

В. О. Сердюк, Є. Ю. Нікітішин, Л. В. Долинська, З. Я. Надашкевич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ, НАПОВНЕНІ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ, ДОПОВАНИМИ НАНОКРИСТАЛАМИ CdS

© Сердюк В. О., Нікітішин Є. Ю., Долинська Л. В., Надашкевич З. Я., 2015

Одержано струмопровідні нанокomпозитні плівки на основі реакційноздатних кополімерів 5-трет-бутил-5-гексен-1-метил-3-ену, малеїнового ангідриду, акрилонітрилу, бутилметакрилату і бутилакрилату різного складу, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), допованими нанокристаллами CdS, причому вміст іммобілізованого на поверхні нанотрубок напівпровідника визначається маркою вихідних ВНТ, а саме кількістю домішок в їх структурі. Показано, що струмопровідні та оптичні властивості композитних матеріалів залежать від природи ВНТ, наявності іммобілізованого на їх поверхні полімеру та способу синтезу допуючих нанокристалів CdS.

Ключові слова: реакційноздатні кополімери, вуглецеві нанотрубки, нанокристали напівпровідників, нанокomпозити.

In this study, the electroconductive nanocomposite films based on reactive copolymers of 5-tert-butyl-5-hexene-1-methyl-3-ene, maleic anhydride, acrylonitrile, butyl methacrylate, and butyl acrylate filled by carbon nanotubes (CNT) and doped with CdS nanocrystals were obtained. The amount of semiconductor immobilized on the nanotube surface is defined by the nature of the initial CNT, namely, by the impurity level in their structure. It has been demonstrated that the conductive and optical properties of composite materials depend on the nature of CNTs, presence of a polymer immobilized on their surface and the technique of the synthesis of doping CdS nanocrystals.

Key words: reactive copolymers, carbon nanotubes, semiconductor nanocrystals, nanocomposites.

Постановка проблеми. З розвитком технологій створення нових нанопоповнювачів підвищений інтерес викликає можливість отримання полімерних композиційних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ), які, як відомо, мають унікальну гаму специфічних властивостей, зокрема можуть характеризуватись, залежно від будови та діаметра, як металічною провідністю, так і бути напівпровідниками чи діелектриками [1]. З іншого боку, в останні роки нанокomпозити на основі напівпровідникових нанокристалів (НК), зокрема сульфїду кадмію, приваблюють багатьох дослідників, оскільки вони можуть бути заміниками органічних речовин в оптоелектронних приладах, біологічних індикаторах тощо [2]. Тому перспективною та актуальною задачею є поєднання в одній полімерній матриці квантових дротів, якими є ВНТ, і квантових точок – напівпровідникових нанокристалів, та дослідження властивостей таких композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом з'явилося багато робіт, присвячених модифікації поверхні вуглецевих нанотрубок наночастинками (НЧ) металів та напівпровідників [3, 4]. Наночастинки можуть синтезуватись як безпосередньо на поверхні ВНТ, так і окремо з подальшим нанесенням на поверхню. Попередньо синтезовані НЧ можуть зв'язуватись з поверхнею ВНТ внаслідок як ковалентних зв'язків, так і слабших водневих зв'язків, утворення π - π комплексів, гідрофобних або електростатичних взаємодій. Хаддон зі співробітниками повідомляли [5], що окиснення одностінних ВНТ з подальшою реакцією з

аліфатичними амінами, що приводить до формування амідів, дає змогу провести функціоналізацію нанотрубок НЧ золота з використанням амініолів, що слугують як лінкери для наночастинок. Безпосередньо на поверхні НЧ металів можуть синтезуватись хімічним відновленням з солей, електрохімічним відновленням, відновленням з допомогою мікрохвильового опромінення, в результаті росту з газової фази [6]. Такі комбіновані наповнювачі на основі модифікованих ВНТ можуть слугувати як нанодроти, що забезпечують перенесення зарядів від квантових точок, значно підвищуючи ефективність приладів, на їх основі.

Водночас у наших попередніх роботах розроблено метод формування тонких нанокомпозитних плівок на основі поверхнево-активних реакційноздатних кополімерів (РК), наповнених ВНТ, із контрольованими будовою (ступінь зшивання, здатність ВНТ до агломерації та формування неперервної сітки) та електропровідністю [7].

Мета роботи: дослідження процесів одержання та властивостей електропровідних плівкових полімерних нанокомпозитів на основі реакційноздатних кополімерів, наповнених ВНТ та модифікованих НК CdS.

Експериментальна частина. Для формування тонких полімерних плівок використовували РК (табл. 1) на основі пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА), акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА) 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) [8].

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	[η] в ацет., дл/г
	АН	ПМ	БА	БМА	МА				
1	24,2	12,0		37,0	26,8	21,8	21,6	43,4	0,081
2	35,0	5,9	31,8		27,3	17,8	22,7	40,5	0,107

Вміст ланок пероксидного мономеру розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [9]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Характеристичну в'язкість розчинів полімерів в ацетоні визначали за методикою [10]. Вміст ланок акрилонітрилу розраховували за елементним аналізом (С, Н, N).

Складові поверхневої енергії плівок РК визначали за методикою [11] за результатами вимірювання крайового кута змочування поверхні двома рідинами – водою та дийодметаном.

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

Таблиця 2

Характеристики використаних багатостінних вуглецевих нанотрубок

Характеристика	Марка		
	Baytubes C-150	Fibermax	Nanocyl NC-7000
Внутрішній діаметр, нм	4	-	-
Зовнішній діаметр, нм	13	10-40	9,5
Довжина, мкм	>1	1-25	1,5
[C], %	≥ 95	≥ 93	90
Питома поверхня (БЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	167	198	239

Розроблений метод формування нанокompatитних плівок полягає в одержанні вуглецевих нанотрубок з модифікованою нанокластерами напівпровідників зовнішньою та внутрішньою поверхнею. Для цього на початковій стадії вуглецеві нанотрубки модифікували ацетатом кадмію з 1 % метанольного розчину (масове співвідношення $[Cd(AC)_2]:[BHT]=1:1$), модифіковані BHT відділяли центрифугуванням, промивали розчинником та сушили при $T=333K$ до постійної маси. Після цього модифіковані BHT обробляли метанольним розчином Na_2S або газоподібним сірководнем з метою формування нанокластерів CdS. Нанокompatитні полімерні плівки, що містять BHT, модифіковані нанокластерами CdS, отримували методом спін-коатингу за методикою, описаною в [7].

Спектри поглинання тонких нанокompatитних плівок знімали на спектрофотометрі Spereord-M40 (Німеччина).

Кількість CdS, сорбованого на BHT, оцінювали гравіметрією за неспалювальним залишком як різницю між залишком при спалюванні немодифікованих та модифікованих BHT, та елементним [C, H] аналізом.

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) напилювали смужки міді шириною 5 мм та товщиною 0,5 мкм, які слугували контактами при визначенні опору. Вимірювали опір (R) плівки нанокompatиту, яка знаходиться між двома контактами, тераометром Practitronic MV-40 (Німеччина). Питомий поверхневий опір ($R_{пит}$) розраховували за формулою:

$$R_{пит} = R \cdot l / D,$$

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

Результати і обговорення. Результати, отримані при дослідженні елементного складу немодифікованих BHT, непогано узгоджуються зі складом нанотрубок, наданим фірмами-виробниками (табл. 2 і 3). Як і очікувалось, кількість CdS, адсорбованого на поверхні BHT, різко збільшується зі збільшенням вмісту в них домішок. Так, на BHT Baytubes, які характеризуються низьким вмістом домішок (<5 %), кількість CdS, що формується на їх поверхні, становить менше 1 %, тоді як у випадку BHT Nanosyl вміст CdS зростає на порядок. Очевидно, що домішки (переважно оксиди металів), які є в структурі BHT, можуть слугувати центрами нуклеації, на яких відбувається нуклеація і ріст нанокристалів CdS. Тобто, із збільшенням їх вмісту зростає кількість центрів нуклеації і, відповідно, кількість утворених нанокристалів CdS.

Таблиця 3

Елементний склад немодифікованих та модифікованих CdS BHT

	C, %	H, %	Неспалюв. залишок, %	C_{CdS} , %
BHT Baytubes немодиф.	96,6	0,41	2,5	-
BHT Baytubes з CdS	94,4	0,45	3,3	0,8
BHT Nanosyl немодиф	84,9	1,04	12,0	-
BHT Nanosyl з CdS	73,6	1,23	23,4	11,4

Методом спін-коатингу на скляних підкладках було отримано тонкі нанокompatитні плівки з різним вмістом немодифікованих та модифікованих CdS вуглецевих нанотрубок (0,2 – 2,0 %) різного типу – Baytubes, Fibermax, Nanosyl та визначено умови формування провідної сітки в полімерній матриці, досліджено електропровідні та оптичні властивості отриманих композиційних матеріалів (табл. 4, рисунок).

Залежність питомого опору та концентрація перколяційного порогу композитів на основі BHT Baytubes C-150, модифікованих нанокристалом CdS, що були синтезовані в результаті обробки нанотрубок з адсорбованим $Cd(AC)_2$ як газоподібним сірководнем, так і метанольним

розчином Na_2S , незначно відрізняються від характеристик нанокompозитів на основі немодифікованих вуглецевих нанотрубок за відсутності CdS, для яких різке зростання провідності спостерігалось при $C_{\text{ВНТ}} \sim 1,7\%$). Очевидно, це може бути зумовлено низькою концентрацією нанокристалів CdS, незворотно зв'язаних з поверхнею ВНТ – дані елементного аналізу та гравіметрії свідчать, що їх вміст становить близько 0,8 % від маси ВНТ. Ці дані підтверджують також УФ-спектри нанокompозитів, на яких не спостерігається максимумів, які б свідчили про формування НК CdS (рисунок).

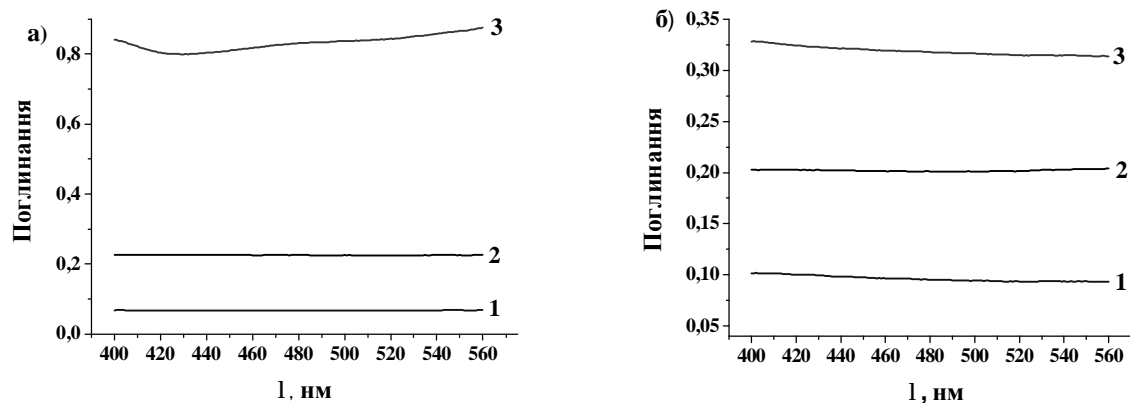
Таблиця 4

Залежність питомого поверхневого електричного опору нанокompозитних плівок із вбудованими ВНТ, модифікованими НК CdS, від складу нанокompозиту

№	Полімер	ВНТ	Модифікація CdS*	$C_{\text{ВНТ}}, \%$	Прогрів дисперсії	$R_{\text{пнтS}}, \text{Ом}$
1	PK-1	Baytubes	метанол	1,0	-	$7,5 \cdot 10^{10}$
2	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$7,4 \cdot 10^{11}$
3	"_"	"_"	"_"	2,0	-	$8,6 \cdot 10^4$
4	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$2,2 \cdot 10^6$
5	"_"	"_"	газова фаза	"_"	-	$3,6 \cdot 10^4$
6	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$1,1 \cdot 10^6$
7	"_"	Nanocyl	метанол	0,5	-	$4,7 \cdot 10^{11}$
8	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$4,8 \cdot 10^{11}$
9	"_"	"_"	газова фаза	"_"	-	$2,4 \cdot 10^5$
10	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$4,0 \cdot 10^{11}$
11	PK-2	"_"	метанол	1,0	-	$2,4 \cdot 10^{11}$
12	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$2,2 \cdot 10^{11}$
13	"_"	"_"	газова фаза	"_"	-	$2,9 \cdot 10^5$
14	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$3,1 \cdot 10^5$
15	"_"	Fibermax	метанол	1,0	-	$1,5 \cdot 10^6$
16	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$1,0 \cdot 10^9$
17	"_"	"_"	газова фаза	"_"	-	$2,5 \cdot 10^5$
18	"_"	"_"	"_"	"_"	+	$1,8 \cdot 10^{10}$

* Синтез НК CdS на поверхні ВНТ отримували в результаті обробки ВНТ, модифікованих $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ H_2S з газової фази, або з метанольного розчину Na_2S .

Однак, у випадку ВНТ Nanocyl та Fibermax при модифікації їх поверхні НК CdS обробкою модифікованих ацетатом кадмію волокон газоподібним сірководнем або розчином Na_2S в метанолі перколяційний поріг дещо зростає – від 0,2–0,5 % [7] до ~0,7–0,8 %. Причому особливо чітко погіршення провідності спостерігається у випадку формування НК з метанольного розчину Na_2S .



УФ-спектри нанокompозитів на основі PK-4 та 0,5 % (1), 1 % (2), 2 % (3) ВНТ Baytubes, модифікованих НК CdS з метанольного розчину. Композити на основі ВНТ, немодифікованих (а) та модифікованих (б) PK in situ в результаті прогрівання суспензії ВНТ

Очевидно, з одного боку, більш розвинута поверхня цих волокон та більша кількість дефектів (порівняно з *Baytubes*) зумовлюють збільшення адсорбції НК CdS. Оскільки НК CdS є напівпровідниками n-типу [12], а ВНТ характеризуються провідністю р-типу [13], носії зарядів різного типу, які з'являються при прикладенні різниці потенціалів, рекомбінують, що загалом спричиняє зниження питомої провідності нанокompatитної плівки. Погіршення ж провідності при синтезі НК CdS на поверхні ВНТ з метанольного розчину Na_2S , може бути викликане агломерацією волокон, що перешкоджає формуванню неперервної струмопровідної сітки в композиті. Прогрівання дисперсії ВНТ у розчині полімеру перед нанесенням плівки приводить у більшості випадків до збільшення опору нанокompatиту, поріг перколяції значно зростає. Очевидно, полімер, іммобілізований на поверхні ВНТ, утворює тонкий ізолювальний шар у точках контактів між нанотрубками, що спричиняє зростання електричного опору.

Висновки. Отже, результати проведених досліджень свідчать, що запропонований метод дає змогу отримувати струмопровідні нанокompatитні плівки, наповнені вуглецевими нанотрубками, доповненими нанокристаллами напівпровідників, причому вміст НК визначається маркою вихідних ВНТ, а саме кількістю домішок. Струмопровідні та оптичні властивості оптичних матеріалів залежать від природи ВНТ, наявності іммобілізованого на їх поверхні полімеру та способу синтезу допуючих нанокристалів CdS. Показано, що у випадку допування ВНТ, які характеризуються провідністю р-типу, нанокристаллами CdS, що є напівпровідниками n-типу, їх синергетичного впливу на електропровідні властивості композиційного матеріалу не спостерігається.

1. Graham A. P., G. S. Duesberg, W. Hoenlein. How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap // *J. Appl. Phys. A*. – 2005. – V. 80(6). – P. 1141–1151. 2. Reiss P., Protiere M., Li L.: Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. – 2009. – V.5 (2). – P. 154–168. 3. Reddy K. R., Sin B. C., Ryu K. S., Kim J. C., Chung H., Lee Y. Conducting polymer functionalized multi-wall carbon nanotubes with noble metal nanoparticles. Synthesis, morphological characteristics and electrical properties // *Synthetic Met.* – 2009. – V. 159. – P.595–603. 4. V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldi, M. Prato. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles // *J Mater Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 2679–2694. 5. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes *Science*, 1998, 282, 95. 6. Мамуня Є. П. Електроактивні полімерні матеріали / Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедєв, В. В. Левченко. – К.: Альфа Реклама, 2013. – 402 с. 7. О. М. Shevchuk, N. М. Bukartyk, R. Yu. Petrus, V. S. Tokarev. Polymer nanocomposite films with embedded carbon nanotubes // *Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”, серія “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2014. – № 787. – С. 361–366. 8. Курганский В. С., Пучин В. А., Воронов С. А., Токарев В. С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекулярное соед.* – 1983. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004. 9. 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. 10. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 11. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 413 с. 12. 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-Cu1.8S heterostructure // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2013. – N 2. – P. 111–116. 13. P. R. Bandaru. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 7. – No. 3. – P. 1–29.