде. Создание электропроводящих материалов осуществляют путем введения в матрицу дисперсных электропроводящих наполнителей: сажи, графита, порошков металлов, углеродных волокон и нанотрубок [1].

Электрофизические характеристики наноконпозитов во многом определяются строением, структурой и составом материала наполнителя, а также связующей матрицы. В данной работе представлены результаты исследований свойств синтезированных наноконпозитов C/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> и C/M/SiO<sub>2</sub> в которых М представлен атомами металлов Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn. Структурно наноконпозиты состоят из наночастиц проводника (С, М) и диэлектрика (SiO<sub>2</sub>, M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) в различном соотношении.

## Материалы и методы

Для получения нанокompозитов в широком интервале концентраций углеродной компоненты использовано несколько синтетических подходов.

Первый метод синтеза заключался в адсорбции полистирола на поверхности кремнезема и неорганических нанокompозитов  $M_xO_y/SiO_2$  с последующей карбонизацией нанесенного полимера (№№ 1-6, табл. 1). Нанокompозиты состава  $M_xO_y/SiO_2$ , где М – Cu, Mg, Mn, Ni и Zn были получены термоокислительной деструкцией ацетатов металлов, адсорбированных на поверхности пирогенного кремнезема А-380 [2]. Условия получения нанокompозитов  $C/M_xO_y/SiO_2$  подробно описаны в [3].

Второй метод синтеза состоял в приготовлении дисперсии пирогенного кремнезема А-380 в толуольном растворе полистирола и ацетилацетоната металла (Co, Fe, Zn). Затем дисперсию упаривали досуха, измельчали и проводили пиролиз в токе инертного газа-носителя азота (№ 7-11, табл. 1) [4].

В третьем методе синтеза (№№ 8-19, табл. 1) в качестве прекурсора углерода использовали резорцин-формальдегидный полимер. Раствор резорцина в формалине смешивали с неорганическим нанокompозитом  $M_xO_y/SiO_2$ . Содержание металла в нанокompозите составляло 3 ммоль/г  $SiO_2$ . Полученную дисперсию помещали в термостат при 50 °С на 4 сут для полного созревания геля. Затвердевший продукт измельчали, сушили 1 ч при 130 °С и пиролизовали в токе азота при 800 °С. Особенности получения нанокompозитов данным методом приведены в [5].

В качестве контрольного образца для углерод-неорганических нанокompозитов использовали углеродный материал, полученный пиролизом резорцин-формальдегидных полимеров в инертной атмосфере при 800 °С. Полимеры без добавок соединений металлов и  $SiO_2$  (№№ 17-19, табл. 1) синтезировали взаимодействием резорцина с формалином при различном соотношении компонентов. Содержание углерода в карбонизованных образцах определяли методом термогравиметрии. Термогравиметрические измерения проводили с использованием прибора «Derivatograph С» (Венгрия) в статической атмосфере воздуха. Использованы навески образцов 18-20 мг в керамическом тигле при скорости нагрева – 10 °С/мин.

**Таблица 1.** Наименование и характеристики углерод-неорганических нанокompозитов

№	Образец Наименование	Фазовый состав	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	Содержание С, %
1	А-380-С	Аморфный	299	0,995	0,9
2	3-Cu-С	Аморфный $SiO_2$ , Cu, $Cu_2O$	239	1,122	5,3
3	3-Mg-С	Аморфный	167	1,039	2,9
4	3-Mn-С	Аморфный	130	0,740	7,4
5	3-Ni-С	Аморфный $SiO_2$ , Ni	255	0,907	2,6
6	3-Zn-С	Аморфный $SiO_2$ , $Zn_2SiO_4$	158	0,834	4,0
7	2-320-С	Аморфный	344	1,567	1,0
8	Zn-35С	Аморфный	228	0,979	6,5
9	Fe-320С	Аморфный $SiO_2$ , Fe	226	0,995	12,0
10	Co-320С	Аморфный $SiO_2$ , Co, $Co_2SiO_4$	262	1,033	8,0
11	Zn-320С	Аморфный	238	1,175	5,8
12	RF( $SiO_2$ )-2	Аморфный	368	0,741	45,9
13	RF(Mg)-4	Аморфный	311	0,443	36,3
14	RF(Mn)-5	Аморфный $SiO_2$ , MnO,	323	0,532	44,9
15	RF(Ni)-6	Аморфный $SiO_2$ , Ni	443	0,795	47,7
16	RF(Zn)-7	Аморфный $SiO_2$ , $Zn_2SiO_4$	333	0,638	44,6
17	RF-1PUR-С	Аморфный	0.2	0,003	100
18	RF-2PUR-С	Аморфный	623	0,692	100
19	RF-4PUR-С	Аморфный	567	0,250	100

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении  $\text{Cu K}_\alpha$  линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу-Брентано.

Удельную поверхность и объем пор углерод-неорганических материалов определяли по низкотемпературным изотермам адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP 2405N (Micromeritics, США). Общий объем пор оценивали по объему азота, адсорбированного при  $p/p_0 \approx 0,98-0,99$ .

Электропроводность измеряли двухконтактным методом на частотах 0,1, 1,0 и 10 кГц с помощью измерителя иммитанса E7-14. Исследования вольтамперных характеристик образцов проводили на потенциостате SI 1287, а комплексную электропроводность  $\sigma = \sigma' + i \sigma''$  определяли с помощью измерителя импеданса SI 1260 в диапазоне частот  $10^{-1}$  до  $10^6$  Гц.

Характеристики полученных образцов и содержание углерода в нанокompозитах приведены в табл. 1.

### Результаты и обсуждение

Пиролиз полимеров в предшественниках углеродных нанокompозитов сопровождается не только образованием углеродного материала, но и образованием новых соединений металлов. В отсутствие кислорода и под действием продуктов пиролиза полимеров происходит восстановление меди, никеля, железа и кобальта до металлов. Пиролиз полистирольных прекурсоров сопровождается образованием металлической меди и никеля,  $\text{MnO}$  из  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , а также формированием кристаллитов силиката цинка из рентгеноаморфного  $\text{ZnO}$  [3].

Использование ацетилацетонатов железа и кобальта в смеси с полистиролом и  $\text{SiO}_2$  при пиролизе также сопровождается восстановлением металлов. Однако пиролиз при  $800^\circ\text{C}$  с использованием ацетилацетоната  $\text{Zn}$  не приводит к образованию кристаллического силиката цинка, как в случае нанокompозита  $\text{ZnO/SiO}_2$  (образец 3-Zn-C).

Аналогичные результаты получены и при карбонизации прекурсоров на основе резорцин-формальдегидного полимера (рис. 1, а). На дифрактограммах контрольных образцов пиролизованной резорцин-формальдегидной смолы (рис. 1, б) наблюдаются линии, характерные для неупорядоченной структуры углеродного материала. Размытый пик в области  $2\theta = 22^\circ$  совпадает с гало для аморфного кремнезема.

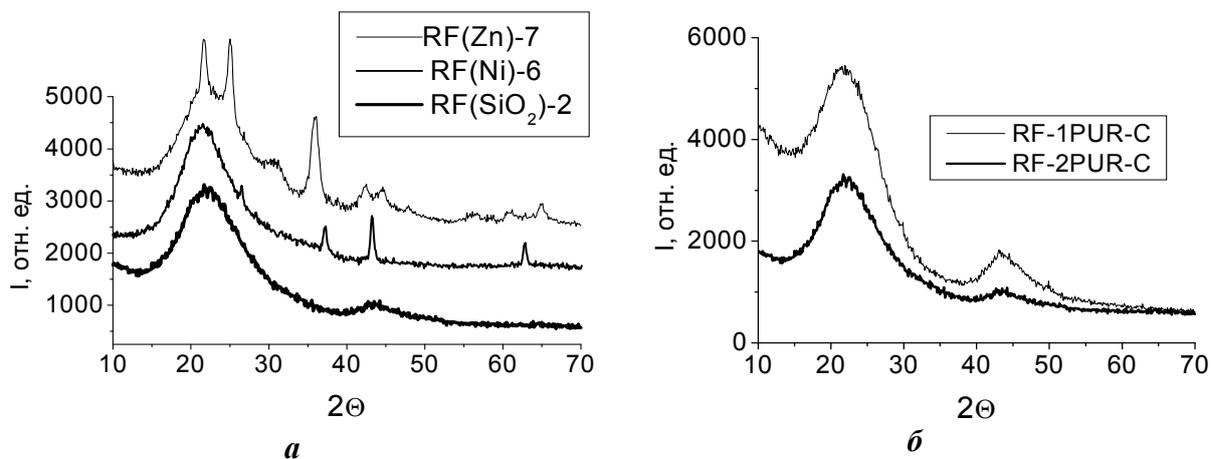
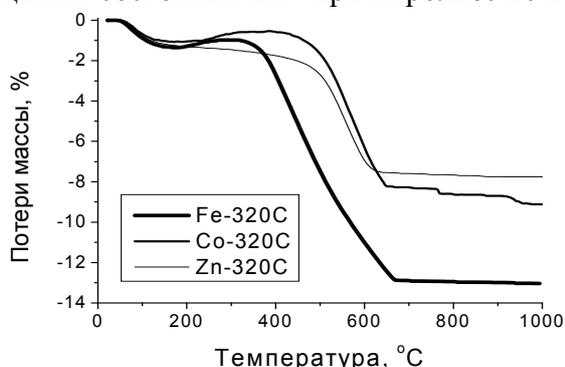


Рис. 1. Дифрактограммы пиролизованных образцов нанокompозитов на основе резорцин-формальдегидной смолы (а) и контрольных карбонизатов смолы (б).

На рис. 2 приведены термограммы изменения массы образцов в процессе термоокислительной деструкции. Увеличение массы образцов, содержащих железо и кобальт, при температурах 300-400 °С вызвано присоединением кислорода к атомам металла и образованием оксидов железа и кобальта. Выше 400 °С потери массы связаны с окислением органических структур до летучих газообразных продуктов. Для цинксодержащего нанокompозита увеличения массы навески не наблюдается, так как цинк в состоянии  $Zn^{2+}$  при пиролизе не восстановился до металла.



**Рис. 2.** Термограммы изменения массы образцов в процессе термоокислительной деструкции.

Измерения электропроводности на частотах 0,1, 1,0 и 10 кГц углеродных нанокompозитов проводили при комнатной температуре. Как видно из результатов измерений (табл. 2), электропроводность нанокompозитов существенным образом зависит от содержания углерода. Построенная зависимость логарифма электропроводности от концентрации углерода имеет вид, характерный для систем, имеющих один порог перколяции. Из анализа зависимостей  $\sigma_{км} (C) = f(C)$  установлено, что в соответствующих областях концентраций справедливы степенные выражения теории перколяции [6]:

$$\sigma_{км} = \sigma_0 (\theta - \theta_c)^t, \quad \theta_c < \theta < 1 \quad (1)$$

где  $\sigma_{км}$ ,  $\sigma_0$  – электропроводность композита и монолитного образца углерода соответственно,  $\theta_c$  – порог перколяции;  $t$  – критический индекс.

Можно предположить, что между объемной долей  $\theta$  и массовой концентрацией  $C$  существует соотношение  $C = \theta \cdot 100\%$ , т.е. объемная и массовая концентрации равны, если плотности компонентов композитов одинаковы. Полученные в данной работе критические индексы согласуются с литературными данными [1, 6–8]. На рис. 3 представлены построенные зависимости  $\lg \sigma_{км} = f(C)$  по экспериментальным результатам 1 и расчетным данным 2 в соответствии с выражением (1). Отклонение расчетных значений  $\sigma_{км}$  от экспериментальных составляет менее 1 %.

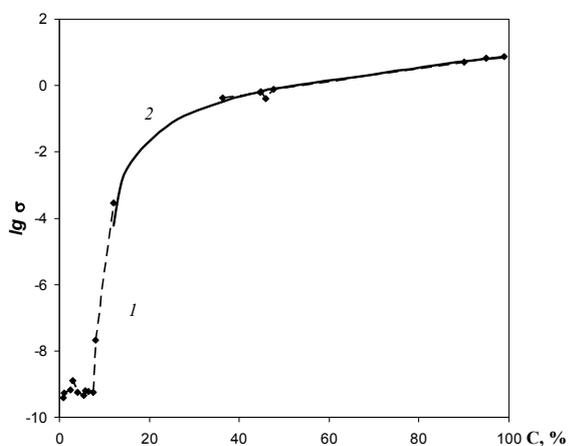
Главным фактором, оказывающим влияние на электропроводность в исследованных нанокompозитах  $C/M_xO_y/SiO_2$ , является содержание углеродной фазы. Присутствие металлических нанодисперсных частиц в количестве ~15 % от массы  $SiO_2$  не оказало заметного влияния на величину электропроводности.

Полученные методом импедансной спектроскопии [9] в частотном диапазоне  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц величины электропроводности (рис. 4) свидетельствуют о том, что до порога перколяции (а) мнимая составляющая  $\sigma''$  имеет положительные значения. Это указывает на емкостной характер реактивной составляющей электропроводности. После порога перколяции  $\sigma''$  имеет отрицательные значения (рис.4, б, в), что говорит об индуктивном характере реактивной составляющей в цепи. Пересечение полуокружности с осью  $\sigma'$  определяет проводимость на постоянном токе, значения которой соответствуют значениям, полученным методом вольтамперных характеристик. Сравнивая значения электропроводности одинаковых по составу образцов из резорцин-формальдегидной

смолы (рис.4, в), можно отметить возрастание комплексных значений  $\sigma_{\text{км}}$  при уменьшении пористости образцов (табл. 1).

**Таблица 2.** Электропроводность углерод-неорганических нанокompозитов

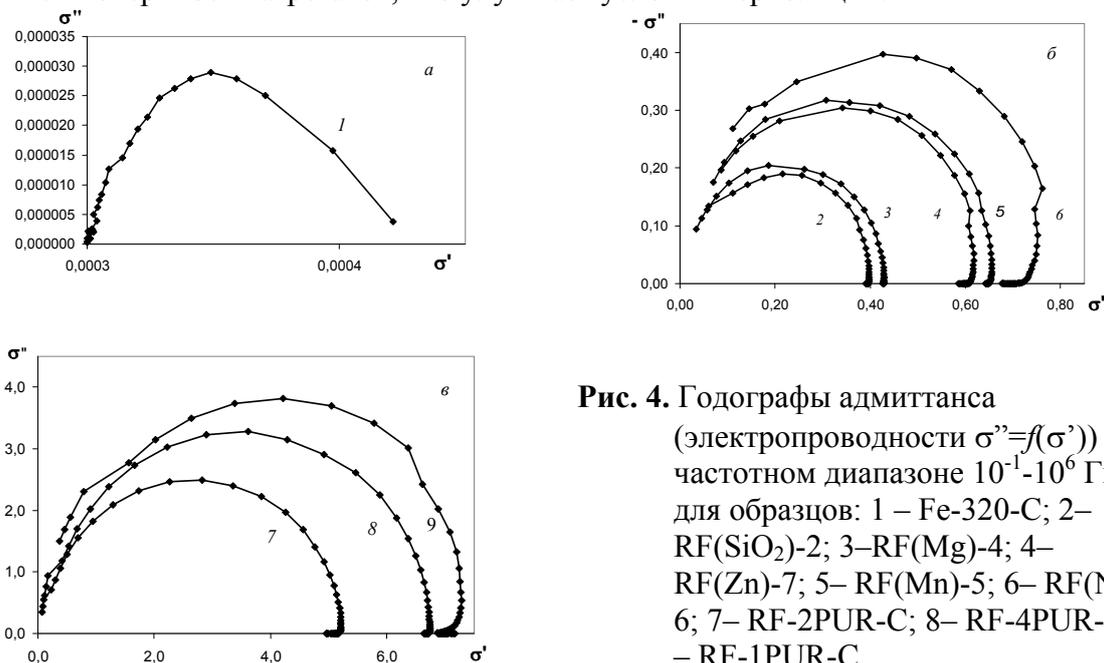
Наименование образца	Электропроводность Ом <sup>-1</sup> /см, на частотах			Концентрация углерода, %	Металл
	0,1 кГц	1 кГц	10 кГц		
A-380-C	7,67E-11	3,9E-10	1,68E-09	0,92	-
3-Cu-C	8,72E-11	4,51E-10	2,65E-09	5,34	Cu
3-Mg-C	4,54E-10	1,27E-09	5,23E-09	2,90	Mg
3-Mn-C	8,37E-11	5,67E-10	2,41E-09	7,42	Mn
3-Ni-C	9,21E-11	6,62E-10	3,03E-09	2,46	Ni
3-Zn-C	8,72E-11	5,7E-10	2,55E-09	4,02	Zn
2-320-C	8,97E-11	5,41E-10	2,19E-09	1,04	-
Zn-35C	9,02E-11	5,89E-10	3,19E-09	6,53	Zn
Fe-320C	0,000285	0,000285	0,000286	11,97	Fe
Co-320C	1,08E-08	2,09E-08	6,17E-08	8,03	Co
Zn-320C	9,13E-11	6,27E-10	3,44E-09	5,83	Zn
RF(SiO <sub>2</sub> )-2	0,397174	0,39772	0,3963	45,95	-
RF(Mg)-4	0,42972	0,42972	0,428763	36,33	Mg
RF(Mn)-5	0,658472	0,658472	0,657264	44,92	Mn
RF(Ni)-6	0,749927	0,749927	0,748551	47,66	Ni
RF(Zn)-7	0,614123	0,613672	0,612772	44,61	Zn
RF-1PUR-C	7,372655	7,37213	7,150538	100	-
RF-2PUR-C	5,112637	5,097351	4,799847	100	-
RF-4PUR-C	6,731051	6,681919	5,905954	100	-



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности углерод-неорганических нанокompозитов от содержания углерода: 1-экспериментальные данные; 2- расчет по ур. (1).

Таким образом, выражение (1) можно использовать для прогнозирования зависимости  $\sigma_{\text{км}}$  от содержания электропроводящего компонента в углерод-неорганических нанокompозитах. В исследованных многокомпонентных системах в роли диэлектрической матрицы выступает SiO<sub>2</sub>. Порог перколяции составляет 15%, а показатель степени перколяционного уравнения имеет значение 2,28, что характерно для трехмерной системы в распределении проводящей углеродной компоненты. Присутствие наночастиц металлов и наличие пористости в исследованных образцах нанокompозитов не оказывает существенного влияния на рассмотренные электрофизические характеристики. Первое можно объяснить тем, что наночастицы металлов не образуют сплошной кластер в композитах. Второе — пористость для большинства образцов имеет текстурный характер - пустоты между наночастицами в

агрегатах. Поэтому углеродная фаза распределена не в истинных порах матрицы (как могло бы быть при использовании мезопористого силикагеля вместо А-380), а на внешней поверхности агрегатов, что улучшает условия перколяции.



**Рис. 4.** Годографы адмиттанса (электропроводности  $\sigma''=f(\sigma')$ ) в частотном диапазоне  $10^{-1}$ - $10^6$  Гц для образцов: 1 – Fe-320-C; 2– RF(SiO<sub>2</sub>)-2; 3–RF(Mg)-4; 4– RF(Zn)-7; 5– RF(Mn)-5; 6– RF(Ni)-6; 7– RF-2PUR-C; 8– RF-4PUR-C; 9 – RF-1PUR-C.

## Выводы

Разработаны методы получения нанокомпозитов в широком интервале концентраций углеродной компоненты.

Показано, что увеличение пористости в образцах, полученных пиролизом резорцин-формальдегидных полимеров, на три порядка уменьшает электропроводность на низких частотах, поскольку ухудшаются условия перколяции носителей заряда □ поры играют роль барьеров.

Используя уравнения, описывающие перколяционные процессы, можно прогнозировать зависимости электропроводности от содержания углеродного компонента в углерод-неорганических нанокомпозитах.

Работа выполнена при частичной поддержке PIRSES-GA-2008-230790.

## Литература

1. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., McQueen D.H. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем // Высокомолек. соед. – 2004.– Т.46, № 6.– С. 1061-1070.
2. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокомпозиты  $M_xO_y/SiO_2$  на основе ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15.– С. 294-302.
3. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гунько В.М., Лебода Р., Скубишевская-Зиеба Я. Влияние содержания металлов на структурные характеристики неорганических нанокомпозитов  $M_xO_y/SiO_2$  и  $C/M_xO_y/SiO_2$  // Химия физика и технология поверхности. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 135-146.
4. Bogatyrov V.M., Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. The effect of acetylacetonate of Fe, Co and Zn on structural and adsorption characteristics of systems obtained by pyrolysis of polystyrene // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications XII Polish-Ukrainian Symp., August 24-28, 2010. Keltce-Ameliowka, Poland. – P. 7.

5. Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гунько В.М., Лебода Р., Скубишевская-Зиеба Я. Структурно-адсорбционные характеристики нанокompозитов  $C/M_xO_y/SiO_2$  на основе резорцин-формальдегидной смолы // Всеукр. конф. з міжнародною участю, присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України «Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні», 11-13 травня 2011, Київ. – С. 358-359.
6. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Электропроводность неоднородного перколяционного кластера в полимерном композите // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т. 6, № 1. – С. 45-48.
7. Соцков В.А., Карпенко С.В. Общие закономерности процессов электропроводности в бинарных системах // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 1. – С. 105-109.
8. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекуляр. соед. – 1996. – Т.38, № 2. – С. 291–296.
9. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // Solid State Phenom. – 2003. – V. 90-91. – P. 103-108.

### ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЬ-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ $C/M_xO_y/SiO_2$

**С.Н. Махно<sup>1</sup>, В.М. Богатирьов<sup>1</sup>, О.І. Оранська<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>1</sup>,  
П.П. Горбик<sup>1</sup>, Р. Лебода<sup>2</sup>, Я. Скубішевська-Зієба<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Poland*

*Проведено порівняльний аналіз характеристик  $C/M_xO_y/SiO_2$  матеріалів, отриманих різними способами. Відзначено вплив методів отримання на морфологію, склад і, відповідно, сорбційні та електрохімічні характеристики нанокompозитів  $C/M_xO_y/SiO_2$  і  $C/M/SiO_2$ . Показана можливість використання перколяційної теорії для прогнозування електропровідності вуглець-неорганічних нанокompозитів від вмісту електропровідного компонента.*

### ELECTRICAL PROPERTIES OF CARBON-INORGANIC NANOCOMPOSITES $C/M_xO_y/SiO_2$

**S.N. Makhno<sup>1</sup>, V.M. Bogatyrov<sup>1</sup>, E.I. Oranskaya<sup>1</sup>, V.M. Gunko<sup>1</sup>,  
P.P. Gorbyk<sup>1</sup>, R. Leboda<sup>2</sup>, J. Skubiszewska-Zieba<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 20 031 Lublin, Poland*

*A comparative analysis of the characteristics  $C/M_xO_y/SiO_2$  materials obtained in different ways had been done. It was noted the influence of methods of preparation on the morphology, composition and, consequently, the sorption and electrochemical characteristics of the nanocomposites  $C/M_xO_y/SiO_2$  and  $C/M/SiO_2$ . It was demonstrated the possibility of using percolation theory to predict the electrical conductivity of carbon-inorganic nanocomposites on the content of an electrically conductive component.*