

С.М. Махно, О.М. Лісова, Г.М. Гуня, Ю.І. Семенцов,  
Ю.В. Гребельна, М.Т. Картель

## Властивості синтезованих графенів та системи поліхлортрифторетилен – графени

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: [oksana.garkusha@gmail.com](mailto:oksana.garkusha@gmail.com)*

Досліджено властивості композитів на основі поліхлортрифторетилену з вмістом графенів до 5 % (мас.), одержаного методом електрохімічної диспергації графітових електродів. Методом імпедансної спектроскопії показано, що провідність вихідного графенів зумовлена переважно електронною складовою. Концентраційні залежності електропровідності на низьких частотах та дійсної і уявної складових комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц композитів суттєво змінюється у концентраційному діапазоні 0,25 – 1%, що зумовлене наявністю порогу протікання при вмісті графенів 0,45 %. Для системи розраховано критичні індекси теорії перколяції. Проведено порівняння електрофізичних властивостей з системою поліхлортрифторетилен – електропровідна сажа.

Ключові слова: графени, діелектрична проникність, композити, електропровідність.

Стаття поступила до редакції 29.04.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

### Вступ

Вуглецеві матеріали, серед яких чільне місце займають графітоподібні структури [1, 2], набувають популярності у практичному використанні та наукових дослідженнях, завдяки комплексу унікальних властивостей [3, 4], високим експлуатаційним характеристикам, невисокій собівартості, технологічності. Графени широко вивчаються [5] для застосування в електроніці [6, 7], у пристроях перетворення та зберігання енергії [8]. На основі нанопористого графіту і наночарів оксиду графену створено надтонкі енергоефективні водоочисні мембрани [9]. Рентабельні технології отримання високоякісних графенових матеріалів є однією з прерогатив сучасних досліджень [10, 11].

Фактично, графени існують у природі, входячи до складу їх мінерального прекурсору (лусок або їх агрегатів), але виникає потреба їх розшарування (розділення) до окремих графенових листів [12], яке можна реалізувати або фізичним, або хімічним шляхом [13].

Метою роботи є синтез та встановлення закономірностей зміни електрофізичних властивостей композитів системи поліхлортрифторетилен – графени в залежності від концентрації компонентів.

### I. Методи дослідження та матеріали

Для досліджень використовували графени отримані методом електрохімічної диспергації графітових електродів у лужному електроліті (KOH) низької концентрації при пропусканні струму від 6,0 до 60 мА/см<sup>2</sup>. Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувались між фільтрами з поліпропіленової тканини. Для порівняння результатів ПХТФЕ наповнювали електропровідною сажею (ЕС) CARBON BLACK CAS#1333-86-4 (Degussa Corporation).

Для виготовлення композитів використано кристалоаморфний полімер поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) Ф-3М марки А. Зразки системи ПХТФЕ – графени готувались наступним чином. Порошок полімеру змочували етиловим спиртом, додавали водний розчин графенів, перемішували вручну до утворення однорідної консистенції, додавали дистильовану воду. Потім диспергували ультразвуковим диспергатором (УЗДН-А) протягом 2 хв. Висушували до сталої маси, перетирали і пресували при температурі 513 К і тиску 2 МПа.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порошкової дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-

4-07 у випромінюванні  $\text{CuK}\alpha$  лінії анода з нікелевим фільтром у відбитому пучку при геометрії зйомки по Брегу–Бретано.

Термогравіметричні вимірювання, а саме втрату маси (TG) та диференціально термічний аналіз (DTA) проводили з використанням приладу «Derivatograf Q-1500 D» (Венгрія) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою 100 мг нагрівали у керамічному тиглі від кімнатної температури до 1273 К зі швидкістю 10 К/хв.

Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) складової комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8-12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом, а електропровідність на низьких частотах 0,1; 1 і 10 кГц двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітанса Е7-14 [14]. Частотні залежності комплексної питомої електропровідності композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу в діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260.

## II. Експериментальні результати та їх обговорення

Карбонові матеріали вирізняються здатністю до утворення власних структур (фулерени, нанотрубки, наноконуси та ін.), сформованих з тонких графенових пластинок. Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень (скануючий електронний мікроскоп JEOL-SR6060LA) зразків, одержаних на поверхні золота, графіту, скла шляхом висушування водного розчину графенів, свідчать про утворення пошарових структур графенів, а саме структури з фіксацією одного з її кінців у центрі, що й спостерігається на рис. 1.

Аналіз розміру синтезованих частинок, проведений методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) показав, які у розчині присутні дві фракції, що суттєво відрізняються за розмірами. Великі частинки (~ 13 мкм) в розчині, які з часом седиментували, друга група частинок, з розмірами до

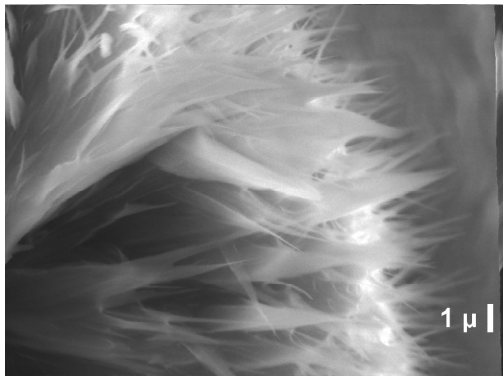


Fig. 1. SEM images of graphene structure.

300 нм була більш стабільною. Дослідження частинок методом комбінованого розсіювання світла (КРС) показало присутність характерних піків, які відповідають кристалічній ґратці графіту, а їх співвідношення свідчить про наявність нанопластин графенів.

На дифрактограмі плівки графенів (рис. 2), висушених з водного розчину присутній інтенсивний пік при  $27^\circ$  та малоінтенсивний при  $55,5^\circ$ . Перший пік відносимо до структури графіту, що свідчить про присутність полікристалічного графіту та значної кількості рентгеноаморфної фази.

На рис. 3 представлено логарифмічну залежність дійсної складової електропровідності композитів системи ПХТФЕ – графени від логарифму частоти.

Залежність для чистих графенів носить лінійний характер і не залежить від частоти у області частот  $10^{-2}$  та  $10^5$  Гц, що свідчить про високий рівень електронної провідності, а також про відносно низький рівень йонної провідності [15]. Зі зменшенням вмісту графенів нижче 0,5 % у композиті частотна залежність електропровідності з підвищенням частоти лінійно зростає після частоти 100 Гц за рахунок стрибкового механізму електропровідності, що задовільно описується рівнянням [16]:

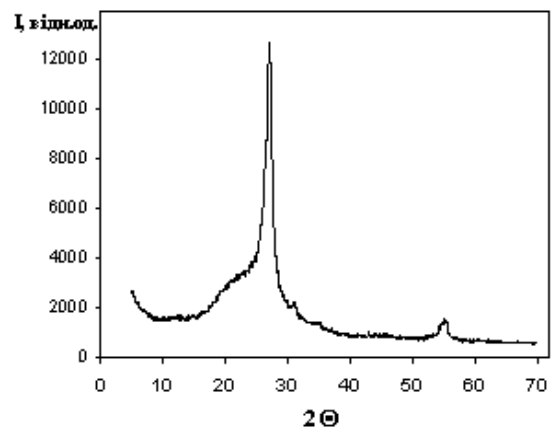


Fig. 2. XRD pattern of graphene film.

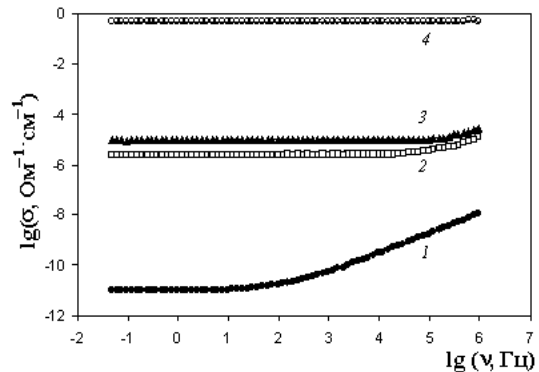
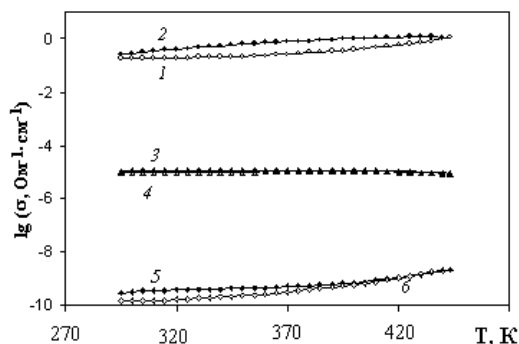
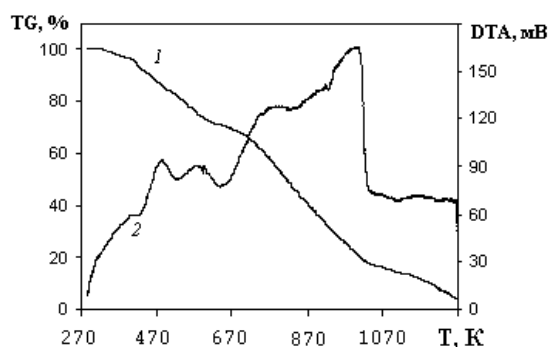


Fig. 3. Electrical conductivity - frequency dependence of PHTFE – graphene system: 1 – 0,5%, 2 – 3%, 3 – 5%, 4 – 100 %.



**Fig. 4.** Electrical conductivity for system PHTFE – graphene as a function of temperature: 1, 2 – 100%, 3, 4 – 3%, 5, 6 – 0,5%; 1, 3, 5 heating, 2, 4, 6 – cooling.



**Fig. 5.** TG (1) і DTA (2) of graphene.

$$s = s_0 \cdot \left( 1 + \left( \frac{n}{n_0} \right)^{0.8} \right), \quad (1)$$

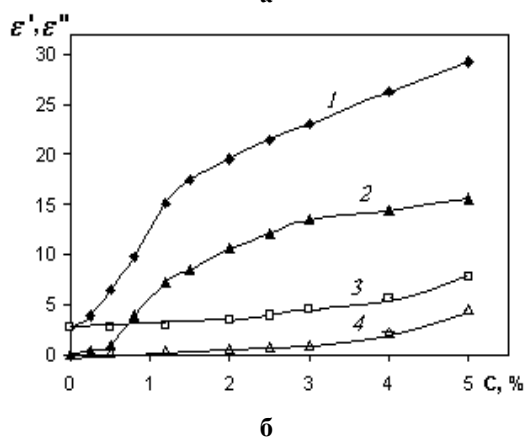
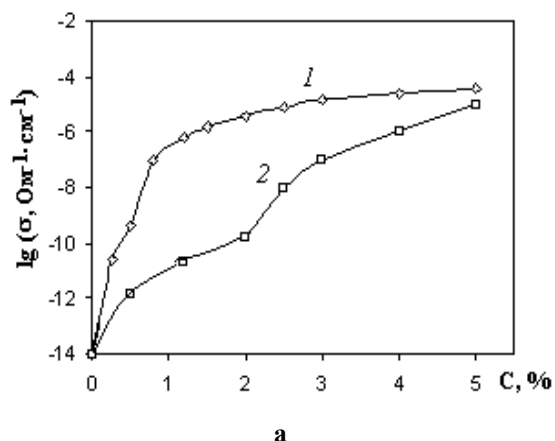
де  $s_0$  – початкове значення електропровідності,  $n_0$  – значення частоти, за якої відбувається зміна кута нахилу електропровідності від частоти.

На рис. 4 представлено залежність логарифму електропровідності графенів від температури, крива 1 і 2. Залежність експоненціально зростає, що характерно для графітових матеріалів. Підвищення електропровідності при охолодженні пов'язано з десорбцією речовин з нижчою провідністю, ніж у графенів, а саме води та вуглекислого газу.

На рис. 5 представлено температурні залежності TG (1) і DTA (2), отримані методом термогравіметрії. На термогравіметричній кривій TG можна спостерігати спади, які відповідають частковому розпаду досліджуваного зразків графену за даних температур. Температури 450, 620, 660, 690, 1020 К відповідають температурним аномаліям, за яких відбувається зменшення маси зразка шляхом термодеструкції певних компонент. Так температурний злам при 450 К пов'язуємо з десорбцією хімічно зв'язаної води, 620 К з деструкцією аморфного вуглецю, 660 К з плавленням КОН, а 1020 К – окисненням полікристалічного графіту. В температурному діапазоні 450 – 620 К відбувається втрата маси близько 18 %, що

пов'язується [17] з розкладом окисногеномісних функціональних груп і супроводжується виділенням води і вуглекислого газу. У діапазоні 670 – 1020 К втрачається близько 50 % початкової маси, що є результатом окиснення нанопластин графіту. Після 1020 К залишається лише полікристалічний графіт (до 17 % мас.).

Концентраційні залежності електропровідності на низьких частотах та  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  на частоті 9 ГГц різко зростають до концентрації 1 % (мас.), що свідчить про реалізацію порогу протікання (рис. 6). Зростання електропровідності при малих концентраціях графенів (рис. 6, а) відбувається немонотонно: найбільш різка зміна значень спостерігається в вузькій області концентрацій графенів ( $0 < C < 1\%$ ), що свідчить про реалізацію перколяційного переходу. Подальше збільшення вмісту графенів ( $C > 1\%$ ) приводить до росту об'єму нескінченного кластеру, яке відображається на монотонному характері зростання провідності в даному діапазоні концентрацій. Це пов'язано з тим, що внесок в провідність додаткових каналів в кластерах наночастинок суттєво менший від сумарної провідності каналів, які утворювалися при формуванні перколяційного кластера на порозі перколяції. Збільшення кількості диполів, утворених з кластерів графенів і їх подальше зростання по



**Fig. 6.** Electrical conductivity at a frequency of 0.1 kHz (a) of PHTFE – graphene (1) and PHTFE – carbon black (2) and real  $\epsilon'$  (1, 3) and imaginary  $\epsilon''$  (2, 4) components of complex permittivity (b) at a frequency of 9 GHz content of fillers graphene (1, 2) and carbon black (3, 4).

розміру і кількості призводить до утворення об'ємної сітки, що спричиняє більш ефективну взаємодію з електромагнітним випромінюванням даної частоти (рис. 6, б) та до плавного зростання значень діелектричної проникності. Композити, що містили ЕС практично не змінювали значень діелектричної проникності від концентрації, перколяційний перехід в системі ПХТФЕ – ЕС відбувається при більш високому вмісті електропровідного наповнювача (рис. 6, а, крива 2).

Проведений аналіз одержаних результатів, наведених на рис. 6, а, з позиції теорії перколяції згідно рівняння:

$$\sigma = \sigma_i (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (2)$$

де  $\sigma_i$  – електропровідність наповнювача;  $\varphi$  – об'ємний вміст;  $\varphi_c$  – значення вмісту, що відповідає порогу перколяції;  $t$  – критичний індекс. Перерахунок масових концентрацій ( $C$ ) в об'ємні долі ( $\varphi$ ) здійснювали за рівнянням:

$$j = \frac{C \cdot r_n}{C \cdot r_n + (100 - C) \cdot r_{zp}}, \quad (3)$$

де  $\rho_n$  і  $\rho_{zp}$  – густини ПХТФЕ і графенів відповідно.

Це дало можливість визначити значення порогу перколяції і критичні індекси системи ПХТФЕ – графені  $\varphi_c = 0,0045$ ,  $t = 2,48$ ,  $\sigma_i = 0,17 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Значення порогу перколяції системи ПХТФЕ – графені досягає таких же значень, як і для системи ПХТФЕ – БВНТ (багатошарові вуглецеві нанотрубки) [18]. Рівень електропровідності системи ПХТФЕ – графені нижчий на три порядки величини, ніж для системи з БВНТ після порогу перколяції. Це пов'язано з більшою кількістю контактів між частинками графенів та присутністю кисню на краях графенових пластин, що збільшує контактний опір. Крива електропровідності лежить значно нижче. Критичні індекси відповідно рівні  $\varphi_c = 0,0245$ ,

$$t = 2,44, \sigma_i = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

## Висновки

Проведено дослідження графенів, отриманих методом електрохімічного осадження, за допомогою рентгено-фазового та термогравіметричного аналізу, методом імпедансної спектроскопії, а також електропровідності та комплексної діелектричної проникності композиційних матеріалів системи ПХТФЕ – графені.

Показано, що провідність графенів зумовлена електронною складовою. Значення дійсної та уявної складових комплексної діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні та електропровідності на низьких частотах нелінійно залежать від об'ємного вмісту графенів в композитах ПХТФЕ – графені, що обумовлено наявністю порогу протікання. Поріг перколяції для системи становить  $\sim 0,45\%$ , що у 5 разів нижче від порогу протікання для системи ПХТФЕ – ЕС.

Досліджені композити можуть бути перспективними для створення каталізаторів та електропровідних матеріалів на їх основі.

**Махно С.М.** - кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії;

**Лісова О.М.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

**Семенцов Ю.І.** - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Гуня Г.М.** - провідний інженер;

**Гребельна Ю.В.** – здобувач;

**Картель М.Т.** - доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, директор Інститута хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України.

- [1] W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, U Hashim, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 1171 (2014).
- [2] Y. Zhao, X. Li, B. Yan, Journal of Power Sources 274, 869 (2015).
- [3] E. Roy, S. Patra, D. Kumar, Biosensor and Bioelectronics 68, 726 (2015).
- [4] A.V. Melezhyk, A.A. Chuyko, Khym. tekhnolohyya 2, 3 (1992).
- [5] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Adv. Mater. 24(43), 5782 (2012).
- [6] P.B. Sorokyn, L.A. Chernozatonsky, Uspekhy fizycheskykh nauk 183(2), 113 (2013).
- [7] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Energy Environ. Sci. 4(4), 1113 (2011).
- [8] S. Zhu-Yin, H. Bao-Hang, Carbon 82, 590 (2015).
- [9] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, ACS Nano 7, 428 (2012).
- [10] A. Bagri1, C. Mattevi, M. Acik, Nature Chemistry. 2, 581 (2010).
- [11] M. Segal, Nat. Nanotechnol. 4 (10), 612 (2009).
- [12] F.W. Low, C.W. Lain, S.B. Hamid, Ceramics International 41, 5798 (2015).
- [13] S. Nardecchia, D. Carriazo, M.L. Ferrer, Chem. Soc. Rev. 42, 794 (2013).
- [14] L.M. Hanyuk, V.D. Ihnatkov, S.M. Makhno., P.M. Soroka, Ukr. fiz. zhurn. 40(6), 627 (1995)
- [15] V.H. Shevchenko, A.T. Ponomarenko, Uspekhy khymyy LII (8), 1336 (1983).
- [16] G.C. Psarras, E.C. Manolakaki, G.M. Tsangaris, Composites: Part A. 33, 375 (2002).
- [17] C. Botas, P. Lvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, L.J. Romasanta, R. Verdejo,
- [18] M.A. Lo'pez-Manchado, R. Mene'ndez, Carbon. 65, 156 (2013).
- [19] S.M. Makhno, Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni 6(3), 372 (2015).

S.M. Makhno, O.M. Lisova, G.M. Gunya, Yu.I. Sementsov, Yu.V.  
Grebelna, M.T. Kartel

## The Properties of Synthesized Graphene and Polychlorotrifluoroethylene – Graphene systems

*Chuyko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, General Naumov st., 17,  
Kiev, 03164, Ukraine, e-mail: [oksana.garkusha@gmail.com](mailto:oksana.garkusha@gmail.com)*

The properties of composites based on polychlorotrifluoroene with graphene containing 5 % (wt.) obtained by electrochemical dispersion of graphite electrodes were researched. It is shown that the conductivity of the initial graphene that is determined by the impedance spectroscopy method is caused by the mainly electronic component. The concentration dependence of conductivity at low frequencies and real and imaginary components of the complex dielectric permeability at a frequency of 9 GHz composites significantly changes in the concentration range of 0,25-1%, that is stimulated by the presence of percolation threshold with graphene content of 0,45 %. The critical indexes of the percolation theory were calculated for the system.

**Keyword:** graphene, complex dielectric permeability, composites, conductivity.