

06

Электропроводность композитов на основе ряда углеродных наполнителей и оценка параметров ее перколяционной модели

© Б.И. Заднепровский, И.Ю. Ключев, В.Е. Турков

Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,
Москва
E-mail: boris-zadnepr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2016 г.

Исследована электропроводность композитов в зависимости от содержания наполнителей: углеродных нанотрубок, коллоидного графита и аморфного углерода. Определены значения ширины критической области перколяционного перехода композитов в проводящее состояние и получены оценки его критических показателей. Установлена тенденция увеличения ширины области перехода и значений показателей при варьировании типа наполнителя в последовательности „углеродные нанотрубки–коллоидный графит–аморфный углерод“.

Стандартная задача исследования электропроводности систем „диэлектрическая матрица–проводящий наполнитель“ предусматривает установление закона изменения проводимости в зависимости от концентрации частиц наполнителя и определение точки перехода системы в проводящее состояние. В рамках перколяционной модели электропроводности основными параметрами, характеризующими данный переход, являются критические показатели t и q для областей соответственно выше и ниже порога протекания [1]. Их теоретические значения и соотношения между ними точно известны [1,2]. Вместе с тем данные многих экспериментов показывают, что даже для химически идентичных наполнителей закономерности перехода и электропроводность результирующего материала существенно зависят от факторов размера, формы, неоднородности гранулометрического состава, взаимной ориентации и других свойств частиц наполнителя [3–6], а также от технологии изготовления образцов [7,8]. Соответственно этому показатели пер-

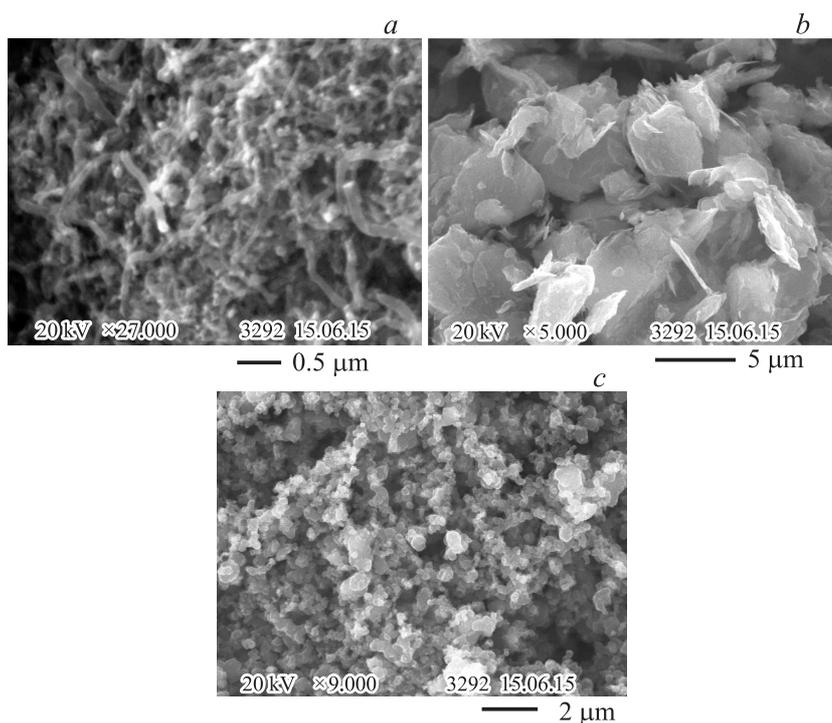


Рис. 1. Внешний вид частиц углеродных наполнителей — углеродных нанотрубок (*a*), коллоидного графита (*b*) и аморфного углерода (*c*).

коляционного перехода реальных систем в проводящее состояние претерпевают изменения относительно их теоретических значений. Учитывая сказанное, в настоящей работе исследована электропроводность композитов с различным содержанием ряда углеродных наполнителей, резко отличающихся по форме и размерам частиц, и проведены оценки критических показателей перехода систем „матрица–наполнитель“ в проводящее состояние.

При изготовлении образцов композитов в качестве проводящих углеродных наполнителей были использованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), коллоидный графит и технический аморф-

Таблица 1. Параметры аналитических моделей зависимости электропроводности композитов от содержания наполнителей

Наполнитель	$A(\log \sigma)$	$B(\log \sigma)$	ϕ_0 (vol. fract.)	$d\phi$ (vol. fract.)	$Adj.R^2$
УНТ	-17.4 ± 0.3	-3.1 ± 0.3	0.010 ± 0.001	0.0053 ± 0.0004	0.971
Коллоидный графит	-15.3 ± 0.2	-1.9 ± 0.2	0.039 ± 0.001	0.008 ± 0.001	0.996
Аморфный углерод	-16.4 ± 0.2	-1.3 ± 0.2	0.086 ± 0.009	0.034 ± 0.001	0.995

ный углерод (сажа). Материалом диэлектрической матрицы служил силоксановый блоксополимер „Лестосил СМ“ с удельной объемной проводимостью $(0.6-0.7) \cdot 10^{-17}$ S/m. Методика изготовления образцов включала ультразвуковое диспергирование расчетной массы частиц наполнителя в толуоле в течение 15–20 min, введение в полученную суспензию требуемого количества порошкообразного блоксополимера, выдержку смеси с периодическим ее перемешиванием до полного растворения блоксополимера и выхода газовых пузырьков, заливку гомогенной смеси в формы и ее полимеризацию при комнатной температуре в течение 18–20 h. Образцы были получены в виде гибких пластин диаметром 50.0 mm и толщиной 2.0 ± 0.2 mm. Объемная доля содержания частиц наполнителей (ϕ) определялась по их массовой доле (m), вводимой при изготовлении образцов, и значениям их плотности, измеренной методом гидростатического взвешивания:

$$\phi = 1 - (\rho_K/\rho_M)(1 - m), \quad (1)$$

где ρ_K и ρ_M — плотность образцов с наполнителями и чистой матрицы соответственно. Форму и размеры частиц наполнителей контролировали с помощью электронного сканирующего микроскопа Vega 3 Tescan. Измерения объемного сопротивления образцов проводили на постоянном токе с использованием тераомметра Agilent Technologies 4339B в диапазоне 10^7-10^{16} Ω и тераомметра Е6-13А в диапазоне 10^2-10^7 Ω , после чего рассчитывали удельную объемную проводимость σ , S/m.

Представленные на рис. 1 микрофотографии позволяют характеризовать формы частиц наполнителей как стержневые изогнутые в случае УНТ, пластинчатые для коллоидного графита и близкие к

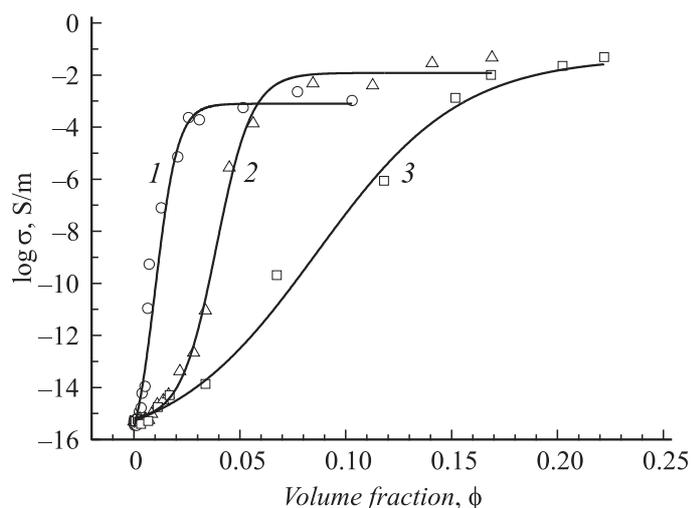


Рис. 2. Экспериментальные зависимости проводимости композитов от объемной доли наполнителя и их аппроксимирующие кривые для углеродных нанотрубок (1), коллоидного графита (2), аморфного углерода (3).

сферическим для аморфного углерода. Характерные размеры частиц наполнителей составляли: длина нанотрубок $2.5\text{--}4.5\ \mu\text{m}$, поперечный размер пластин графита $3.0\text{--}6.0\ \mu\text{m}$, диаметр глобул аморфного углерода $0.1\text{--}0.4\ \mu\text{m}$.

Результаты измерений электропроводности для каждой серии образцов композитов представлены на рис. 2. Проверка пригодности ряда аналитических моделей для аппроксимации экспериментальных данных показала, что по критерию $Adj.R^2$ наилучшая адекватность достигается с использованием сигмоидального закона Больцмана:

$$\log \sigma = B + \frac{A - B}{1 + \exp[(\phi - \phi_0)/d\phi]}. \quad (2)$$

Оценки параметров моделей и значений $Adj.R^2$ приведены в табл. 1.

Для полученных зависимостей характерно наличие участка резкого роста проводимости и изменение его крутизны при смене типа наполнителя. Аналогия с фазовыми переходами второго рода позволяет

Таблица 2. Параметры критической области и критические показатели электропроводности композитов

Наполнитель	Границы и ширина критической области (vol. fract.)			Критические показатели электропроводности	
	ϕ_1	ϕ_2	$\phi_1 - \phi_2 = \delta$	$t (\phi > \phi_1)$	$q (\phi < \phi_2)$
УНТ	0.0170	0.0030	0.0140	1.5 ± 0.2	0.56 ± 0.05
Коллоидный графит	0.0499	0.0206	0.0293	1.9 ± 0.3	1.6 ± 0.1
Аморфный углерод	0.1311	0.0409	0.0902	2.2 ± 0.2	1.97 ± 0.09

интерпретировать данные участки как области размытия фазового перехода системы в проводящее состояние [1,2]. В общем случае для этих областей характерен скачок вторых производных какого-либо свойства фаз по управляющему параметру, в нашем случае — проводимости по объемной доле наполнителя. При сигмоидальном законе изменения проводимости скачок производной $d^2(\log \sigma)/d\phi^2$ происходит между ее максимумом (слева) и минимумом (справа). Соответственно этому концентрации наполнителя, отвечающие положениям экстремумов, будут обозначать границы области размытия. В теории протекания аналогом области размытия служит критическая область, в которой происходит геометрический фазовый переход системы от фрактального состояния к однородному [9]. Полученные таким образом оценки положения границ (ϕ_1, ϕ_2) и ширины (δ) критической области приведены в табл. 2.

Выделяемые аналитическими моделями точки ϕ_0 являются одним из возможных значений порога протекания. В реальных системах, имеющих конечные размеры, положение порогов протекания не воспроизводится от образца к образцу, т.е. является случайной величиной [1]. Однако она с подавляющей вероятностью попадает в критическую область и распределена в ней однородно [9]. При этом из множества возможных положений порога протекания два их значения могут считаться установленными однозначно — это положения, отвечающие нижней и верхней границе критической области. Данное обстоятельство позволяет использовать их как экспериментальные оценки порога протекания снизу и сверху (табл. 2). Тогда степенные зависимости

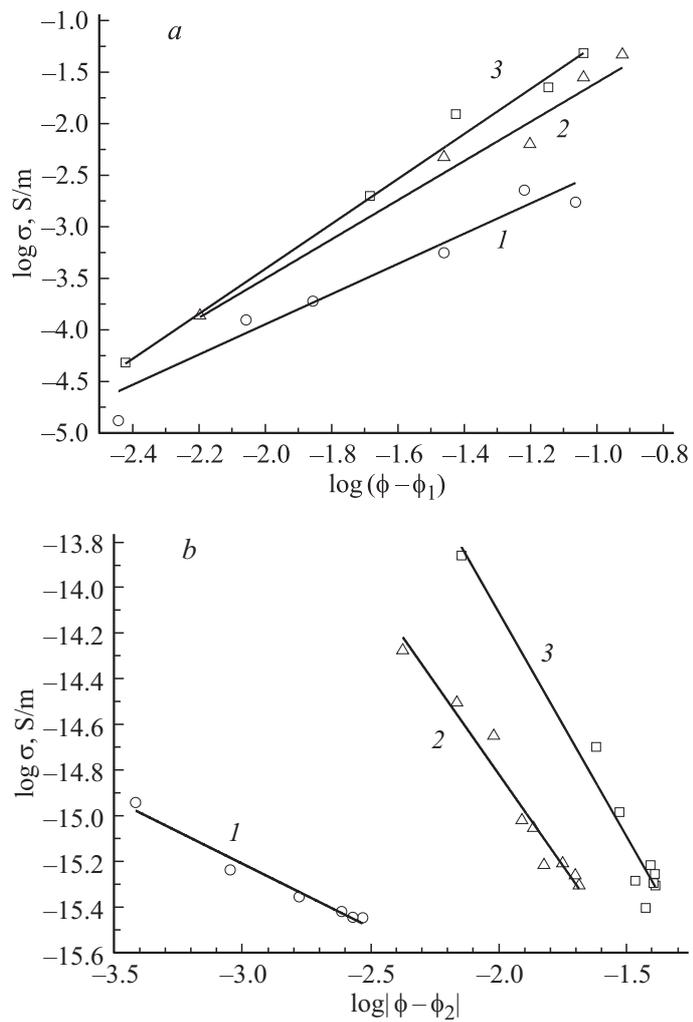


Рис. 3. Зависимости электропроводности композитов от близости к порогу протекания выше (а) и ниже (б) критической области для наполнителей: УНТ (1), коллоидного графита (2) и аморфного углерода (3).

проводимости от близости к порогу протекания [1] принимают вид

$$\sigma \approx \sigma_1(\phi - \phi_1)^t, \quad \phi > \phi_1; \quad \sigma \approx \sigma_2(\phi - \phi_2)^{-q}, \quad \phi < \phi_2, \quad (3)$$

где σ_1 и σ_2 — электропроводность системы в проводящем и диэлектрическом состоянии ($\sigma_2/\sigma_1 \ll 1$); ϕ_1 и ϕ_2 — оценки порога протекания сверху и снизу соответственно; t и q — критические показатели электропроводности. Зависимости (3), построенные по экспериментальным данным в координатах $\log \sigma \sim \log(\phi - \phi_i)$, представлены на рис. 3. Полученные из них оценки показателей t и q приведены в табл. 2.

Сопоставление полученных значений t и q с их известными экспериментальными и теоретическими оценками показывает следующее. Диапазон многочисленных оценок показателя t из опытных данных очень широк, от 0.9 до 7.6 [10]. Для показателя q таких оценок известно существенно меньше, их диапазон лежит в пределах $0.37 < q < 1.28$ [11]. Теоретические величины этих показателей составляют $t = 1.7-2.0$ [3,10] и $q = 0.74 \pm 0.03$ [12]. Оба типа оценок определяют соотношение между показателями как $t > q$. Зафиксированные нами значения t лежат в узкой области указанного диапазона их оценок, находясь при этом вблизи теоретической величины данного показателя. Полученные оценки показателя q в двух случаях несколько превосходят верхнюю границу их известных значений. Однако выполнение при этом соотношения $t > q$ свидетельствует в пользу правильности наших результатов и позволяет принять их как уточнение верхней границы возможных значений критического показателя q . Общей тенденцией изменения показателей t и q является их возрастание при варьировании типа наполнителя в последовательности „УНТ–коллоидный графит–аморфный углерод“. В той же последовательности наблюдается сдвиг нижней и верхней границ критической области в диапазон более высоких концентраций наполнителя с одновременным ее расширением более чем в шесть раз.

В целом полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Зависимость электропроводности композитов от содержания использованных углеродных наполнителей с высокой точностью отвечает сигмоидальной кривой Больцмана. Переход системы в проводящее состояние размыт в пределах критической области, границы которой достоверно определяются экспериментально и являются оценками положения порога протекания „сверху“ и „снизу“. Полученные относительно этих

границ оценки критических показателей электропроводности хорошо соответствуют их теоретическим значениям. Характерной тенденцией для каждого из критических показателей перколяционного перехода композитов в проводящее состояние является возрастание их значений при варьировании типа наполнителя в последовательности изменения формы его частиц от квазиодномерной для УНТ к двухмерной для графита и трехмерной для глобул аморфного углерода.

Список литературы

- [1] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. В. 3. С. 401–435.
- [2] Соколов И.М. // УФН. 1985. Т. 150. В. 2. С.221–255.
- [3] Jing X., Zhao W., Lan L. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 377–379.
- [4] Xue Q. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. P. 323–327.
- [5] Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. В. 2. С. 269–275.
- [6] Царев М.В., Мокрушин В.В. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 3. С. 80–86.
- [7] Zavickis J., Linarts A., Knite M. // Energetika. 2011. V. 57. N 1. P. 44–49.
- [8] Xu S., Rezvanian O., Peters K., Zikry M.A. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 155 706 (7 p).
- [9] Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 268 с.
- [10] Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 1486–1498.
- [11] Youngs I.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 3127–3137.
- [12] Bunde A., Havlin S. Fractals and disordered systems. 2nd edition. Heidelberg: Springer, 1996. 428 p.