

О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, Р. Ю. Петрусь, Є. Ю. Нікітішин, Л. В. Долинська, В.С. Токарев
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ З КОМБІНОВАНИМ НАПОВНЕННЯМ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА НАНОКРИСТАЛАМИ CuS

© Шевчук О. М., Букартик Н. М., Петрусь Р. Ю., Нікітішин Є. Ю., Долинська Л. В.,
Токарев В. С., 2016

Одержано тонкі струмопровідні нанокompatитні плівки на основі реакційно-здатних кополімерів з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками та синтезованими *in situ* нанокристаллами CuS. Досліджено струмопровідні та оптичні властивості одержаних нанокompatитів. Оптичні спектри нанокompatитних плівок у видимій та близькій ультрафіолетовій області підтверджують формування нанокристалів CuS в полімерній матриці. Результати свідчать, що у випадку наповнювачів з однаковим типом провідності (*p*-провідність) спостерігається їх синергетичний вплив на електропровідні властивості композитного матеріалу.

Ключові слова: реакційноздатні кополімери, вуглецеві нанотрубки, нанокристали CuS, струмопровідні нанокompatити.

О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, Р. Ю. Петрусь, Є. Ю. Нікітішин, Л. В. Долинська, В.С. Токарев
**NANOCOMPOSITE FILMS WITH COMBINED FILLING WITH CARBON
NANOTUBES AND CuS NANOCRYSTALS**

© Shevchuk E. M., N Bukartek. M., Petrus, G. J., Nccsi Is. Y., Dolinsky, L. V.,
Tokarev V. S., 2016

Conductive nanocomposite films were obtained on the base of reactive copolymers with combined filling by carbon nanotubes and *in situ* synthesized CuS nanocrystals. Conductive and optical properties of the obtained nanocomposites were studied. UV-Vis optical spectra of nanocomposite films proved formation of CuS nanocrystals in the polymeric matrix. It was shown that if both fillers were characterized by the same type of conductivity (e.g. *p*-conductivity) their combination demonstrated synergetic effect on conductivity of the composite material.

Key words: reactive copolymers, carbon nanotubes, CuS nanocrystals, conductive nanocomposites

Постановка проблеми. З розвитком технологій створення нових нанонаповнювачів підвищений інтерес викликає можливість отримання полімерних композитних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ), які, як відомо, мають унікальну гаму специфічних властивостей [1, 2]. Вони можуть характеризуватись залежно від будови та діаметра як металічною провідністю, так і бути напівпровідниками чи діелектриками. Водночас, комбінація двох наповнювачів дає можливість впливати на характеристики полімерного композиту внаслідок взаємного впливу наночастинок одна на іншу та інтегрування їх властивостей [3, 4]. Таким поєднанням можна посилити дію основного наповнювача або отримати значний вплив на структуру і властивості композиту в результаті синергетичного ефекту. Тому одержання та вивчення властивостей полімерних нанокompatитів з комбінованим наповненням ВНТ та нанокристаллами напівпровідників є оригінальним дослідженням, спрямованим на вирішення актуальної проблеми створення нових матеріалів з необхідними властивостями для застосування, насамперед у електроніці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Напівпровідникові наночастинок (так звані квантові точки (КТ)) та ВНТ становлять надзвичайно цікаву комбінацію. Напівпровідникові КТ знаходять використання для виробництва сонячних елементів, світловипромінювальних приладів, а також як

біомаркери [5, 6]. Однак, у використанні таких об'єктів у фото-, опто-, мікроелектроніці існують деякі недоліки, пов'язані, перш за все, з трудностю перенесення носіїв заряду від НЧ-напівпровідників до приймального елемента. ВНТ, модифіковані квантовими точками, можуть слугувати як нанодропи, що забезпечують перенесення заряду, значно підвищуючи ефективність приладів, які використовують такі КТ. Так, Озкан зі співробітниками повідомляють про формування гетеропереходів між багатостінними ВНТ та КТ ZnS/CdSe, стабілізованими тіолами [7]. Застосовуючи такий підхід, Банерджи та Вонг спостерігали значне зростання передавання заряду в системі КТ CdSe/ВНТ [8]. Очевидно, що електричні властивості наноконкомпозитів з комбінованим наповненням залежать від природи квантових точок. Дані нашої роботи [9] свідчать, що комбінація наповнювачів з різним типом провідності (*p*-провідністю для ВНТ та *n*- для CdS) не спричиняє синергетичного ефекту щодо електропровідних властивостей композитного матеріалу, навпаки, вони погіршувались. Водночас дослідження щодо впливу комбінації нанорозмірних компонентів з однаковим типом провідності на електропровідність композитного матеріалу в літературі не описано.

Мета. Дослідження процесів одержання та властивостей електропровідних полімерних наноконкомпозитних плівок на основі реакційноздатних кополімерів з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками та нанокристаллами (НК) CuS.

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). РК синтезували 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 фізико-хімічні властивості синтезованих кополімерів

№	Склад полімеру, % мол				Поверхнева енергія та її складові, мН/м			M _n , кг/моль	k _{pol}	Хар. в'язк. в ацет., дл/г
	АН	ПМ	БА	МА	I _s	I _s ^d	I _s ^h			
1	32,8	4,0	29,5	33,7	35,5	22,2	13,3	8,6	1,86	0,10
2	35,0	5,9	31,8	27,3	40,5	17,8	22,7	9,5	2,27	0,11

Вміст ланок пероксидного мономеру розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газорідному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [10]. 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 методикою [11] за результатами вимірювання крайового кута змочування поверхні двома рідинами – водою та дийодметаном. Середньочисельну 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 50 мм предколонкою (GRAM) та двома 300мм колонками (GRAM, розмір частинок 10 мкм) у розчині диметилформаміду, який містив 1 г/л LiBr.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) марки Baytubes C-150 (Bayer Material Science AG, Німеччина, S_{пит}=204 м²/г), Fibermax (Fibermax Composites, Греція, S_{пит}=230 м²/г), Nanocyl NC-7000 (Nanocyl S.A., Бельгія, S_{пит}=250–300 м²/г) використовували як наповнювачі.

Для одержання наноконкомпозитних плівок спочатку окремо готували дисперсію ВНТ в диметилформаміді та розчин ацетату міді з РК і зшиваючим агентом ПЕГ (мольне співвідношення [ланки МА в РК]:[ПЕГ] = 8:1), після чого їх змішували з подальшою обробкою ультразвуком. Отриману дисперсію наносили на скляні підкладинки методом спін-коатингу при швидкості обертання $\omega = 2000$ хв⁻¹. Підкладинку з композитною плівкою отверджували при прогріві (T=373–393 К) та обробляли сірководнем з газової фази. У результаті на скляній підкладинці формувалась наноконкомпозитна плівка з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками і НК CuS.

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

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

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

$$R_s = R \cdot l / s, \quad (1)$$

де R – виміряне значення опору (Ом); l – відстань між контактами (м); s – ширина скляної пластинки (м).

Для вимірювання об'ємного опору тонких нанокompозитних плівок їх наносили на скляну пластинку, вкриту провідним шаром ІТО так, щоби один її край залишався вільним від нанокompозиту і використовувався як один з контактів. Методом вакуумного магнетронного розпилення з протилежного боку напилювали смужку міді завширшки 5 мм, яку використовували як другий контакт. Питомий об'ємний опір (R_v , Ом·м) розраховували за формулою:

$$R_v = R \cdot l \cdot d / h, \quad (2)$$

де R – виміряне значення опору (Ом); l – ширина напиленої мідної смужки (м); d – довжина напиленої мідної смужки (м); h – товщина нанокompозитної плівки (м)

Результати і обговорення. Враховуючи результати, отримані для нанокompозитних плівок з комбінованим наповненням ВНТ різних марок, які мають p-провідність, та НК CdS (n-провідність) [9], було цікаво отримати і дослідити нанокompозити на основі компонентів з однаковим типом провідності, а саме ВНТ та нанокристалів CuS, які також характеризуються p-провідністю [12].

Тонкі нанокompозитні плівки отримували за методом, описаним в [9], а саме, нанокристали CuS синтезували у вже сформованій полімерній матриці. Одержані дані свідчать, що, як і очікувалось, у випадку використання НК CuS для одержання нанокompозитних плівок різко зростає провідність, а також знижується значення порогу перколяції (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність питомого поверхневого електричного опору нанокompозитних плівок з вбудованими ВНТ та НК CuS, від складу нанокompозиту

№	Полімер	$C_{\text{ВНТ}}$, %	$C_{\text{Cu(Ac)}_2}$, % на полімер	R_s , Ом
1	2	3	4	5
Nanocyl				
1	PK-1	0,5	0	$3,6 \cdot 10^{11}$
2	– // –	0,2	36	$2,1 \cdot 10^5$
3	– // –	0,5	36	$1,3 \cdot 10^4$
4	– // –	1,0	36	$2,3 \cdot 10^4$
Fibermax				
5	PK-1	1,0	0	$3,9 \cdot 10^{11}$
6	– // –	0,5	36	$2,5 \cdot 10^5$
7	– // –	1,0	36	$5,2 \cdot 10^3$
Baytubes				
8	PK-1	0,5	36	$3,2 \cdot 10^4$
9	– // –	1,0	36	$9,2 \cdot 10^4$
10	– // –	2,0	36	$2,8 \cdot 10^4$
11	– // –	2,0	48	$1,4 \cdot 10^4$
12	– // –	1,0	36*	$3,5 \cdot 10^{11}$
13	PK-2	1,0	0	$3,5 \cdot 10^{11}$
14	– // –	1,0	36	$5,6 \cdot 10^4$
15	– // –	2,0	36	$6,5 \cdot 10^4$

* нанокompозитна плівка з комбінованим наповненням ВНТ та CdS

Встановлено, що для ВНТ Baytubes поріг перколяції знижується до $\sim 0,4\text{--}0,5\%$, для Nanocyl та Fibermax – до $0,15\text{--}0,20\%$ (хоча для ВНТ Fibermax без НК він є дещо вищим ніж для інших ВНТ). Важливим є факт, що різке зниження питомого поверхневого опору в присутності НК CuS відбувається при концентраціях ВНТ, при яких ще не формується щільна струмопровідна сітка в полімерній матриці, як видно з порівняння зображень на мікрофотографіях (рис. 1) та даних табл. 2. Це свідчить про наявність синергетичного ефекту на провідність нанокompatитної плівки у випадку комбінованого наповнення наповнювачами з однаковим типом провідності.

Важливо було дослідити вплив складу нанокompatитних плівок на їх питомий об'ємний опір (табл. 3). Одержані дані підтверджують результати, отримані при визначенні питомого поверхневого опору – для всіх отриманих зразків у межах досліджених концентрацій ВНТ і НК CuS досягали порогу перколяції, і питомий об'ємний опір залежно від концентрації та марки ВНТ змінювався незначно.

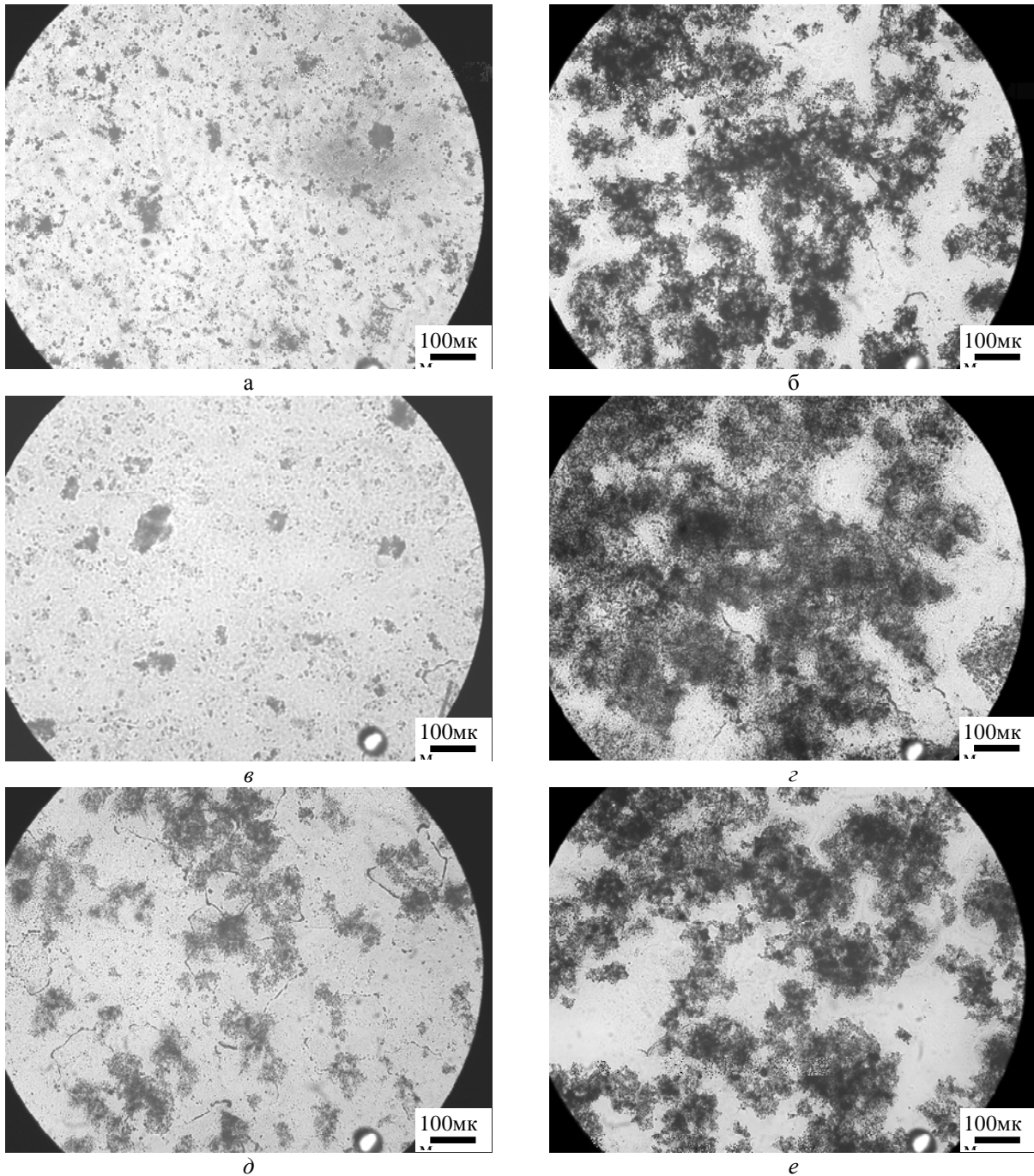


Рис. 1. Мікрофотографії нанокompatитних плівок на основі РК-1 з комбінованим наповненням НК CuS та ВНТ Baytubes (а, б), Nanocyl (в, г), Fibermax (д, е). $C_{\text{ВНТ}} = 0,2\%$ (в), $0,5\%$ (а, г, д), 1% (е), 2% (б)

Залежність питомого об'ємного електричного опору тришарових нанокompозитних плівок на основі РК-1 з вбудованими ВНТ та НК CuS, від складу нанокompозиту (товщина плівки ~100нм)

№	ВНТ	$C_{\text{ВНТ}}, \%$	$l \cdot 10^3, \text{м}$	$d \cdot 10^3, \text{м}$	$R, \text{Ом}$	$R_V, \text{Ом}\cdot\text{м}$
1	Baytubes	1,0	4,7	19,2	115	$1,0 \cdot 10^5$
2	-// -	2,0	5,6	18,9	143	$1,5 \cdot 10^5$
3	Nanocyl	0,2	5,7	19,6	153	$1,7 \cdot 10^5$
4	-// -	0,5	5,5	17,5	124	$1,2 \cdot 10^5$
5	Fibermax	0,5	4,9	18,8	93	$8,6 \cdot 10^4$
6	-// -	1,0	5,6	16,9	70	$6,6 \cdot 10^4$

Було досліджено оптичні властивості нанокompозитних плівок з вбудованими НК CuS. На оптичних спектрах отриманих плівок (рис. 2) не спостерігається максимум в області 470-480 нм, що свідчить про відсутність в складі нанокompозиту частинок халькоїту (Cu_2S). Водночас, з'являється яскраво виражений широкий максимум в області 840–860нм (1,48–1,44 еВ), який відсутній на спектрі нанокompозиту, що містить ВНТ та нанокристали, який за положенням відповідає НК CuS [13], більше того, його положення слабо залежить від концентрації ВНТ (рис. 2, в-г), тобто вплив цього фактора на розмір НК є незначним. Отже, можна зробити висновок, що неорганічна кристалічна фаза складається винятково з нанокристалів CuS.

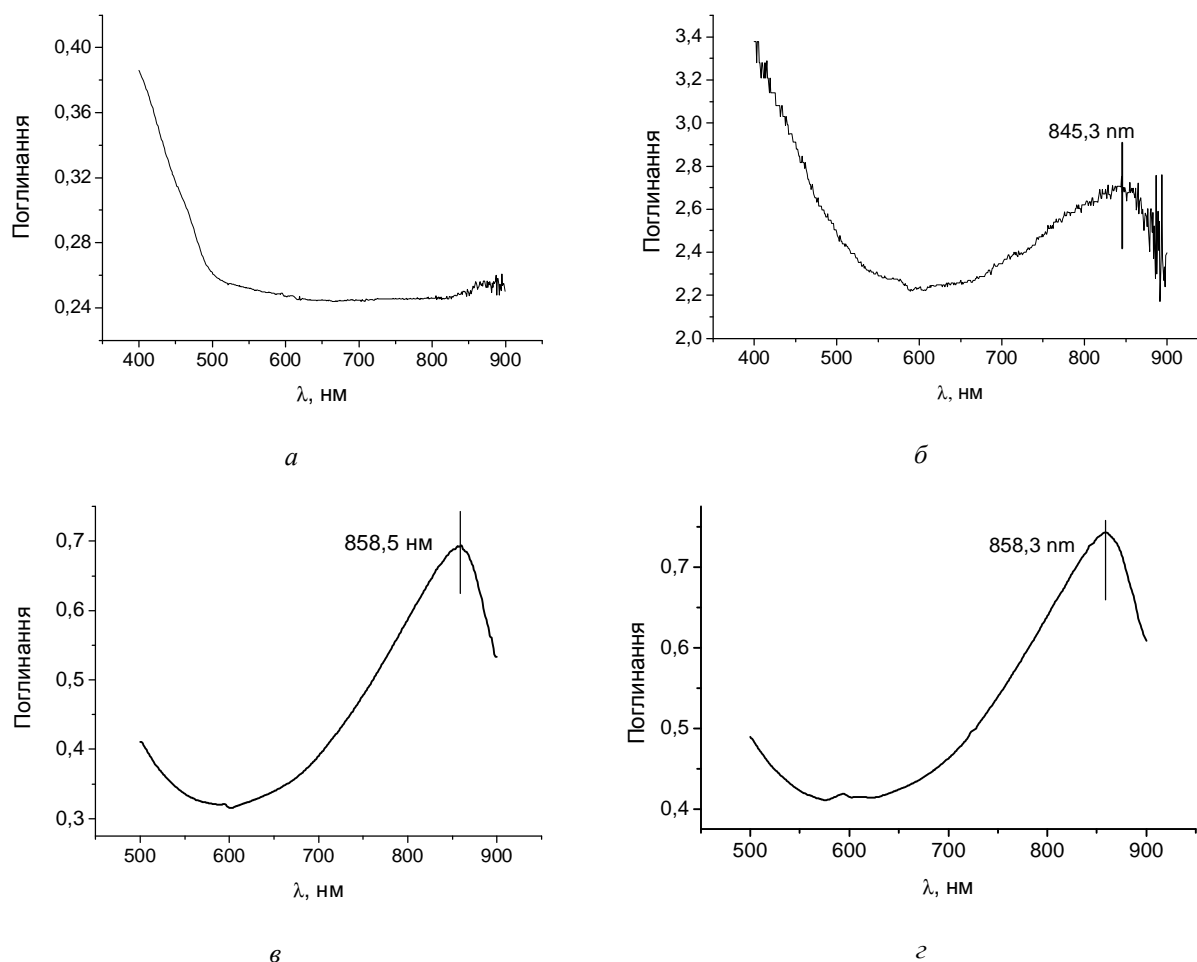


Рис. 2. Оптичні спектри нанокompозитів на основі РК-1, наповнених 0,5 % (б) і 1 % (а, в, г) ВНТ: Nanocyl (а, б) та Baytubes (в, г), – а також ВНТ і НК: CdS (а) та CuS (б–г)

Водночас природа ВНТ впливає на розмір нанокристалів. Так, у випадку ВНТ Nanosyl (рис. 2, б) спостерігається гіпсохромний зсув порівняно з ВНТ Baytubes за тієї самої концентрації (рис. 2, г). Можна припустити, що домішки (переважно оксиди металів) та функціональні групи, присутні на поверхні ВНТ, слугуватимуть центрами зародкоутворення НК напівпровідників. Тоді, більша кількість таких центрів у структурі ВНТ Nanosyl повинна приводити до утворення більшої кількості НК і, відповідно, до зменшення їх розміру.

Висновки. Результати проведених досліджень свідчать, що запропонований метод дозволяє отримувати струмопровідні нанокompatитні плівки з комбінованим наповненням ВНТ та синтезованими *in situ* нанокристалом CuS. Наявність на оптичних спектрах поглинання тонких нанокompatитних плівок яскраво виражених максимумів в області 840-860 нм підтверджує формування в них нанокристалів CuS. Показано, що у випадку комбінації наповнювачів ВНТ і НК CuS, для яких характерна *p*-провідність, різко зменшуються як величини поверхневого та об'ємного опору плівок, так і значення порогу перколяції. Це свідчить на користь припущення про прояв синергетичного ефекту комбінованого наповнення на електропровідність нанокompatитних плівок лише за наявності наповнювачів з однаковим типом провідності.

Роботу виконано за тематикою держбюджетної теми
ДБ/ SIT № /p 0115U000441

1. Bandaru P. R. *Electrical properties and applications of carbon nanotube structures* / P. R. Bandaru // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 7. – No. 3. – P. 1–29
2. Han Z. *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review* / Z. Han, A. Fina // *Progr. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 36. – P. 914-944.
3. Мамуня Є. П. *Електроактивні полімерні матеріали* / Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедев, В. В. Левченко. – К.: Альфа Реклама, 2013. – 402 с.
4. *A simple method for preparing carbon nanotubes/clay hybrids in water* / Z. Wang, X. Y. Meng, J. Z. Li [et. al] // *J. Phys. Chem., C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 8058–8064.
5. *Organic semiconductor optical amplifiers* / D. Amarasinghe, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, I. D. Samuel // *Proceedings of the IEEE.* – 2009. – Vol. 97(9). – P. 1637–1650.
6. *Kramer I. J. Colloidal quantum dot photovoltaics: a path forward* / I. J. Kramer, E. H. Sargent // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5(11). – P. 8506–8514.
7. *Covalent coupling of quantum dots to multiwalled carbon nanotubes for electronic device applications* / S. Ravindran, S. Chaudhary, B. Colburn [et. al] // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – P. 447–453.
8. *Banerjee S. Synthesis and characterization of carbon nanotube – nanocrystal heterostructures* / S. Banerjee, S.S. Wong // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2. – P. 195–200.
9. *Нанокompatитні плівки з комбінованим наповненням вуглецевими нанотрубками та нанокристалом CdS* / О. М. Шевчук, Н. М. Букартик, Р. Ю. Петрусь, В. С. Токарев // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2015. – № 812. – С. 454–460.
10. *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.
11. *Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.* – М.: Химия, 1976. – 413 с.
12. *Shape control in gold nanoparticle synthesis* / M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. – P. 1783–1791.
13. *U.K. Gautam, B. Mukherjee. A simple synthesis and characterization of CuS nanocrystals* // *Bull. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 29. – No. 1. – P. 1–5.