

Изменение проводимости перколяционной сети углеродных нанотрубок путем их функционализации

© С.Н. Капустин, Ю.В. Цыкарева, М.К. Есеев

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

E-mail: hare22@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведено исследование зависимости электропроводности перколяционных систем углеродных нанотрубок от типа и степени функционализации. Изучалось влияние наиболее часто используемых групп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и $-\text{CONH}_2$. Выявлена нелинейная зависимость проводимости от числа функциональных групп. Малое количество функциональных групп способно улучшить проводимость, большое — уменьшает ее. Мы предполагаем существование конкурирующих процессов, увеличивающих проводимость (создание примесных уровней, изменение геометрии углеродных нанотрубок) и повышающих сопротивление (появление дефектов и центров рассеивания). Данные могут быть использованы для управления проводящими свойствами углеродных нанотрубок, а также для подбора оптимальной степени функционализации при разработке композитов, наноустройств и подогревающих покрытий.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электропроводность, функционализация, перколяционная сеть.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56765.5235k

Проводимость углеродных нанотрубок (УНТ) варьируется от полупроводниковой до металлической. Тип проводимости УНТ определяется ее геометрией и числом дефектов. Перед использованием УНТ часто функционализируют — ковалентно присоединяют радикалы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$ химическим путем. Чаще всего присоединение радикала происходит в ходе реакции с участием окислителей (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4) [1]. Данная процедура одновременно меняет проводимость, теплопроводность и сорбционную емкость УНТ, а также адгезию к полимеру, что необходимо учитывать при создании композитов. На данный момент подробных исследований влияния числа функциональных групп на свойства УНТ нет, а в схожих исследованиях [2–5] принято просто констатировать факт изменения электрофизических свойств. Изучалось влияние адсорбированных атомов металлов, но они не образуют ковалентную связь с УНТ.

В настоящей работе изучались УНТ марок „Таунит“, „Таунит-М“ и Таунит-МД [6], их характеристики приведены в таблице. Для их функционализации применялись хорошо известные в литературе реакции: присоединение групп $-\text{COOH}$ [7] (путем нагрева УНТ в растворе KMnO_4 при температуре $T = T = 64^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась соотношением масс УНТ и KMnO_4 , соотношение варьировалось от 0.2 до 12), $-\text{OH}$ групп [8] (путем нагрева в 30% перекиси водорода при $T = 100^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась временем реакции, от 20 до 180 min), нагрев УНТ- COOH в парах аммиака при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение двенадцати часов для получения УНТ- CONH_2 [1]. Число привитых в ходе реакции функциональных групп измерялось кондуктометром марки Seven Compact (Mettler Toledo, Швейцария) методом кондуктометрического тит-

рования. Электрофизические свойства полученных УНТ измерялись при помощи диэлектрического спектрометра Novoscontrol Concept 80, точность измерения составляет не менее 2% на частоте 100 Hz.

Полученные данные позволяют предположить, что качественный вид зависимости проводимости от степени функционализации схож для различного типа функциональных групп и многослойных УНТ. Зависимость можно разделить на несколько участков, отмеченных на вставке на рис. 1.

Участок А — очистка УНТ от загрязнений (аморфный углерод, наночастицы металла-катализатора) [9]. Удаление аморфной фазы должно увеличивать проводимость,

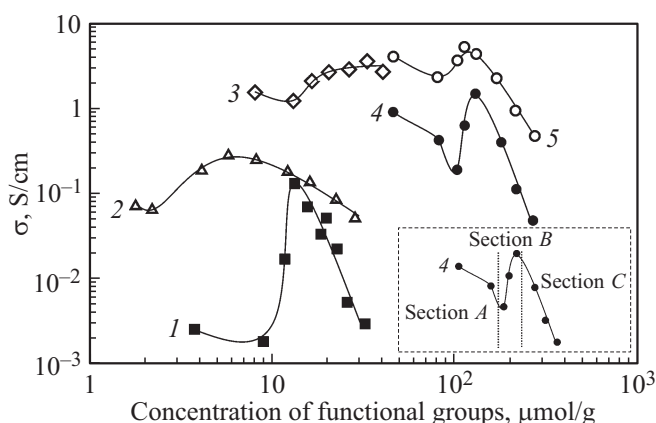


Рис. 1. Зависимости электропроводности образца от степени и типа функционализации для Таунит-М- COOH (1), Таунит- COOH (2), Таунит-МД- OH (3), Таунит-МД- COOH (4), Таунит-МД- CONH_2 (5). Буквами А, В, С на вставке обозначены различные участки зависимости (4), интерпретация которых дана в тексте.

Характеристики углеродных нанотрубок, по данным производителя

Характеристика	Таунит	Таунит-М	аунит-МД
Внешний диаметр, nm	20–50	10–30	8–30
Внутренний диаметр, nm	10–20	5–15	515
Длина, μm	2	≥ 2	≥ 20
Примеси, %	≤ 10	≤ 5	≤ 5
Удельная поверхность, m^2/g	≥ 160	≥ 270	≥ 270
Насыпная плотность, g/cm^3	0.3–0.6	0.025–0.06	0.025–0.06
Цена за 1 g, руб.	~ 50	175	175

так как аморфный углерод между УНТ играет роль изолятора, а удаление железо-никелевого катализатора — уменьшать проводимость, так как из перколяционной сети удаляются свободные носители заряда. Очистка включает в себя прокаливание на воздухе, что также увеличивает число дефектов УНТ.

Участок *B* — увеличение проводимости при росте числа функциональных групп. Изменяется геометрия УНТ [10], а это всегда приводит к изменению меж-атомных расстояний и зонной структуры. Мезомерный и индукционный эффекты, порожденные разницей сродства атомов функциональной группы и нанотрубки к электронам, могут оказывать воздействие, аналогичное воздействию донорных и акцепторных примесей в полупроводниках.

Участок *C* — падение проводимости при росте числа функциональных групп. Функционализация проводилась при помощи окислительных реакций, поэтому число дефектов возрастает. Дефекты рассеивают носители заряда и разрушают баллистическую проводимость электронов и фононов. Внедрение функциональной группы размыкает ковалентную связь в углеродном скелете, что приводит к созданию дополнительного дефекта. Идеальная бездефектная УНТ обладает баллистической проводимостью [11], электроны в ней движутся без рассеяния, длина их свободного пробега превышает длину УНТ, а сопротивление УНТ не зависит от ее длины. По мере увеличения числа дефектов механизм проводимости становится квазibalлистическим — проводимость падает, но зависимость от длины трубки не проявляется. Дальнейшее увеличение количества дефектов инициирует переход к диффузному механизму проводимости. Излишнее число функциональных групп может мешать электрическому контакту УНТ друг с другом — радикалы $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{O}$ не входят в состав сопряженной полиароматической системы УНТ и играют роль изолятора. Участок отсутствует для зависимостей УНТ–ОН, так как при большом времени функционализации перекисью водорода наступает насыщение и число функциональных групп не растет.

Тип функциональной группы сильно влияет на результат. Азот является хорошим донором электронов, поэтому наибольшая проводимость появляется при внедрении групп — CONH_2 . Это хорошо заметно при сравнении зависимостей УНТ– COOH и УНТ– CONH_2 . Второй тип

групп получают методом вторичной функционализации (реакцией замещения одних групп на другие), а значит, в любой момент времени количество — COOH групп равно количеству — CONH_2 групп. Таунит и Таунит-М примерно на порядок короче Таунит-МД. Этим объясняется более низкая проводимость их перколяционной сети. Надо отметить, что интервалы значений концентрации функциональных групп по горизонтальной оси на рис. 1 не случайны — при попытке увеличить число функциональных групп происходит активное разрушение УНТ, а при попытке пришить их меньше затруднительно их обнаружение.

Механизм влияния ковалентной функционализации до конца не ясен. В работе [10] описано влияние функциональных групп на геометрию УНТ. При малых концентрациях функциональных групп сечение УНТ может меняться от круглого до многоугольного. Кривизна поверхности влияет на степень перекрытия делокализованных ароматических связей, расположенных в соседних шестиугольниках из атомов углерода, составляющих поверхность УНТ. Чем меньше кривизна участка поверхности УНТ, тем меньше вероятность рассеяния электрона, движущегося под малым углом к оси трубки. Аналогичные эффекты, связанные с изгибами углеродного скелета, известны для проводящих полимеров. Предположение подтверждается зависимостью ширины запрещенной зоны УНТ от радиуса кривизны трубки [3].

Влияние функционализации на температурную зависимость проводимости ярко выражено (рис. 2). Так как рассматривается перколяционная сеть УНТ, в которой только одна треть трубок обладает металлической проводимостью, а все остальные трубки являются полупроводниками [12], через которые электрический ток практически не протекает, то, соответственно, для чистых трубок наблюдается слабая зависимость проводимости от температуры, схожая с металлической.

В случае УНТ–ОН проводимость образца выше, чем у чистых УНТ. Вид зависимости, несмотря на большую проводимость, схож с зависимостью для полупроводников. За счет присоединения групп —ОН увеличилось количество трубок с металлическим типом проводимости, а у остальных полупроводниковых трубок присоединение групп —ОН способствовало уменьшению ширины запрещенной зоны за счет образования дополнительных уровней в электронной структуре.

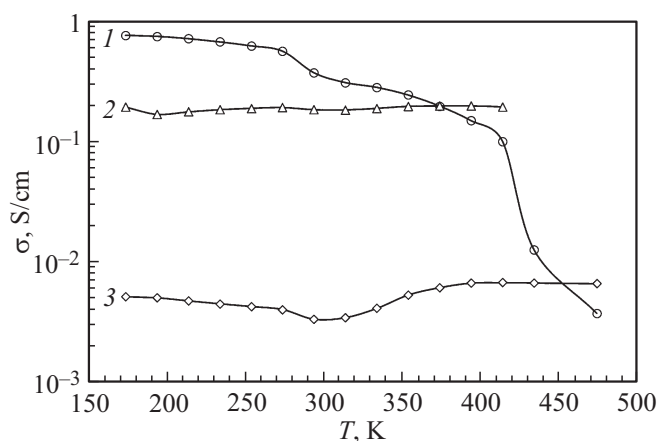


Рис. 2. Зависимости электропроводимости УНТ „Таунит-М“ от температуры: УНТ–CONH₂ (1), УНТ–ОН (2), чистые УНТ (3).

Для УНТ–CONH₂ зависимость имеет ярко выраженный металлический характер. Резкое снижение проводимости после 413 К связано с тем, что функциональные группы отделяются от трубки при перегреве, оставляя после себя дефекты в структуре УНТ. Проседание графика в районе 273–353 К также стоит связать с наличием остатков воды в образце, которые начинают выпариваться с увеличением температуры. Зависимость проводимости от частоты тока отсутствует в диапазоне частот от 10⁻² до 10⁶ Hz для всех изученных образцов.

Механизмы, определяющие изменение проводимости УНТ при ковалентной функционализации, требуют дальнейших исследований. Необходимо измерение электрофизических свойств одиночных УНТ.

Мы предполагаем существование конкурирующих процессов, увеличивающих проводимость (создание примесных уровней, изменение геометрии УНТ) и повышающих сопротивление (появление дефектов и центров рассеяния). Полученные данные могут быть использованы для управления проводящими свойствами УНТ, а также для подбора оптимальной степени функционализации при разработке композитов и наноустройств.

Технология ковалентной функционализации УНТ допускает получение УНТ с заданной концентрацией функциональных групп, изменяемой в широких пределах, благодаря чему можно варьировать проводимость УНТ от диэлектрика [4,5] до металла [3]. Авторы надеются, что данная статья повысит интерес к предложенной проблеме и, возможно, предоставит исследователям материал для построения теоретических моделей, описыва-

ющих перенос заряда и тепла в перколяционных системах УНТ. Для максимального увеличения проводимости УНТ рекомендуется амидирование УНТ–COOH.

Благодарности

Выражаем благодарность заведующему лабораторией физики дисперсных систем А.С. Волкову за предоставленные оборудования и неоценимую помощь в проведении измерений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Издательский дом „Спектр“, М. (2013). 152 с.
- [2] В.В. Ивановская, В.Л. Ивановский. Успехи химии **80**, 8, 761 (2011).
- [3] А.А. Ганин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов. Конденсированные среды и межфазные границы **115**, 3, 247 (2013).
- [4] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, R.H. Nauge, J.L. Margrave. Chem. Phys. Lett. **296**, 1–2, 188 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01026-4
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego (1995). 965 p.
- [6] УНТ серии „Таунит“, ООО „НаноТехЦентр“, режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>, свободный (дата обращения 27.03.2023).
- [7] J. Chen, Q. Chen, Q. Ma, Y. Li, Zh. Zhu. J. Mol. Catal. A **356**, 114 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2011.12.032
- [8] E.J. Weydemeyer, A.J. Sawdon, Ch.-A. Peng. Chem. Commun. **51**, 27, 5939 (2015). DOI: 10.1039/C5CC01115A
- [9] C.A. Furtado, U.J. Kim, H.R. Gutierrez, Ling Pan, E.C. Dickey, P.C. Eklund. J. Am. Chem. Soc. **126**, 6095 (2004). DOI: 10.1021/ja039588a
- [10] Н.Н. Бреславская, П.Н. Дьячков. Журн. неорган. химии **45**, 1830 (2000).
- [11] А.В. Елецкий. УФН **179**, 225 (2009).
- [12] Z.J. Han, K. Ostrikov. Appl. Phys. Lett. **96**, 233115 (2010). DOI: 10.1063/1.3449118

Редактор Е.Ю. Флегонтова

Публикация материалов Конференции завершена.