



# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК\*

П.Базалий, Л.Романко, к.т.н., Г.Ильницкая, к.т.н., Н.Олейник, к.т.н. / oleynik\_nonna@ukr.net

**О**дним из перспективных направлений материаловедения и нанотехнологий является создание углеродных нанотрубок (УНТ). В статье приведены результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств нанопорошков многостенных УНТ. Показана возможность варьирования величины их удельного электросопротивления посредством модифицирования, а также использования УНТ в качестве наполнителя полимерных композитов с заданной электропроводностью.

Порошковые углеродные материалы (графиты, угли, сажи, УНТ, графены) широко применяются в качестве функциональных наполнителей различных материалов, причем электрические свойства композитов с углеродными наполнителями определяются структурой и свойствами углерода, а также технологией их получения. УНТ представляют собой порошковый материал из каркасных структур аллотропной формы углерода в виде полых многостенных УНТ с наружным диаметром 10–100 нм (рис.1). Как известно, удельное электрическое сопротивление ( $\rho$ , Ом·м) УНТ зависит от способа их синтеза и очистки и может составлять от  $5 \cdot 10^{-8}$  до 0,008 Ом·м, что меньше, чем у графита [1].

При изготовлении токопроводящих композитов в диэлектрик добавляются высокопроводящие материалы (порошки металла, технический углерод, графит, углеродные и металлические волокна). Это позволяет варьировать электропроводность и диэлектрические характеристики полимерных композитов.

Настоящее исследование проведено для определения возможности изменять удельное электрическое сопротивление УНТ посредством их

модифицирования. Это позволит расширить использование таких трубок в качестве наполнителя полимерных композитов с планируемой электропроводностью. В работе использовались образцы порошков УНТ производства "АЛИТ-ИСМ" (Житомир, Киев) и порошков УНТ, подвергнутых химическому модифицированию. Для сравнения электрофизических характеристик углеродных материалов применялись образцы УНТ "Таунит" (Тамбов), синтезированные по ТУ 2166-001-02069289-2007, УНТ ООО "ТМСпецмаш" (Киев), изготовленные по ТУ У 24.1-03291669-009:2009, тигельный графит. УНТ производства "АЛИТ-ИСМ" и "Таунит" синтезируются CVD-методом на NiO/MgO-катализаторе, а УНТ ООО "ТМСпецмаш" – на FeO/NiO-катализаторе (рис.2).

В исследовании при одних и тех же условиях по одинаковым разработанным методикам определялись электрофизические характеристики образцов углеродных материалов. Удельное электрическое сопротивление образцов вычислялось с помощью определения вольт-амперной характеристики навески сухого порошка, спрессованного при давлении 50 кГс (табл.1).

Модифицирование УНТ (№1–4) показало возможность с помощью физико-химических воздействий изменять электрофизические характеристики УНТ

\* Институт сверхтвердых материалов (ИСМ) им. В.Н.Бакуля НАН Украины (Киев).



(см. табл.1). В частности, удельное электрическое сопротивление исходного образца удалось снизить в 1,5 раза (№1); а у образцов №2-4 – повысить в 1,5-3 раза.

При этом снизилось суммарное количество примесей (доля в виде несгораемого остатка) с 2,21 (исходные УНТ) до 1,8% для образца №1 и до 0,5% – для №3. Удельная магнитная восприимчивость образцов №2-4 снизилась с  $127 \cdot 10^{-8}$  до  $3,9 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг. Почти на 40% увеличилась удельная поверхность всех образцов. Среди модифицированных УНТ минимальное удельное электрическое сопротивление ( $574 \cdot 10^{-6}$  Ом·м) зафиксировано у образца №1, что близко к сопротивлению тигельного графита ( $33 \cdot 10^{-6}$  Ом·м). По удельному сопротивлению образцы УНТ "Таунит" и ООО "ТМСпецмаш" сравнимы с образцами №2, 3, а удельная магнитная восприимчивость этих образцов на порядок выше, чем у модифицированных образцов УНТ ("АЛИТ-ИСМ").

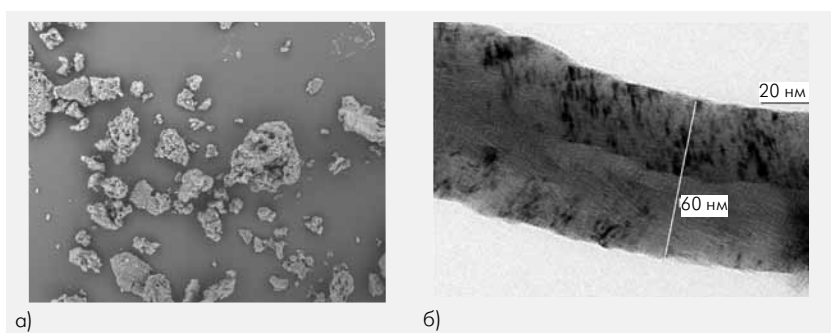


Рис.1. Порошок УНТ (а); фрагмент УНТ (б) (СЭМ-изображения)

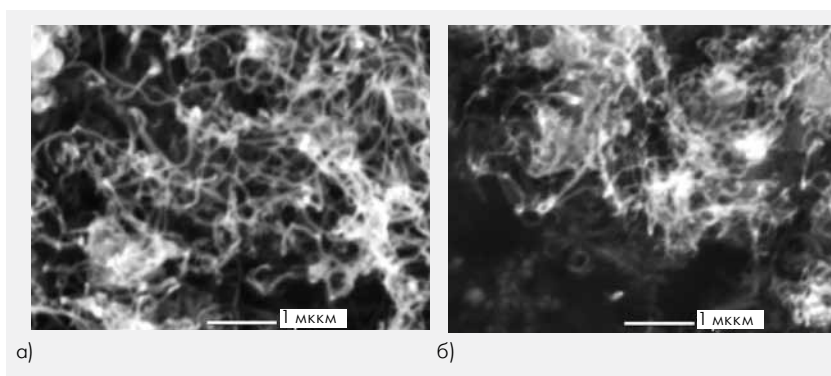


Рис.2. УНТ "АЛИТ-ИСМ" (а); УНТ "ТМСпецмаш" (б) (СЭМ-изображения)

Таблица 1. Электрофизические характеристики образцов углеродных материалов

Материал	Характеристики			
	Массовая доля несгораемого остатка, %	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-8}$ , м <sup>3</sup> /кг	Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельное электро-сопротивление, $\rho \cdot 10^{-6}$ , Ом·м
УНТ исх.	2,21	127,0	98,0	860
УНТ №1	1,80	103,7	113,6	574
УНТ №2	1,00	19,6	138,6	1858
УНТ №3	0,50	3,9	136,0	1677
УНТ №4	0,77	8,8	153,8	2360
УНТ "Таунит"	1,50	79,4	140,1	2500
УНТ "ТМСпецмаш"	0,50	96,0	170,0	1000
Графит тигельный	0,05	1,2	87,5	337



Таблица 2. Показатели качества нанопорошков многостенных УНТ

Показатель	Марка нанопорошка МУНТ		
	МУНТ-А	МУНТ-В	МУНТ-С
Наружный диаметр, нм	20–60		
Внутренний диаметр, нм	10–20		
Длина, мкм, более	2,0		
Плотность пикнометрическая, г/см <sup>3</sup>	2,27		
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	110–200		
Суммарный объем пор, мл/г	0,2–0,4		
Средний радиус пор, Å	60–100		
Массовая доля примесей, %, не более	1,5	0,7	0,4
Массовая доля растворимых (Ni, Mg, Fe) примесей, %, не более	0,70	0,40	0,05
Массовая доля примеси аморфного углерода, мас.%, не более	0,50	0,40	0,00
Удельное электросопротивление, Ом·м, не менее	0,0006	0,0018	0,0012
Удельная магнитная восприимчивость, 10 <sup>-8</sup> м <sup>3</sup> /кг, не более	100,0	20,0	7,0
Термостабильность, °С, не менее	600	700	650
Водородный показатель, рН	6,0–7,0		
Массовая доля влаги, %, не более	1,5	0,8	0,3

Установлена возможность варьировать удельное электрическое сопротивление УНТ от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $12 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Для использования модифицированных УНТ при изготовлении композиционных и поликристаллических материалов, покрытий, наполнителей, суспензий, паст и других подобных материалов разработаны технические условия ТУ У 24.1-05417377-231:2011 "Нанопорошки многостенных УНТ марок МУНТ-А (MWCNT-A), МУНТ-В (MWCNT-B), МУНТ-С (MWCNT-C)" (табл.2).

При введении в полиэтиленовую основу композитов в качестве наполнителя модифицированных порошков УНТ с ростом их электропроводности возрастает электропроводность полимерного композита [3]. Таким образом, в результате направленного модифицирования УНТ открываются возможности варьирования их характеристик, в частности, удельного электросопротивления.

### Литература

1. **Ткачев А.Г., Золотухин И.В.** Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М.: Машиностроение-1, 2007.
2. **Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А., Ильницкая Г.Д., Козина Г.К., Фролова Л.А.** Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Сб. науч. тр. "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах". / Под ред. П.А.Витязя. – Минск: ГНУ "Институт тепло-массообмена им. А.В.Лыкова" НАН Беларуси, 2011, с.141-146.
3. **Новак Д.С., Березенко Н.М., Шостак Т.С., Пахаренко В.О., Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Базалий Г.А.** Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена. Сб. науч. тр. "Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения". – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2011, вып.14, с.394-398.



## ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED CARBON NANOTUBES\*

P.Bazaly, L.Romanko, PHD, G.Ilnitskaya, PHD, N.Oleynik, PHD / oleynik\_nonna@ukr.net

One of the promising directions of material science and nanotechnologies is creation of carbon nanotubes (CNTs). The results of experimental investigations of the physical and chemical properties of nanopowders of multiwalled CNTs are presented in this article. The possibility of varying the value of electric resistivity by modifying them and by using of CNTs as a filler of polymer composites with a given conductivity is shown.

Table 1. Electrical and chemical characteristics of carbon materials samples

Material	Characteristics			
	Mass fraction of incombustible residue, %	Specific magnetic susceptibility, $\chi \times 10^{-8}$ , m <sup>3</sup> /kg	Specific surface area, $S_{\text{БЭТ}}$ , m <sup>2</sup> /g	Specific electrical resistance, $\rho \times 10^{-6}$ , Ohm $\times$ m
CNTs initial	2,21	127,0	98,0	860
CNTs No.1	1,80	103,7	113,6	574
CNTs No.2	1,00	19,6	138,6	1858
CNTs No.3	0,50	3,9	136,0	1677
CNTs No.4	0,77	8,8	153,8	2360
CNTs Taunit	1,50	79,4	140,1	2500
CNTs TMSpecmash	0,50	96,0	170,0	1000
Crucible graphite	0,05	1,2	87,5	337

\*V.N.Bakul Institute of Superhard materials of the National Academy of Science (ISM) (Kiev).



Table 2. Quality indicators of nanopowders of multiwalled CNTs

Index	Nanopowder MWCNTs		
	MWCNTs-A	MWCNTs-B	MWCNTs-C
Outer diameter, nm	20–60		
Inner diameter, nm	10–20		
Length, micron, more than	2,0		
Pycnometric specific gravity, g/cm <sup>3</sup>	2,27		
Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	110–200		
Total pore volume, ml/g	0,2–0,4		
Average pore radius, Å	60–100		
Mass fraction of impurities,%, not more than	1,5	0,7	0,4
Mass fraction of soluble (Ni, Mg, Fe) impurities,%, not more than	0,70	0,40	0,05
Mass fraction of amorphous carbon impurities, wt.%, not more than	0,50	0,40	0,00
Electrical resistivity, Ohm·m, not less than	0,0006	0,0018	0,0012
Specific magnetic susceptibility, 10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> /kg, no more than	100,0	20,0	7,0
Temperature stability, °C, not less than	600	700	650
Hydrogen index, pH	6,0–7,0		
Moisture content,%, not more than	1,5	0,8	0,3

Powdered carbon materials (graphite, coals, soot, CNTs, graphene) are widely used as functional fillers of different materials, and the electrical properties of composites with carbon fillers are determined by the structure and properties of carbon and by the production technology. The CNTs are a powder material of frame structures of allotropic form of carbon in the form of hollow multiwalled CNTs with an outside diameter of 10 to 100 nm (Fig.1a,b). It is known that the electrical resistivity ( $\rho$ , Ohm·m) of CNTs depends on the method of their synthesis and purification and can range from  $5 \cdot 10^{-8}$  to 0.008 Ohm·m, which is by order lower than that of graphite [1].

Fig.1. a) – CNTs powder, b) – a fragment of CNTs (Power Electronic Microscopy)

At manufacture of conductive composites high conductive materials (metal powders, technical carbon, graphite, carbon and metal fibers) are added to dielectrics. This allows to vary the conductivity and dielectric properties of polymer composites.

The present investigation was conducted to determine the possibility of changing the specific electrical resistance of CNTs through their modification. This will expand the use of such tubes as a filler of polymer composites with planned electrical conductivity. The investigation used samples of initial powders of CNTs made by ALIT-ISM (Zhytomyr, Kiev) and CNTs powders which were subjected to various chemical modifications. To compare the electrophysical characteristics of carbon materials CNTs samples "Taunit" (Tambov, Russia) synthesized under 2166-001-02069289-2007, LLC "TMSpetsmash" (Kiev), made under 24.1-03291669-009:2009, crucible graphite, CNTs made by ALIT-ISM and "Taunit" are synthesized with CVD- method on NiO/MgO catalyst and CNTs made by LLC "TMSpetsmash" – on the FeO/NiO catalyst were used (Fig. 2).

Fig.2 a – CNT (ALIT-ISM), b – CNT "TMSpetsmash" (PEM-images).

Investigations under the same conditions using with the same methods developed in the ISM determined the electrical physical characteristics of the samples of carbon materials were

determined. The specific electrical resistance of the samples was calculated by determining the current-voltage characteristic of dry powder element pressed under pressure of 50 kg. (Table 1).

The modification of CNTs (No.1-4) has shown the possibility to change the electrical properties of them purposely with the help of physical and chemical effects. In particular, specific electrical resistivity of the initial sample was reduced 1.5 times (No.1) and for No. 2 - 4 it was increased 1.5-3 times.

In this case the total amount of impurities (their share in the form of non-combustible residue) was decreased from 2.21% (initial CNTs) to 1.8% for No.1 and to 0.5% for No.3. Magnetic susceptibility of samples No.2 - 4 was decreased by order. The specific surface area of all samples was increased almost by 40%. Among the modified CNTs minimum specific electrical resistance ( $574 \cdot 10^{-6}$  Ohm·m) is fixed for the sample No.1 which is close to such resistance of crucible graphite ( $337 \cdot 10^{-6}$  Ohm·m). By specific resistance the samples of CNTs "Taunit" and "TMSpetsmash" can be compared with that of samples No.2 and No.3, and the magnetic susceptibility of these samples is by order higher than that of the modified CNTs samples ("Alit-ISM").

Thus, the possibility of modifying CNTs to vary the specific electrical resistivity value of CNTs in the range  $6 \cdot 10^{-4}$ – $12 \cdot 10^{-4}$  Ohm·m was stated. There have been developed specifications 24.1-05417377-231:2011 "Nanopowders of multiwalled CNTs of grades MWCNTs-A, MWCNTs-B, MWCNTs-C (Table 2) for modified CNTs for production of composite and polycrystalline materials, coatings, fillers, suspensions, pastes and other similar materials.

At introduction into the polyethylene base of composites as a filler of modified powders of CNTs of new grades with increasing electrical conductivity of CNTs electrical conductivity of the polymer composite increases. [3] Thus, as a result of the directed modification of CNTs there are new opportunities to vary of their characteristics, in particular, the value of electric resistivity.

**Literature**