

О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, Р. Ю. Петрусь, В. С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ З КОМБІНОВАНИМ НАПОВНЕННЯМ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА НАНОКРИСТАЛАМИ CdS

© Шевчук О. М., Букартик Н. М., Петрусь Р. Ю., Токарев В. С., 2015

Одержано струмопровідні нанокompatитні плівки на основі реакційноздатних кополімерів з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та синтезованими *in situ* нанокристаллами CdS. Показано, що розмір нанокристалів можна регулювати, змінюючи природу кополімеру, концентрацію та марку ВНТ, спосіб отримання нанокompatитної плівки. Досліджено струмопровідні та оптичні властивості одержаних нанокompatитів. Отримані дані свідчать, що у випадку наповнювачів з різним типом провідності (р- та n-) не спостерігається їх синергетичного впливу на електропровідні властивості композиційного матеріалу.

Ключові слова: реакційноздатні кополімери, вуглецеві нанотрубки, нанокристали напівпровідників, струмопровідні нанокompatити

In this study, the electroconductive nanocomposite films based on reactive copolymers with combined filling by carbon nanotubes (CNT) and *in situ* synthesized CdS nanocrystals have been obtained. It has been demonstrated that the size of synthesized nanocrystals can be modified by the change of copolymer nature, concentration and type of CNT, the method of obtaining the nanocomposite film. The electroconductive and optical properties of obtained nanocomposites have been studied. The synergetic influence of the fillers with diverse conductivity type (p- and n-) on the conductive properties of composite material has not been observed.

Keywords: reactive copolymers, carbon nanotubes, semiconductor nanocrystals, electroconductive nanocomposites

Постановка проблеми. При створенні сучасних електронних пристроїв значну роль відіграють матеріали, що містять зони з р/n переходом (діоди, світлодіоди, транзистори, фотовольтаїчні комірки, інтегральні схеми). Особливо перспективними можуть бути композиційні полімерні матеріали, доповані вуглецевими наноутвореннями, квантовими точками на основі халькогенідів металів, що дає змогу значно підвищити ефективність і стабільність таких матеріалів. Особливе зацікавлення в останні роки викликають матеріали з комбінованим наповненням, де поєднуються такі різні матеріали, як вуглецеві нанотрубки, які можна вважати квантовими дротами, та наночастинки металів і напівпровідників, що може забезпечити суттєве покращення спеціальних властивостей композиту (електропровідності, оптичних, фізико-механічних властивостей). Тому одержання та дослідження властивостей полімерних нанокompatитів з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та нанокристаллами напівпровідників є актуальним завданням, що стоїть перед вченими різних галузей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз літературних джерел свідчить, що вуглецеві нанотрубки часто застосовують у комбінації з іншими наноматеріалами: сажею [1], шаруватими силікатами (ШС) [2], наночастинками шляхетних металів [3], що покращує спеціальні властивості композиційних матеріалів на їх основі. Комбінація двох наповнювачів дає можливість значно покращити характеристики полімерного композиту внаслідок взаємного впливу наночастинок та інтегрування їх властивостей. За рахунок такого поєднання можна посилити дію

основного наповнювача або отримати значний вплив на структуру і властивості композиту в результаті синергетичного ефекту. Так, вплив ШС на розподіл вуглецевих нановолокон у полімерній матриці досліджено в роботі [4]. Встановлено, що можливий ефект покращення дисперсності ВНТ у полімерній матриці спричинений пенетрацією шарів ШС у пори агрегатів нанотрубок.

Доволі ефективним виявилось комбінування ВНТ та частинок сажі. Низького порогу перколяції було досягнуто за вмісту гібридного наповнювача 0,2 % ВНТ та 0,2 % сажі [5]. Різні форма та співвідношення розмірів у різних напрямках, а також різні характеристики дисперсії двох провідних наповнювачів забезпечують унікальний синергічний ефект, покращуючи електричні характеристики нанокompозитів. Водночас синтезовані на кафедрі органічної хімії Львівської політехніки поверхнево-активні реакційноздатні кополімери (РК), адсорбуючись на поверхнях різної природи, здатні забезпечити формування композиційних матеріалів з рівномірним розподілом наповнювача в полімерній матриці [6] та відповідно покращеними фізичними та фізико-механічними характеристиками.

Метою роботи є дослідження залежностей струмопровідних та оптичних властивостей плівкових полімерних нанокompозитів на основі реакційноздатних кополімерів з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками та напівпровідниковими нанокристаллами (НК) CdS від природи кополімеру, концентрації, марки та способу модифікації ВНТ.

Експериментальна частина. Для формування тонких полімерних плівок використовували РК на основі пероксидного мономеру *5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну* (ПМ), малеїнового ангідриду (МА), акрилонітрилу (АН) та бутилакрилату (БА). Синтез РК проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) при 333 К у присутності пероксиду лаурилу, як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Склад та деякі характеристики синтезованих кополімерів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад та деякі колоїдно-хімічні властивості синтезованих кополімерів

№	Склад полімеру, % мол.				I_s^d , мН/м	I_s^h , мН/м	I_s , мН/м	M_n , кг/моль	k_{pol}
	АН	ПМ	БА	МА					
1	35,0	5,9	31,8	27,3	17,8	22,7	40,5	9,5	2,27
2	44,1	8,3	27,9	19,7	19,0	16,2	35,2	8,2	2,34
3	32,8	4,0	29,5	33,7	22,2	13,3	35,5	8,6	1,86

Вміст ланок пероксидного мономеру розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [7]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Вміст ланок акрилонітрилу розраховували за елементним аналізом (С, Н, N).

Складові поверхневої енергії плівок РК визначали за результатами вимірювання крайового кута змочування поверхні двома рідинами – водою та дийодметаном. Середньо-чисельну молекулярну масу (M_n) та коефіцієнт полідисперсності (k_{pol}) переосаджених і висушених зразків РК визначали методом ГПХ з використанням Polymer Standard Service system (PSS, Майнц, Німеччина, MDS RI detector) з 50мм предколонкою (GRAM) та двома 300мм колонками (GRAM, розмір частинок 10 мкм) у розчині в ДМФ, який містив 1 г/л LiBr.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) марки Baytubes C-150 (Bayer Material Science AG, Німеччина, $S_{шт} = 204 \text{ м}^2/\text{г}$), Fibermax (Fibermax Composites, Греція, $S_{шт} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$), Nanocyl NC-7000 (Nanocyl S. A., Бельгія, $S_{шт} = 250\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$) використовували як наповнювачі.

Для одержання нанокompозитних плівок спочатку окремо готували суспензію ВНТ в диметилформаміді та розчин ацетату кадмію, реакційноздатного кополімеру і структуруючого агенту ПЕГ (мольне співвідношення [ланки МА в РК]:[ПЕГ] = 8:1), змішували їх з подальшою обробкою ультразвуком. Отриману дисперсію наносили на скляні підкладки методом спінокоатингу при швидкості обертання $\omega = 2000 \text{ хв}^{-1}$. Підкладку з композитною плівкою

отверджували при прогрівання ($T=373-393K$) та обробляли сірководнем з газової фази. У результаті на скляній підкладинці формувалась нанокompatитна плівка з комбінованим (НК CdS та вуглецеві нанотрубки) наповненням.

Мікрофотографії полімерних покриттів з вбудованими вуглецевими нанотрубками отримували з допомогою оптичного мікроскопа Jenaval (Carl Zeiss, Йена, Німеччина).

Спектри поглинання тонких полімерних плівок з включеними нанокластерами CdS знімали на спектрофотометрі Specord-M40 (Німеччина).

Розмір НК CdS (D , нм) визначали за максимумом поглинання на УФ-спектрах нанокompatитних плівок за формулою [8]:

$$D = -6,6521 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^3 + 1,9557 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2 - 9,2352 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda + 13,29, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі адсорбційного максимуму на спектрі поглинання.

Для дослідження електропровідності тонких полімерних плівок з комбінованим наповненням з двох боків скляної пластинки (18x18мм) з нанесеною тонкою плівкою полімерного нанокompatиту методом вакуумного магнетронного розпилення з використанням установки ВУП-5М-01 (SELMI, м. Суми) напилували смужки міді завширшки 5 мм та завтовшки 0,5 мкм, які слугували контактами при визначенні опору. Вимірювали опір (R) плівки нанокompatиту, яка знаходиться між двома контактами, тераомметром Practitronic MV-40 (Німеччина). Питомий поверхневий опір ($R_{\text{пит}}$) розраховували за формулою:

$$R_{\text{пит}} = R \cdot l/d, \quad (2)$$

де l – відстань між контактами (мм), D – ширина скляної пластинки (мм).

Результати і обговорення. Одержані дані свідчать, що за такого способу отримання нанокompatитів з комбінованим наповненням питомий поверхневий опір та концентрація ВНТ, при якій спостерігається поріг перколяції, порівняно з нанокompatитними плівками за відсутності НК CdS для ВНТ Baytubes практично не змінюється, а для ВНТ Nanocyl та Fibermax навіть дещо зростає: від 0,23–0,28 % до ~0,5 та 0,7 % відповідно (табл. 2). Водночас дані оптичної мікроскопії свідчать, що достатньо щільна неперервна сітка струмопровідного наповнювача формується вже при $C_{\text{ВНТ}}=0,5$ % як для ВНТ Nanocyl, так і для Fibermax (рисунок).

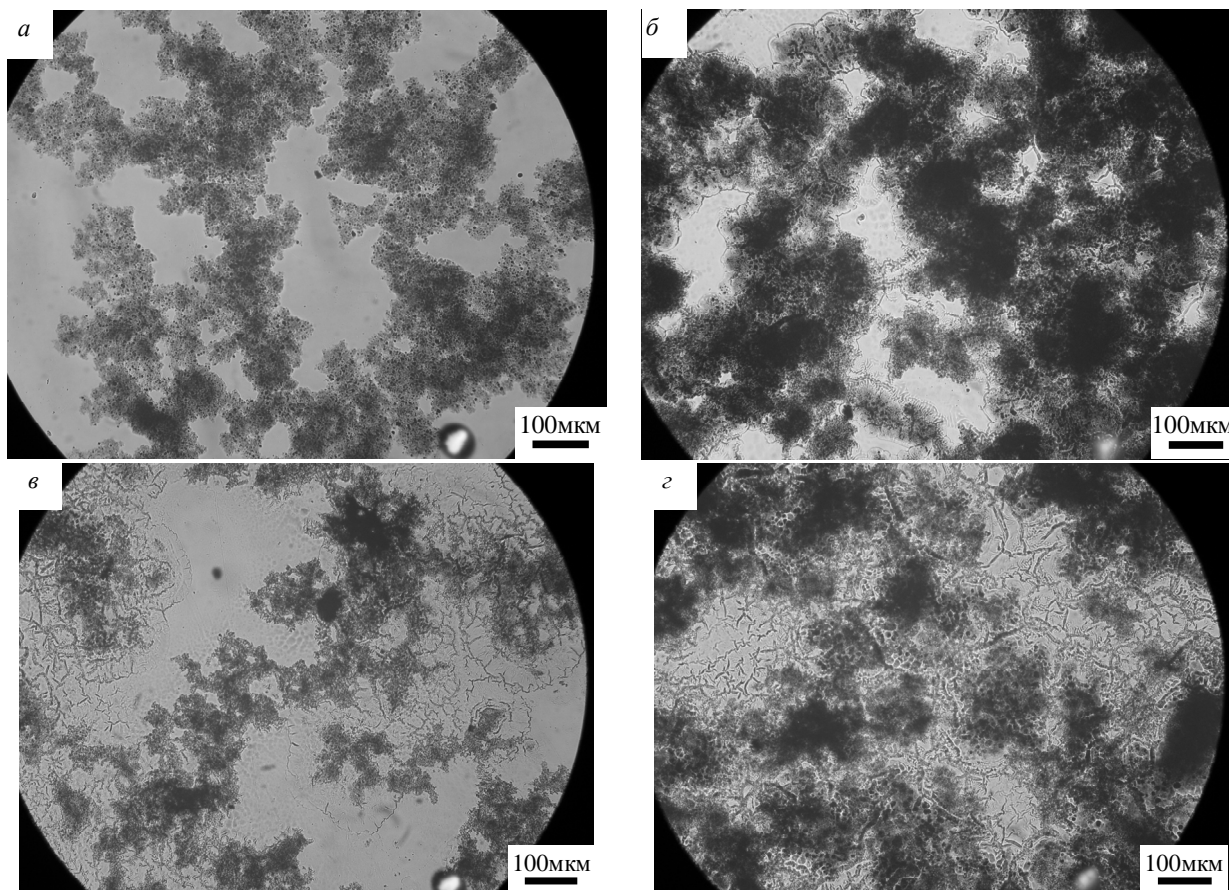
Таблиця 2

Залежність питомого поверхневого електричного опору нанокompatитних плівок на основі РК та ПЕГ-200 із комбінованим наповненням ВНТ та НК CdS, від складу нанокompatиту ($C_{\text{Cd(Ac)2}}=36$ % на полімер)

№	Полімер	ВНТ	$C_{\text{ВНТ}}$, %	Модифікація ВНТ**	l , см	d , см	R , Ом	$R_{\text{пит}}$, Ом
1	РК-1	Baytubes	1,0	-	0,50	1,77	$1,0 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$
2	"-	"-	2,0	-	0,50	1,82	$1,6 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$
3*	"-	"-	2,0	-	0,50	1,70	$6,4 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$
4	РК-1	Nanocyl	0,5	-	0,53	1,72	$8,3 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^5$
5*	"-	"-	0,5	-	0,51	1,88	$1,7 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$
6	"-	"-	1,0	-	0,48	1,69	$2,1 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$
7	РК-2	"-	0,5	-	0,49	2,10	$1,2 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$
8	"-	"-	0,5	+	0,51	1,70	$4,9 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$
9	"-	"-	1,0	+	0,48	1,68	$6,9 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$
10	РК-3	"-	0,5	-	0,49	1,70	$5,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^5$
11	РК-1	Fibermax	0,5	-	0,51	1,75	$8,0 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^9$
12*	"-	"-	0,5	-	0,50	1,80	$1,8 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^6$
13	"-	"-	1,0	-	0,50	1,69	$3,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$
14	РК-2	"-	1,0	-	0,49	1,80	$1,5 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^6$
15	РК-3	"-	1,0	-	0,53	1,72	$2,5 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^5$

* Плівки отримані за відсутності НК CdS.

** Модифікація ВНТ проведена РК-6 з метанольного розчину ($A_{\text{РК}}=157$ мг/г).



Мікрофотографії нанокompозитних плівок на основі РК-4, з комбінованим наповненням НК CdS та ВНТ Nanocyl (а, б) і Fibertax (в, г): 0,5 % ВНТ (а, в), 1,0 % ВНТ (б, г)

Тобто, в цьому випадку синергетичного ефекту від наявності в нанокompозиті двох типів напівпровідників не виникає. На нашу думку, це може пояснюватись тим, що НК CdS є напівпровідниками n-типу [9], тоді як ВНТ характеризуються провідністю p-типу [10]. Тобто, носії зарядів різного типу, які з'являються при прикладенні різниці потенціалів, рекомбінують, що загалом веде до зниження питомої провідності нанокompозитної плівки.

Модифікація ВНТ реакційноздатним кополімером не приводить до суттєвої зміни провідності – опір змінюється в межах похибки експерименту (табл. 2). Модифікація поверхні вуглецевих нанотрубок *in situ* прогріванням дисперсії ВНТ за підвищеної температури, як і у випадку нанокompозитів на основі лише ВНТ [11], приводить у більшості випадків до збільшення опору нанокompозиту, поріг перколяції значно зростає (табл. 3). Очевидно, полімер, іммобілізований на поверхні ВНТ, утворює тонкий ізолюючий шар у точках контактів між нанотрубками, що спричиняє зростання електричного опору.

Таблиця 3

Залежність електричного опору нанокompозитних плівок на основі РК та ПЕГ-200 з комбінованим наповненням ВНТ, модифікованими *in situ*, та НК CdS, від складу нанокompозиту

№	Полімер	ВНТ	$C_{\text{ВНТ}}$, %	Модифікація ВНТ*	l, см	d, см	R, Ом	$R_{\text{питт.}}$, Ом
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	РК-6	Nanocyl	0,5	-	0,50	1,80	$1,1 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$
2	"-	"-	1,0	-	0,51	1,91	$1,8 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^4$
3	"-	"-	0,5	+	0,52	2,00	$8,0 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{11}$
4	"-	"-	1,0	+	0,49	1,90	$4,9 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	PK-7	"-"	0,5	-	0,50	1,97	$9,0 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^{11}$
6	PK-4	Fibermax	0,5	-	0,50	1,69	$9,0 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{11}$
7	"-"	"-"	1,0	-	0,49	1,80	$8,5 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{11}$
8	PK-6	"-"	1,0	-	0,50	2,10	$7,0 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{11}$
9	PK-7	"-"	1,0	-	0,48	1,71	$1,1 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^{11}$

Дослідженням оптичних властивостей отриманих нанокompозитних плівок визначено розмір НК CdS, що формуються в плівці, за положенням максимуму на УФ-спектрі поглинання (табл. 4). Одержані дані свідчать, що розмір нанокластерів напівпровідника залежить як від природи РК, так і від концентрації та марки ВНТ і способу отримання нанокompозитної плівки. Однак, враховуючи велику кількість чинників впливу, важко чітко визначити їх вплив на розмір сформованих НК. Так, видно, що зі збільшенням в РК вмісту функційних ланок, що беруть участь у формуванні сітчастої структури (ланки ПМ та МА), розмір НК зменшується (табл. 4). Це можна пояснити формуванням більш щільної сітчастої структури в полімерній матриці, пори якої й слугують нанореакторами, в яких формуються НК CdS, обмежуючи їх ріст. Зі збільшенням вмісту ВНТ розмір НК CdS також дещо зменшується, адже збільшення гетерогенності в системі призводить до збільшення кількості центрів зародкоутворення нанокристалів і, відповідно, за незмінної концентрації прекурсора $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ – до зменшення розміру НК. Модифікація ВНТ кополімером *in situ* не має чітко вираженого впливу на розмір НК.

Таблиця 4

Залежність розміру НК CdS, сформованих в нанокompозитних плівках на основі РК та ПЕГ-200 з вбудованими ВНТ, від складу нанокompозиту

	Модифікатор	Вміст функційних ланок, % моль		Марка ВНТ	C _{ВНТ} , %	Прогрів суспензії ВНТ в розчині РК	D _ч , нм
		МА	ВЕР				
1	PK-2	19,7	8,3	Nanocyl	0,5	-	5,2
2	PK-1	27,3	5,9	"-"	"-"	-	5,6
3	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	-	5,0
4	PK-2	19,7	8,3	Nanocyl	0,5	+	5,2
5	PK-1	27,3	5,9	"-"	"-"	+	6,2
6	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	+	4,7
7	PK-1	27,3	5,9	"-"	1,0	-	5,0
8	PK-1	27,3	5,9	"-"	1,0	+	4,9
9	PK-1	27,3	5,9	Baytubes	2,0	-	5,6
10	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	-	5,0
11	PK-1	27,3	5,9	Baytubes	2,0	+	6,1
12	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	+	4,9
13	PK-2	19,7	8,3	Fibermax	1,0	-	5,2
14	PK-1	27,3	5,9	"-"	"-"	-	5,1
15	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	-	5,0
16	PK-2	19,7	8,3	Fibermax	1,0	+	5,2
17	PK-1	27,3	5,9	"-"	"-"	+	4,9
18	PK-3	33,7	4,0	"-"	"-"	+	4,9

Висновки. Отже, результати проведених досліджень свідчать, що за запропонованим методом можна отримувати струмопровідні нанокompозитні плівки з комбінованим наповненням ВНТ та синтезованими *in situ* нанокристаллами напівпровідників, причому розмір НК можна регулювати, змінюючи природу РК, концентрацію та марку ВНТ, спосіб отримання нанокompозитної плівки. Показано, що у випадку наповнювачів з різним типом провідності (ВНТ і

НК CdS) не спостерігається синергетичного впливу на електропровідні властивості композиційного матеріалу, оскільки носії зарядів різного типу, які з'являються при прикладанні різниці потенціалів, рекомбінують, що зумовлює зниження питомої провідності нанокompозитної плівки.

1. Dang Z.-M., Li W.-K., Xu H.-P. Origin of remarkable positive temperature coefficient effect in the modified carbon black and carbon fiber cofilled polymer composites // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P.0249131–0249134. 2. Liu L., Grunlan J. C. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites // *Adv. Funct. Mat.* – 2007. – V. 17. – P.2343–2348. 3. Ma P. C., Tang B. Z., Kim J.-K. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites // *Carbon.* – 2008. – V. 46. – P. 1497–1505. 4. Jonson J. A., Barbato M. J., Hopkins S. R., O'Malley M. G. Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings // *Prog. Org. Coat.* – 2003. – V. 47. – P. 198–206. 5. Ma P. C., Liu M.-Y., Zhang H., Wang S.-Q., Wang R., Wang K. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black // *Appl. Mat. Interface.* – 2009. – V. 1(5). – P. 1090–1096. 6. Шевчук О. М. Механічні властивості та вогнестійкість композитів на основі пероксидованого гідроксиду магнію // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2010. – №667. – С.369–373. 7. Васильев В. П., Глусь Л. С., Губарь С. П. Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП // *Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение*, 1985. – №191. – С. 24-26. 8. Reiss P., Protiere M., Li L.: Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small.* – 2009. – V.5 (2). – P. 154–168. 9. T. V. Semikina, S. V. Mamykin, M. Godlewski, G. Luka, R. Pietruszka, K. Kopalko. ZnO as a conductive layer prepared by ALD for solar cells based on n-CdS/n-CdTe/p-Cu_{1.8}S heterostructure // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2013. – N 2. – P. 111–116. 10. P. R. Bandaru. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 7. – No. 3. – P. 1–29. 11. O. M. Shevchuk, N. M. Bukartyk, R. Yu. Petrus, V. S. Tokarev. Polymer nanocomposite films with embedded carbon nanotubes // *Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2014. – № 787. – С. 361–366.