

УДК 512.54

## **Влияние диэлектрической матрицы на электропроводность нанокomпозитов на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок**

**Илья В. Тотосов\***

**Анатолий И. Романенко**

**Ольга Б. Аникеева**

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,  
Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,  
Россия

Новосибирский государственный университет,  
Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

**Владимир Л. Кузнецов**

**Илья Н. Мазов**

Новосибирский государственный университет,  
Пирогова, 2, Новосибирск, 630090,  
Россия

Институт катализа им. Г. К. Борескова,  
Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090,  
Россия

**Сергей И. Попков**

**Кирилл А. Шайхутдинов**

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,  
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,  
Россия

---

Получена 18.09.2010, окончательный вариант 25.11.2010, принята к печати 10.12.2010

*В данной работе рассмотрено влияние окислительных обработок на свойства многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Рассмотрены экспериментальные температурные зависимости электропроводности (в диапазоне температур 4,2–293 К) и полевые зависимости магнетосопротивления (в полях до 9 Тл при температуре 10 К) образцов МУНТ с модифицированными окислением поверхностными слоями, а также композитов на их основе. Установлено, что окисление поверхностных слоев МУНТ в растворах кислот ведет к изменению температурных зависимостей электропроводности. Введение МУНТ в диэлектрическую матрицу полиметилметакрилата (ПММА) приводит к температурной зависимости проводимости, близкой к типичной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для трехмерного случая.*

*Ключевые слова: проводимость, магнетопроводимость, многослойные углеродные нанотрубки.*

---

## **Введение**

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных физико-химических, структурных и механических свойств (высокой тепло- и электропроводностью, высоким модулем Юнга и усилием на разрыв и др.) и представляют большой интерес в области создания новых конструкционных материалов. Широкие перспективы часто открывает использование

---

\*Totosov@gmail.com

не самих нанотрубок в чистом виде, а их соединений или композиций с другими веществами [1].

Однако практическое использование нанотрубок для получения композитных материалов осложнено тем, что УНТ являются весьма агрегированными структурами, вследствие чего затрудняется их диспергирование и распределение в матрице. Кроме того, высокая химическая стабильность поверхности углеродных наноматериалов препятствует прямому химическому взаимодействию УНТ с матрицей, что может оказывать негативное влияние на свойства конечных композитов.

Одним из эффективных способов повышения степени взаимодействия между трубками и матрицей является химическая функционализация — введение различных функциональных групп на поверхность УНТ. Такая модификация также может облегчать диспергирование углеродных нанотрубок в соответствующих растворителях и матрицах. Кроме того, скорость окисления других углеродных частиц превышает таковую для нанотрубок, что позволяет очистить последние от углеродных примесей.

Крайне интересен вопрос, изменится ли характер взаимодействия диэлектрической матрицы с МУНТ после их окисления. Эта задача и является предметом исследований, описанных в этой статье.

## 1. Образцы

Одним из самых распространенных методов функционализации УНТ считается обработка различными окисляющими агентами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{SOCl}_2$  и др.) Результатом окисления служит образование на поверхности УНТ карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ), спиртовых ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) и кетонных ( $-\text{C}=\text{O}$ ) групп, при этом количество и тип кислородсодержащих групп зависят от метода окисления.

В работе использовали два типа многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с различным средним диаметром (20–22 и 9–13 нм), полученные каталитическим разложением этилена при 680 °С. Содержание МУНТ в углеродном материале после синтеза составляло > 99 %. Окисление исследовавшихся образцов проводили путем кипячения в концентрированной азотной кислоте или смеси перекиси водорода и концентрированной серной кислоты.

МУНТ до и после окислительной обработки были проанализированы при помощи просвечивающей микроскопии (микроскоп JEM-2010) (рис. 1). Согласно данным ПЭМ, общая морфология трубок практически не изменяется после окисления, окисление МУНТ приводит к существенному уменьшению количества дефектов на поверхности МУНТ, таких как отдельные частицы аморфного углерода и топологические дефекты поверхности.

## 2. Температурные зависимости электропроводности порошкообразных образцов

Все данные для температурных зависимостей электропроводности, представленные в нашей статье, были получены с использованием четырехконтактного метода в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого гелия (293 и 4,2 К соответственно).

На рис. 2 приведены кривые электропроводности образцов, нормированные на электропроводность при комнатной температуре, в зависимости от логарифма температуры. Как можно видеть, в таких координатах графики относительной электропроводности спрямляются в большом диапазоне температур. Такая зависимость типична для проводящих систем с локальным беспорядком, то есть для систем с квантовыми поправками к проводимости, обусловленными слабой электронной локализацией и эффектами межэлектронного взаимодействия при двумерном характере движения носителей тока [2]. У подвергшихся

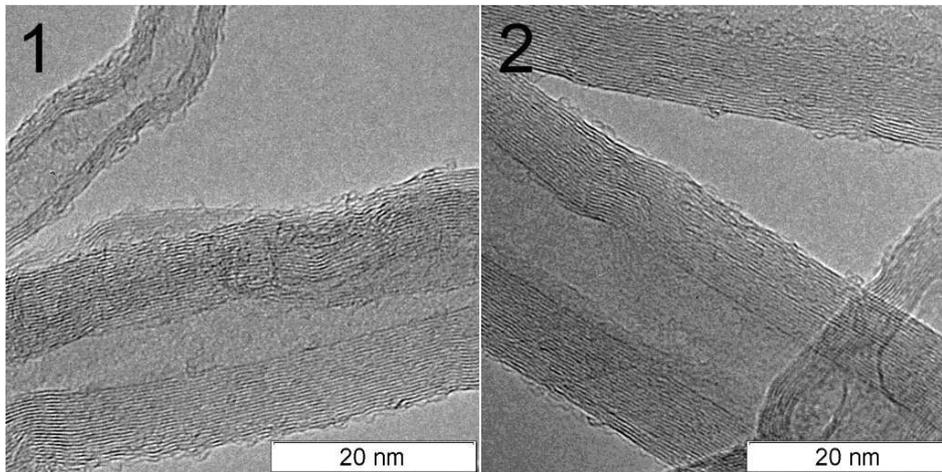


Рис. 1. ПЭМ фотография высокого разрешения исходных (1) и окисленных (2) углеродных нанотрубок

окислению образцов МУНТ наблюдается увеличение угла наклона кривых в координатах  $\sigma(T)/\sigma_{293} - \ln T$ , что можно интерпретировать как увеличение вклада квантовых поправок в проводимость.

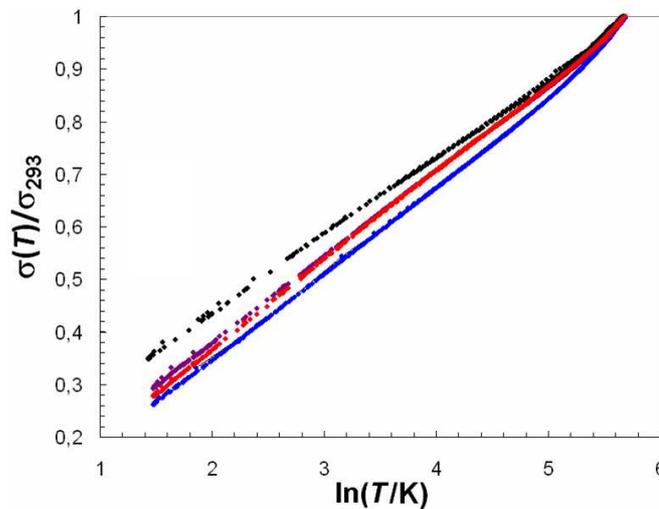


Рис. 2. Зависимости электропроводности образцов, нормированные на электропроводность при комнатной температуре ( $\sigma(T)/\sigma_{293}$ ) в зависимости от логарифма температуры ( $\ln(T/)$ ) порошкообразных образцов многослойных углеродных нанотрубок со средним диаметром  $D$  9–13 нм: (●) — исходный образец, (●) — образец, обработанный смесью перекиси водорода и концентрированной серной кислоты в соотношении 1:3; (●) — образец, обработанный смесью перекиси водорода и концентрированной серной кислоты в соотношении 1:1; (●) — образец, обработанный азотной кислотой

На рис. 3 приведены аналогичные зависимости порошкообразных образцов МУНТ со средним диаметром  $D$  20–22 нм, как исходных, так и подвергшихся окислению. Можно

наблюдать тенденцию к отклонению от логарифмической зависимости, характерных для образцов с меньшим диаметром

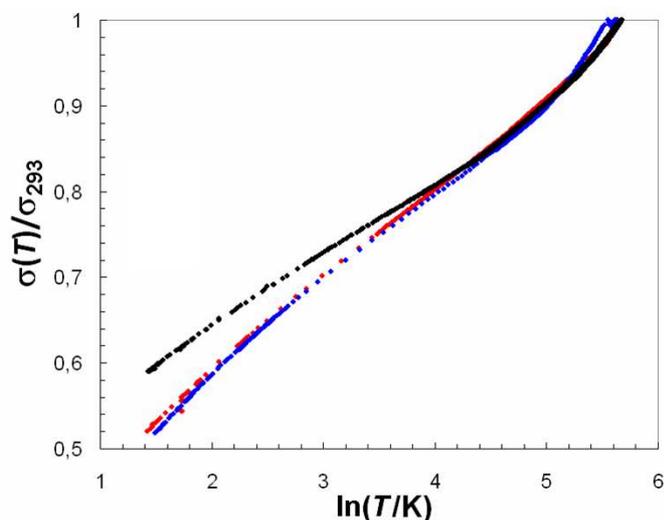


Рис. 3. Зависимости электропроводности образцов, нормированные на электропроводность при комнатной температуре ( $\sigma(T)/\sigma_{293}$ ) в зависимости от логарифма температуры ( $\ln(T/)$ ) порошкообразных образцов многослойных углеродных нанотрубок со средним диаметром D 20–22 нм: (●) — исходный образец; (●) — образец, обработанный смесью перекиси водорода и концентрированной серной кислоты в соотношении 1:1; (●) — образец, обработанный азотной кислотой

### 3. Температурные зависимости электропроводности композитных образцов, сравнение с данными для порошкообразных образцов

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности как порошкообразных исходных и окисленных образцов, так и композитов на их основе. Взаимодействие МУНТ с диэлектрической матрицей полиметилметакрилата в композите ведет к существенным изменениям (две нижние кривые на рис. 4). Зависимость, наблюдаемая для исходных порошкообразных МУНТ, сменяется зависимостью, близкой к типичной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для трехмерного случая (рис. 5). Причем использование исходных и окисленных МУНТ для композитов дает различающиеся результаты, что указывает на изменение взаимодействия между диэлектрической матрицей и поверхностными атомами МУНТ при их окислении.

### 4. Магнетопроводимость

Исследование электропроводности в магнитном поле (рис. 6 и 7) показало, что все образцы демонстрируют увеличение проводимости с увеличением магнитного поля. Такой эффект типичен для квантовых поправок к электропроводности, которые ведут к уменьшению проводимости образца, а магнитное поле подавляет эти поправки [3], что было ожидаемым для

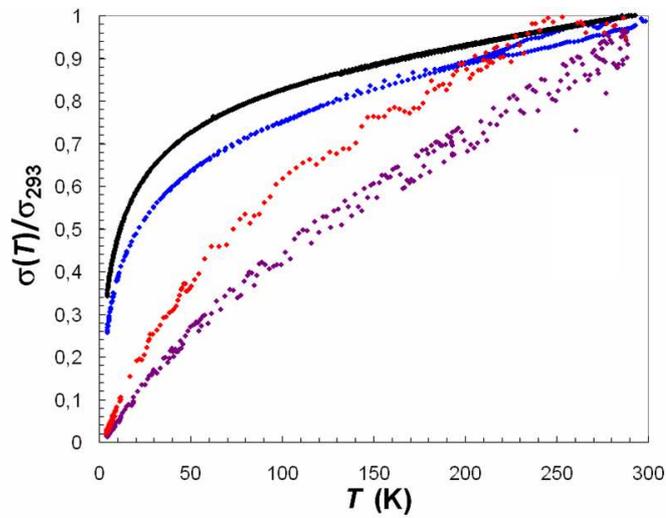


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности, нормированной на электропроводность при комнатной температуре ( $\sigma(T)/\sigma_{293}$ ) порошкообразных и композитных образцов на основе исходных нанотрубок и нанотрубок, подвергшихся окислению в растворе азотной кислоты в течение 18 ч; средний диаметр — D 9–13 нм: (●) — исходный порошкообразный образец; (●) — окисленный порошкообразный образец; (●) — исходный образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата; (●) — окисленный образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата

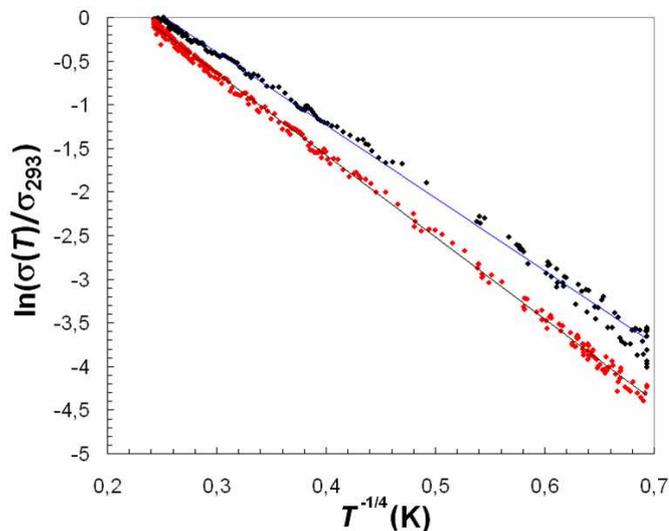


Рис. 5. Зависимости логарифма электропроводности, нормированной на электропроводность при комнатной температуре ( $\ln(\sigma(T)/\sigma_{293})$ ) в зависимости от температуры в степени  $-1/4$  для нанокомпозитов на основе МУНТ со средним диаметром D 9–13 нм: (●) — исходный образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата; (●) — окисленный образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата

порошкообразных образцов. То, что композитные образцы обладают положительной маг-

нетопроводимостью дает основание предполагать, что квантовые поправки к проводимости также играют роль в электронном транспорте в композитах на основе МУНТ.

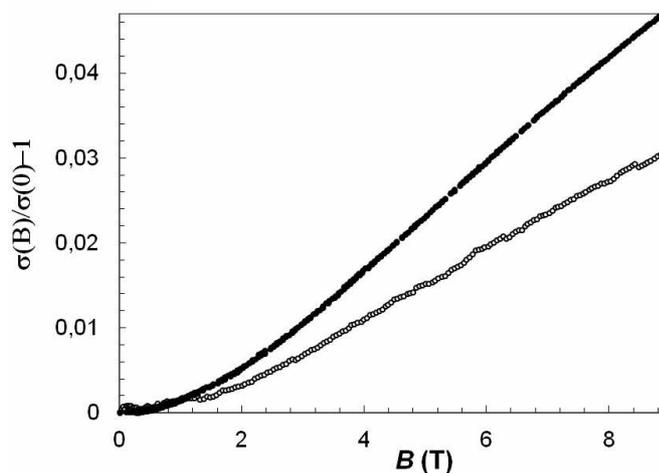


Рис. 6. Зависимости магнетопроводимости, нормированной на проводимость при нулевом поле ( $(\sigma(B)/\sigma(0))$ ) в зависимости от величины магнитного поля ( $B$ ) порошкообразных и композитных образцов на основе исходных нанотрубок средним диаметром  $D$  9–13 нм: (●) — исходный порошкообразный образец; (○) — образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата. Измерения проводились при температуре  $T=10$  К.

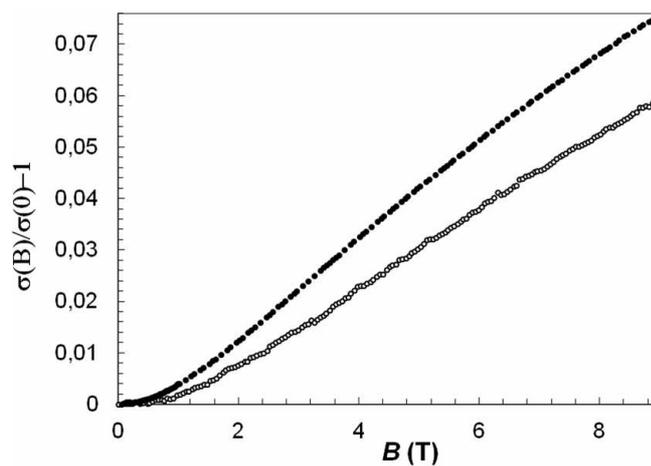


Рис. 7. Зависимости магнетопроводимости, нормированной на проводимость при нулевом поле ( $(\sigma(B)/\sigma(0))$ ) в зависимости от величины магнитного поля ( $B$ ) порошкообразных и композитных образцов на основе исходных нанотрубок средним диаметром  $D$  20–22 нм: (●) — исходный порошкообразный образец; (○) — образец, помещенный в матрицу полиметилметакрилата. Измерения проводились при температуре  $T=10$  К.

## Заклучение

Экспериментально установлено, что окисление поверхностных слоев многослойных углеродных нанотрубок в растворах кислот ведет к изменению температурных зависимостей электропроводности. Помещение МУНТ в диэлектрическую матрицу полиметилметакрилата ведет к температурной зависимости проводимости, близкой к типичной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для трехмерного случая. Причем использование для композитов исходных и окисленных МУНТ дает различающиеся результаты, что указывает на изменение взаимодействия между диэлектрической матрицей и поверхностными атомами МУНТ при их окислении. Однако неясным остается вопрос, как при столь различных характерах проводимости в порошкообразных и композитных образцах их поведение в магнитных полях может быть идентичным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00331-а), Министерства образования и науки (гранты РНП.2.1.1/410), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27-52 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" (госконтракты № П339, П898, 16.740.11.0016, 16.740.11.0146, 02.523.12.3020), МНТЦ проект № В-1708.).*

## Список литературы

- [1] B.Ashrafi, P.Hubert, S.Vengallatore Carbon nanotube-reinforced composites as structural materials for microactuators in microelectromechanical systems, *Nanotechnology*, **17**(2006), 4895.
- [2] B.L.Altshuler, A.G.Aronov, P.A.Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1288.
- [3] B.L.Altshuler, A.G.Aronov, A.I.Larkin, D.E.Khmelnitskii, *Sov. Phys. JETP*, **54**(1981), 411.

## Influence of the Dielectric Matrix on the Electrical Nanocomposites Based on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes

Ilya V. Totosov  
Anatoly I. Romanenko  
Olga B. Anikeeva  
Vladimir L. Kuznetsov  
Ilya N. Mazov  
Sergey I. Popkov  
Kirill A. Shaichutdinov

---

*In this paper we consider the effect of oxidative treatments on the properties of multiwalled carbon nanotubes (MWNT). The experimental temperature dependence of electrical conductivity (in the temperature range 4,2–293 K) and field dependence of magnetoresistance (in fields up to 9 Tl at 10 K) of the samples with MWCNT modified by oxidation of the surface layers, as well as the composites based on them. It was established that the oxidation of the surface layers of MWCNTs in acid solutions leads to a change in the temperature dependence of electrical conductivity. Introduction of MWCNTs in a dielectric matrix of polymethylmethacrylate (PMMA) leads to the dependence of the conductivity close to that typical for hopping conductivity with variable hopping length, three-dimensional case.*

*Keywords: conductivity, magnetoconductivity, multi-walled carbon nanotubes*