

*А. Г. Туполев, Н. Н. Рожкова*

## ВКЛАД НАНОРАЗМЕРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Введение

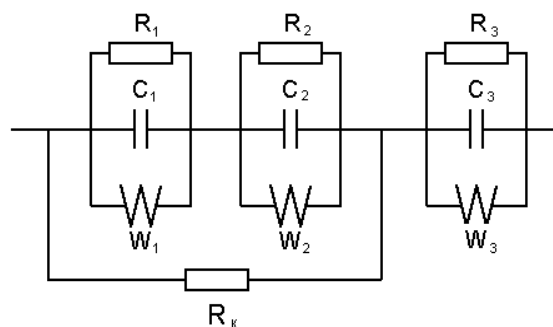
Электрофизические характеристики углеродных материалов определяются особенностями их структуры и поверхностных свойств (Соловов и др., 1990). Способность электропроводных материалов ослаблять интенсивность электромагнитного излучения была использована для получения экранирующих материалов на основе шунгитсодержащих композитов для защиты персонала и аппаратуры (Solovov et al., 1990).

Углерод шунгитовых пород содержит наноразмерные структурные элементы, подобные углеродным материалам нового поколения (фуллереноподобные частицы, нанотрубки, луковичные структуры и ультрадисперсные алмазы), которые отличаются высокоразвитой поверхностью и реакционной способностью (Rozhkova, 2002). Показана возможность активации наночастиц (их высвобождения) в шунгитовых породах при получении высоконаполненных композитов (Rozhkova, 2002). В связи с этим возникла необходимость проанализировать вклад в электрофизические свойства наноразмерных составляющих углерода, используя недавно полученные данные по структуре и свойствам поверхности шунгитового углерода (ШУ), основываясь на ранее предложенных моделях, описывающих электрофизические свойства углеродсодержащих материалов.

В качестве метода изучения свойств пористых углеродных материалов широко применяется исследование частотной зависимости их комплексного сопротивления (импеданса) – импедансная спектроскопия (Стрелко и др., 1987). Данная методика была применена при оценке способности ШУ и композиционных материалов на его основе к экранированию от электромагнитных излучений (Тарасевич, 1984).

Для описания электрофизических свойств увлажненных пористых углеродных материалов была предложена эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) с частотно независимыми параметрами: сопротивлением ( $R$ ), характеризующим протекание тока внутри частиц и в местах непосредственного контакта между ними, и емкостью ( $C$ ), которая описывает протекание переменного тока между частицами, не имеющими непосред-

ственного контакта. Эти параметры в отличие от проводимости и диэлектрической проницаемости постоянны на разных частотах. Их значения связаны со структурой материала (размером зерен, характером пористости), свойствами поверхности (степенью окисленности, наличием поверхностных групп), а также условиями эксперимента (поляризацией постоянным или переменным током). Для более точного описания протекающих процессов в ЭЭС был введен импеданс Варбурга ( $W$ ), вызываемый диффузионными процессами при прохождении тока в увлажненном материале (Соловов и др., 1990). Необходимость учета данного параметра вызвана наличием в порах электролита – диссоциированных ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , а также влиянием ионов примесей, содержащихся в природных материалах. Характер протекания тока в проводящих частицах (поток электронов) и в электролите между частицами (движение ионов) различен. Кроме того, следует учитывать диффузионные процессы, происходящие в местах соприкосновения исследуемого образца с электродами, подводящими ток. Поэтому полная ЭЭС содержит три ячейки, образованные упомянутыми элементами (рис. 1). Ячейка с индексами «1» характеризует условия опыта. Учет ее параметров необходим для корректного моделирования параметров ЭЭС материала.



**Рис. 1. Полная эквивалентная электрическая схема влажного пористого материала с проводящими включениями:**

$R_1, C_1, W_1$  – электроды, подводящие ток;  $R_2, C_2, W_2$  – электролит;  $R_3, C_3, W_3$  – электропроводные частицы (углерод);  $R_k$  – сопротивление непосредственных контактов между частицами

Использование предложенной ЭЭС в диапазоне частот до 100 МГц позволяет описывать электрические свойства шунгитовых и других влажных пористых материалов и моделировать их радиозранирующую способность в широком диапазоне частот (Solovov et al., 1990). Данные материалы, содержащие электропроводные частицы с размерами от десятков нанометров (характерный размер структурных элементов ШУ) до сотен микрон, а также электролит представляют собой довольно сложный по структуре конгломерат, занимающий по своим свойствам промежуточное положение между совершенными диэлектриками и проводниками. Усложнение характера распространения электромагнитного поля в пористых влажных материалах затрудняет изучение закономерностей происходящих в них явлений.

Целесообразно рассмотреть и другой, достаточно большой класс материалов, в которых процессы в приэлектродной области являются неотъемлемыми свойствами самих материалов. К ним относятся естественные и искусственные композиции, состоящие из пористой среды с проводящими включениями, в частности, шунгиты, в которых проводящим материалом являются наночастицы углерода.

В большинстве работ по изучению свойств композиционных материалов в переменных полях приводятся экспериментальные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости от частоты. При этом отмечается существенная частотная зависимость данных параметров (Чмутин и др., 1996). Использование предложенной модели ЭЭС позволяет описать поведение электрических параметров и экранирующей способности в близком соответствии с экспериментально получаемыми данными.

Существенное влияние на электрофизические свойства оказывает диффузия ионов, находящихся в порах материалов (Стрелко и др., 1987). Вода, связанная со структурными элементами ШУ, прежде всего микropорами, составляет 2–7 вес. % (Zaidenberg et al., 1996). Показано, что при взаимодействии с наночастицами углерода в пастах и гелях вода существенно изменяет характеристические свойства: понижается температура плавления (Korobov et al., 2007) и коэффициент диффузии воды (Рожков и др., 2005). Поэтому важным этапом исследований явилось определение вклада диффузии в частотные зависимости электрофизических свойств, кроме того, предстояло оценить вклад наноразмерной компоненты ШУ в параметры ЭЭС.

### Экспериментальная часть

Для исследования на низких частотах были выбраны следующие углеродные материалы: шунгиты I разновидности месторождений Загогино (удельная поверхность 200 м<sup>2</sup>/г), Нигозеро (450 м<sup>2</sup>/г), а также активированные угли АГ-3 (850 м<sup>2</sup>/г) и БАУ (700–800 м<sup>2</sup>/г), широко использующиеся в качестве адсорбентов и катализаторов вследствие большой удель-

ной поверхности и пористости (Пирский, 2005, Уголь-ГОСТ).

Изучение порошков этих материалов на частотах в диапазоне 10<sup>4</sup>–1 Гц проводилось в специальной электрохимической ячейке из стеклоглуглерода (рис. 2), как описано в работе В. К. Соловова и др. (1990). В качестве рабочего электролита был использован 0,1 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Циклирование потенциала (или тока) задавалось с помощью потенциостата П-5827М.

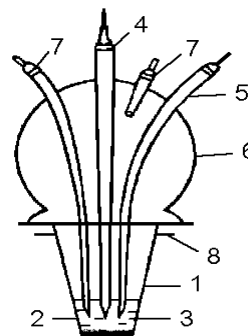


Рис. 2. Электрохимическая ячейка:

1 – СУ тигель; 2 – порошок исследуемого материала; 3 – электролит; 4 – электрод сравнения; 5 – вспомогательный электрод; 6 – стеклянный колпак; 7 – трубки подвода и отвода газа; 8 – токоподвод к тиглю

В качестве модели влажного пористого материала для измерений на высоких частотах использовались листы фильтровальной бумаги, пропитанные слабым раствором электролита (0,025% раствором CuSO<sub>4</sub>). Замеры электрических свойств такой системы производились в измерительной ячейке, представляющей собой плоский конденсатор с медными обкладками площадью 20 см<sup>2</sup>. При измерении в диапазоне частот 5 Гц – 30 МГц фиксировались модуль  $|Z|$  и фаза  $\phi$  комплексного импеданса ячейки для различного количества слоев фильтровальной бумаги.

Для моделирования свойств пористого материала с проводящими включениями был использован искусственный бетон с наполнителем из шунгита. Для экспериментального определения электрических параметров данного материала (модуля и фазы) использовался измеритель комплексных сопротивлений ВМ-560.

### Результаты

Анализ результатов измерений на низких частотах показал наличие активной (сопротивление) и реактивной (емкость) составляющих комплексной проводимости, о чем свидетельствует положение фазы импеданса между 0 и 90°. Модуль импеданса изменялся с частотой практически линейно для всех порошков с наклоном около 0,6 в логарифмических координатах, фаза уменьшалась от 60–70° до 40–50° для разных образцов. Зависимость логарифма модуля и фазы импеданса от логарифма частоты приводится на рис. 3.

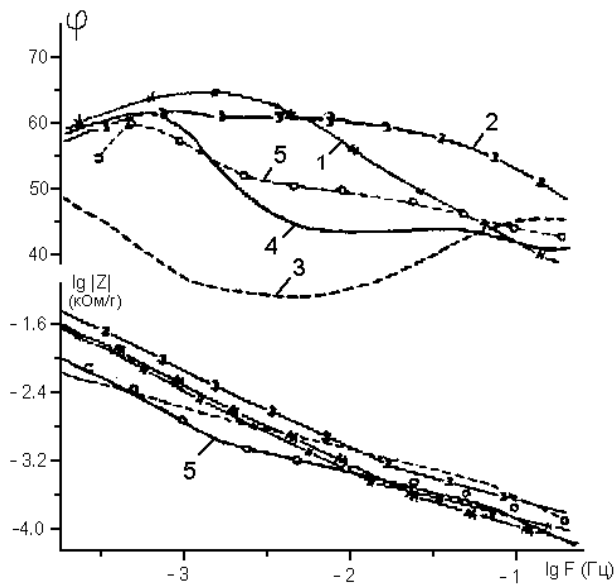


Рис. 3. Зависимость фазы и логарифма модуля импеданса от частоты в диапазоне частот  $10^{-4}$ – $10^1$  Гц:

1 – Нигозеро; 2 – Зажогоино; 3 – АГ-3; 4 – БАУ; 5 – расчет по ЭЭС

Наилучшее совпадение этих зависимостей с кривыми, построенными по предложенной модели, наблюдалось при использовании параметров ЭЭС, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Вычисленные параметры ЭЭС для исследованных углеродных материалов

Параметры	Исследуемые углеродные материалы			
	БАУ	АГ-3	Зажогоино	Нигозеро
$R_1, \text{Ом}$	10	15	22,4	80
$C_1, \text{Ф}$	170	200	45	35
$W_1, \text{Ом}\cdot\text{с}^{-1/2}$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	10
$R_2, \text{Ом}$	$\infty$	3	$\infty$	0,8
$C_2, \text{Ф}$	0	3,3	0	0
$W_2, \text{Ом}\cdot\text{с}^{-1/2}$	0,14	0,3	0,07	0,12

Различия в параметрах ячеек ЭЭС свидетельствуют о проявлении в исследуемых материалах двух различных процессов заряжения: быстрого, описываемого импедансом Варбурга (диффузионными процессами), и медленного, описываемого RC-цепочкой. Переход к медленному процессу для шунгитов начинается при более высоких частотах, чем для активных углей. По данным работы (Лазарева и др., 1986) время перехода ( $t_{\text{пер}}$ ) к медленному процессу зависит от пористой структуры изучаемого объекта, при этом большим значениям  $t_{\text{пер}}$  соответствует меньший эффективный диаметр пор.

Для определения вклада пор и электролита в значения параметров ЭЭС были обработаны результаты измерений электропроводности увлажненной фильтровальной бумаги с разной толщиной слоя. Обработка полученных данных производилась методом последовательных приближений параметров ЭЭС. При этом добивались наилучшего совпадения расчетных

кривых с экспериментом. Найденные значения параметров схемы приводятся в табл. 2. Результаты измерений и вычислений представлены на рис. 4.

Таблица 2

Вычисленные параметры ЭЭС для фильтровальной бумаги с разной толщиной слоя

Параметры	Количество слоев бумаги в образце			
	3	5	10	20
$R_1, \text{Ом}$	2250	2100	2750	2800
$C_1, \text{мкФ}$	14,4	20	15,8	14
$W_1, \text{кОм}\cdot\text{с}^{-1/2}$	2,9	3,3	5,2	5,0
$R_2, \text{Ом}$	51	112	246	395
$C_2, \text{пФ}$	900	650	295	175
$W_2, \text{кОм}\cdot\text{с}^{-1/2}$	140	295	645	1000

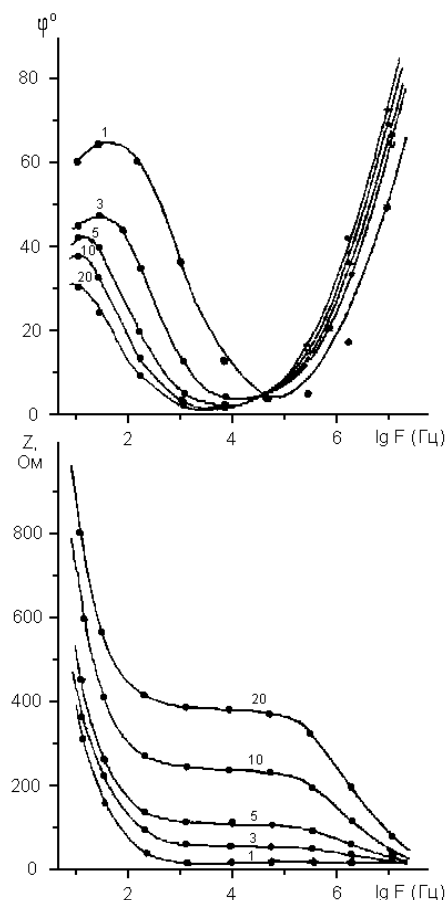


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости модуля и фазы комплексного импеданса от частоты в диапазоне 5 Гц – 100 МГц для влажных пористых материалов различной толщины. Числа означают количество слоев фильтровальной бумаги

При рассмотрении характера зависимости значений  $R$ ,  $C$  и  $W$  от толщины слоя можно заметить однозначное изменение параметров с индексом «2» при увеличении толщины и, следовательно, объема пор и количества электролита. При этом не отмечается строгой корреляции с толщиной параметров с индексом «1». Вероятнее всего, разброс связан с невозможностью точного воспроизведения приэлектрод-

ной зоны при подготовке образцов к замерам. Отсутствие проводящих включений позволяет исключить в этом эксперименте из рассмотрения ячейку с параметром «3».

Переходя к композиционным материалам с проводящими включениями и порами, содержащими электролит, приведем экспериментальные и расчетные зависимости модуля и фазы импеданса на высоких частотах при различной степени уплотнения этих образцов, что влияет на суммарное сопротивление непосредственных контактов между проводящими частицами. Результаты представлены на рис. 5.

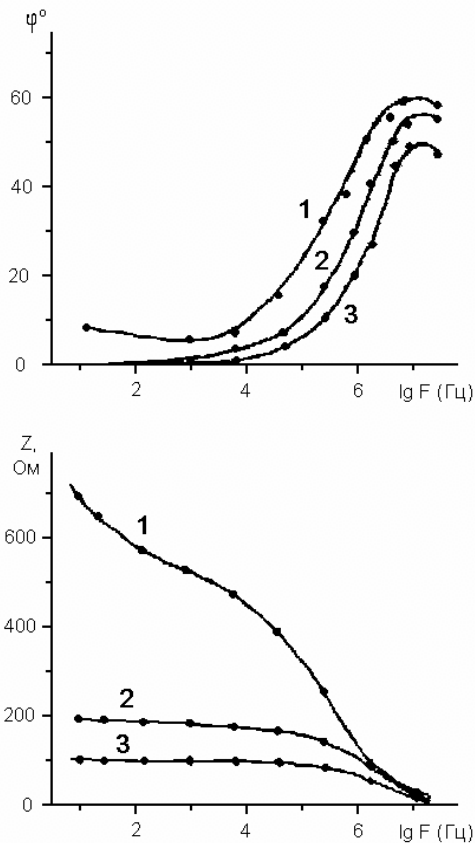


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости модуля и фазы комплексного импеданса от частоты в диапазоне 5 Гц – 100 МГц для влажных пористых материалов с проводящими включениями. Цифры от 1 до 3 показывают увеличение усилия уплотнения

Можно отметить, что предложенная модель позволяет адекватно описывать электрофизические свойства композиций на основе шунгита. Исходя из известных значений параметров ЭЭС, можно определять эффективные значения проводимости  $\sigma$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  композиций на разных частотах. Эти зависимости для шунгитонаполненной резины (концентрация шунгитового наполнителя 450 в.ч./100 в.ч.р.) представлены на рис. 6.

Применение описанной схемы дает значительно лучшее совпадение с экспериментом, чем другие модели, не учитывающие импеданс Варбурга, напри-

мер, модель Кавамото (Kavamoto, 1986). Точками отмечены экспериментальные данные.

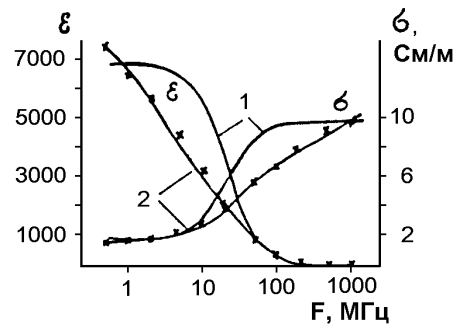


Рис. 6. Зависимость проводимости и диэлектрической проницаемости шунгитонаполненной резины от частоты: 1 – модель Кавамото; 2 – модель, описанная в настоящей статье

В связи с возможностью активации наноразмерных составляющих ШУ (в высоконаполненных резинах) их стабилизации через воду (рис. 7) и в других средах для использования в качестве наполнителя композиционных материалов (Рожкова и др., 2003; Rozhkova et al., 2007), необходимо оценить вклад наночастиц в параметры ЭЭС на различных частотах.

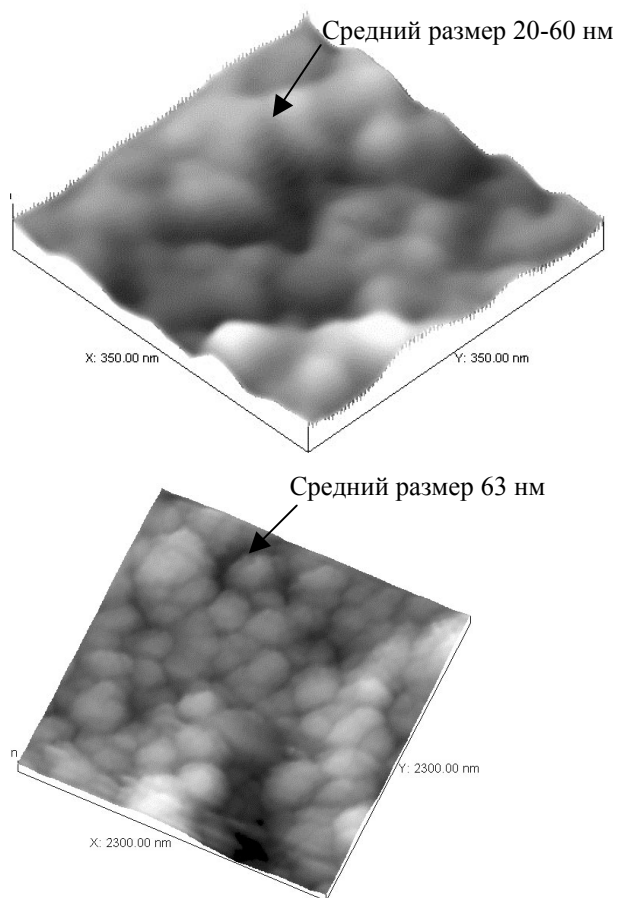
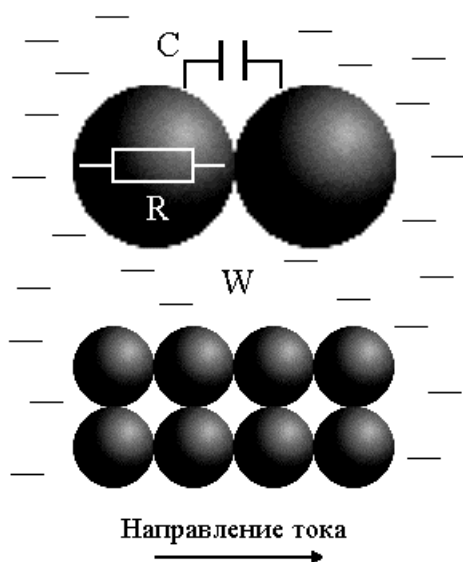


Рис. 7. АСМ скола высокоуглеродистого шунгита (Шуньга) и наночастиц ШУ, осажденных из устойчивой водной дисперсии

Была сделана попытка оценить, как будут вести себя параметры ЭЭС ( $R$ ,  $C$ ,  $W$ ) при уменьшении размера проводящих частиц. Если частицы раздроблены, например до половины их начального размера (см. схему на рис. 8), то общее сопротивление ( $R$ ) останется прежним или близким к прежнему, поскольку возможно изменение формы частиц в процессе диспергирования.



**Рис. 8.** Иллюстрация изменений параметров влажного электропроводящего материала при уменьшении размера частиц проводящей фазы

Электрическая емкость частиц ( $C$ ) зависит от заряда каждой частицы, который пропорционален массе и, следовательно, объему частицы. При измельчении объем уменьшается в 8 раз, также уменьшается и емкость. Учитывая наличие 4-х параллельных цепочек и в 2 раза большее количество частиц в каждой из них, общая эффективная емкость системы уменьшится в 4 раза. Можно показать, что при измельчении частиц не в 2, а в  $N$  раз, емкость будет уменьшаться пропорционально  $N^2$ .

Импеданс Варбурга ( $W$ ) характеризует распределенный заряд в диффузионном слое электролита между частицами и внутри пор (ур. 1). Исходя из того, что общий объем электролита не меняется при измельчении, можно предположить, что  $W$  тоже не ме-

няется. Однако структурирование воды в нанопорах и вблизи наночастиц (Рожков и др., 2005) существенно изменяет свойства диффузионного слоя (коэффициент диффузии  $D$ ) и, как следствие, импеданс Варбурга и свойства всей системы.

$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 C \sqrt{2D}}, \quad (1)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $n$  – валентность ионов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $C$  – объемная концентрация ионов,  $D$  – коэффициент диффузии. Изменить параметры  $D$  и  $n$  можно также вводя в электролит дополнительные ионы. Увеличение этих параметров приведет к уменьшению  $W$ .

Рассмотренные модельные представления подтверждаются на реальных системах – высоконаполненных резинах с шунгитовым наполнителем, в которых происходит высвобождение и структурирование наночастиц шунгитового углерода: сопротивление изменяется мало, в основном за счет активной составляющей импеданса Варбурга, но наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости с частотой (Rozhkova et al., 2002).

## Выводы

1. Предложенная ранее ЭЭС, описывающая электрофизические свойства пористых шунгитосодержащих материалов (углеродных материалов) в широком диапазоне частот, была применена для описания свойств композиционных материалов, содержащих наночастицы.
2. При замене традиционных углеродных наполнителей на наноразмерные (при условии их стабилизации) происходит уменьшение емкости композиционного материала.
3. Направленное изменение электрофизических свойств наночастиц углерода возможно прежде всего при изменении состава и свойств диффузионного слоя (импеданса Варбурга). Эти изменения особенно заметны на высоких частотах.
4. Свойства высоконаполненных резин, содержащих наночастицы углерода, высвобождающиеся на стадии получения материала, удовлетворительно могут быть описаны с помощью предложенной ЭЭС.

## ЛИТЕРАТУРА

Лазарева Л. П., Артемьянов А. П., Хабалов В. В., Глушченко В. Ю. Влияние пористой структуры углеродных материалов на их электрохимические свойства. Деп. в отд. НИИТЭХИМ. Черкассы, № 965 – ХП – 1986.

Пирский Ю. К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электрокатализаторов восстановления кислорода // Фундаментальні проблеми електрохімії: Вісник Харківського національного університету. 2005. № 648. Хімія. Вип.12 (35). С. 55–58.

Рожков С. П., Рожкова Н. Н., Волков В. И. Исследование особенностей гидратации фуллеренов и наноструктур шунгитового углерода методами магнитного резонанса // Материалы II Рос. совещ. «Органическая минералогия». Петрозаводск, 2005. С. 159–161.

Рожкова Н. Н., Кочнева И. В., Пятов И. С. и др. Многофункциональность шунгитового углерода в высоконаполненных резинах на основе нитрильного каучука // Геолого-технологические исследования промышленных

минералов Фенноскандии / Ред. В. И. Соколов. Петрозаводск, 2003. С. 89–92.

Соловов В. К., Зверев А. А., Туполев А. Г. и др. Моделирование электрических свойств влажных пористых гетерогенных сред // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 112–126.

Стрелко В. В., Картель Н. Т., Клименко Л. А., Каздотин К. А. Электрохимические свойства углеродных гемосорбентов // ЖПХ. 1987. Т. 60, № 6. С. 1257–1260.

Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М., 1984. С. 141.

Уголь активированный БАУ-А (ГОСТ 6217-74).

Чмутин И. А., Рывкина Н. Г., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекулярные соединения, А. 1996. Т. 38, № 2. С. 291–296.

Kavamoto H. Electrical properties of carbon plastic composites // Sony consumer electronic laboratories, Paramus, New Jersey, 1986. P. 135–162.

Korobov M. V., Avramenko N. V., Bogachev A. G. et al. Nanophase of Water in Nano-Diamond Gel // J. Phys. Chem. C. 2007. 111. P. 7330–7334.

Rozhkova N. N. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // E. Osawa (ed.). Perspectives of Fullerene Nanotechnology. Dordrecht, 2002. P. 237–251.

Rozhkova N. N. Activation of Fullerene-like Structures in Shungite Carbon // Program and Abstr. an International conference Carbon'02. Beijing, China. 2002. P. 81 (CD-extended abstract).

Rozhkova N. N., Chmutin I. A., Sokolov V. I. Conductive properties of high-filled shungite rubbers // Carbon'02. An International conference 15–19 September 2002. Beijing, China. Program and Short abstr. P. 183 (CD).

Rozhkova N. N., Griбанov A. V., Khodorkovskii M. A. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons // Diamond and related materials. 2007. 16. P. 2104–2108.

Solovov V. K., Tupolev A. G., Zaidenberg A. Z. et al. Int. Composites Conf. / Eds. I. N. Fridlyander, V. I. Kostikov. London, 1990. P. 1343–1347.

Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V. et al. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // Mol. Mat. 1996. Vol. 8. P. 107–110.