

06.1

Влияние содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики полимерных композитов

© А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, К.Е. Игонченкова

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия
E-mail: zuzin.am@rambler.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2023 г.

В окончательной редакции 5 мая 2023 г.

Принято к публикации 5 мая 2023 г.

Исследовано влияние концентрации (C) технического углерода на вольт-амперные характеристики композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. Установлено, что в полимерных композитах с малой ($C = 5\%$) и большой ($C \geq 25\%$) массовыми концентрациями проводимость практически не зависит от напряженности электрического поля. В композитах с концентрациями технического углерода, соответствующими области перколяции, обнаружено наличие двух ярко выраженных участков вольт-амперной характеристики. После достижения некоторого порогового поля наблюдалось резкое возрастание проводимости. Поведение вольт-амперных характеристик таких композитов в области высоких полей с хорошей точностью описывается выражением Фаулера–Нордгейма.

Ключевые слова: полимерные композиты, электропроводность, технический углерод, вольт-амперные характеристики.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.13.55731.19565

Углеродсодержащие полимерные композиты привлекают большое внимание исследователей и разработчиков новых материалов [1–4]. Известно [5], что механизм электропроводности таких материалов имеет сложный характер, зависящий от типа углеродного наполнителя, а также от состава и свойств полимерной матрицы. Поэтому теоретический расчет зависимости электропроводности таких композитов и соответствующих вольт-амперных характеристик от концентрации наполнителя оказывается трудной задачей [6,7].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания технического углерода (ТУ) на вольт-амперные характеристики (ВАХ) полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод С40 производства „OMCARB“, содержание которого варьировалось от 5 до 35% (массовых долей). Композиты были получены путем смешивания в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере EX30. Регистрация ВАХ проводилась при комнатной температуре. В образцах с концентрацией ТУ $C = 5, 10$ и 15%, обладающих высоким удельным сопротивлением ρ , регистрация ВАХ проводилась с помощью прибора Megger MIT1025. Для исключения нагрева образцов, обладающих невысоким ρ , применялось напряжение в форме прямоугольных импульсов с помощью высоковольтного электронного ключа. Зависимости $I(U)$ регистрировались как при плавном увеличении напряжения (прямая зависимость), так и при его уменьшении (обратная). Кроме того, производилось многократное (до четырех циклов) приложение электрического поля. По измеренным значениям U

и I рассчитывались зависимости плотности тока j от напряженности поля E .

На рис. 1, $a-d$ представлены зависимости $j(E)$ для композитов с содержанием ТУ 5–35%. Видно, что ВАХ претерпевают существенную трансформацию с увеличением содержания ТУ в составе композита. При малой концентрации ТУ ($C = 5\%$) прямая и обратная зависимости $j(E)$ во всем исследованном диапазоне E имеют линейный характер и практически совпадают между собой (рис. 1, a). При повторном приложении поля зависимость $j(E)$ совпадает с первоначальной. Плотность тока при этом имеет порядок $10^{-5} - 10^{-4}$ А/м². При увеличении концентрации ТУ до $C = 10\%$, что уже соответствует области перколяции [8], зависимость $j(E)$ приобретает существенно иной характер (рис. 1, b). Видно, что начиная с некоторого значения E зависимость $j(E)$ резко возрастает. Обратная зависимость $j(E)$ несколько отличается от прямой. При последующем приложении электрического поля происходит небольшое изменение зависимости $j(E)$, но затем, в третьем и четвертом циклах, наблюдается стабилизация ВАХ, прямые и обратные зависимости совпадают между собой. Плотность тока для таких образцов находится в диапазоне $10^{-3} - 10^{-2}$ А/м². Наиболее ярко выраженная трансформация зависимости $j(E)$ при увеличении и последующем уменьшении E наблюдается в образцах с $C = 15\%$ (рис. 1, c). Видно, что при первоначальном увеличении поля E происходит резкое возрастание плотности тока, затем достигается максимум, и после этого происходит заметное уменьшение j с последующим выходом на насыщение. Обратная зависимость $j(E)$ имеет совершенно иной вид и, как следствие, наблюдается гистерезис. При повторной регистрации $j(E)$ столь

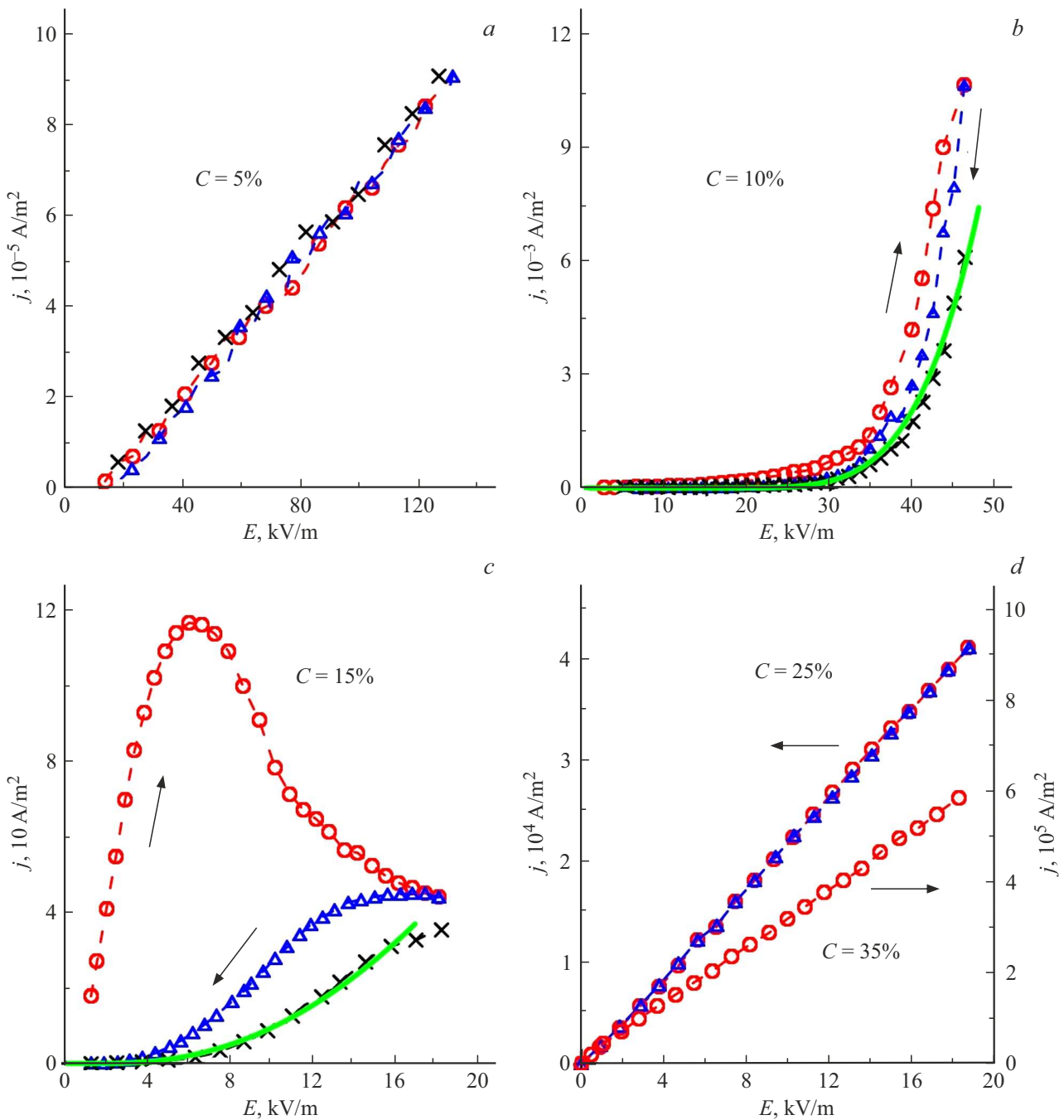


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $j(E)$ в композитах с различным содержанием ТУ. Кружки — прямые зависимости для первого цикла, треугольники — обратные зависимости для первого цикла, крестики — прямые зависимости для третьего цикла, сплошные линии — расчет.

сильного возрастания плотности тока и возникновения максимума не наблюдается, но прямая зависимость и в этом цикле также располагается несколько выше, чем обратная. В третьем цикле регистрации прямая и обратная зависимости $j(E)$ практически совпадают и при последующих циклах не изменяются, т. е. также происходит их стабилизация. Увеличение содержания ТУ до $C = 25$ и 35% приводило к резкому возрастанию проводимости и, как следствие, сильно изменяло характер

зависимости $j(E)$. Как видно из рис. 1, d , для композитов с $C = 25$ и 35% ВАХ являются линейными, плотность тока имеет порядок $\sim 10^4$ и 10^5 А/м² соответственно. Отметим, что описанное выше поведение зависимостей $j(E)$ для разных C воспроизводилось на нескольких партиях композитов, изготовленных в разное время.

Ярко выраженную трансформацию ВАХ, наблюдаемую при изменении содержания ТУ в составе полимерного композита, можно объяснить следующим. При

малых концентрациях хотя и присутствуют проводящие центры (частицы ТУ), но расстояния между ними сравнительно велики, и проводимость такого композита главным образом определяется проводимостью полимерной матрицы, которая имеет довольно сложную природу, связанную с электронным и ионным вкладами [1].

Ярко выраженная нелинейность ВАХ композитов с $C = 10\%$, а именно резкое возрастание проводимости с увеличением электрического поля, обусловлена тем, что при такой концентрации ТУ расстояние между частицами становится достаточным для того, чтобы при определенных значениях E в проводимость начал вносить заметный вклад механизм, обусловленной полевой (автоэлектронной) эмиссией. Как следует из модели Фаулера–Нордгейма [9], описывающей электропроводность, обусловленную полевой эмиссией, зависимость плотности тока j от E можно выразить как

$$j = A \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{E}\right), \quad (1)$$

где A и B — константы, а ϕ — работа выхода электрона. Отметим, что локальное электрическое поле E_L , действующее между частицами, может иметь гораздо большее значение по сравнению с приложенным $E = U/L$, где L — расстояние между электродами. E_L можно выразить как $E_L = \beta E$, где β — фактор усиления поля, зависящий как от морфологии поверхности частиц, так и от расстояния между ними, а следовательно, возрастающий с увеличением C .

Расчетные зависимости $j(E)$ представлены на рис. 1, *b, c* сплошными линиями. Видно, что экспериментальные зависимости $j(E)$, установившиеся после вторых циклов приложения поля, хорошо согласуются с расчетными при соответствующих значениях A и B . На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $j(E)$ в координатах Фаулера–Нордгейма ($\ln(j/E^2) = f(1/E)$). Видно, что для образцов с $C = 10\%$ зависимость состоит из двух прямолинейных участков: практически горизонтального в области меньших полей и наклонного в области больших. Горизонтальный участок соответствует квадратичной зависимости $j = kE^2$, наклонный — зависимости, с хорошей точностью описываемой выражением (1). Из рис. 1, *b, c* видно, что значение порогового поля E , с которого начинается экспоненциальное возрастание j для композита с $C = 15\%$, существенно меньше, чем для композита с $C = 10\%$: примерно 3.8 и 38 kV/m соответственно. При этом с увеличением C до 15% переход от одного участка к другому становится менее резким.

В модели полевой эмиссии Фаулера–Нордгейма анод находится вне области прикатодного потенциального барьера, имеющего треугольную форму, обусловленную действием электрического поля и „скругленную“ полем „зеркального“ изображения $U(z) = U_0 - eEz - e^2/4z$, где e — заряд электрона, z — расстояние от поверхности. Легко показать, что высота и ширина этого барьера

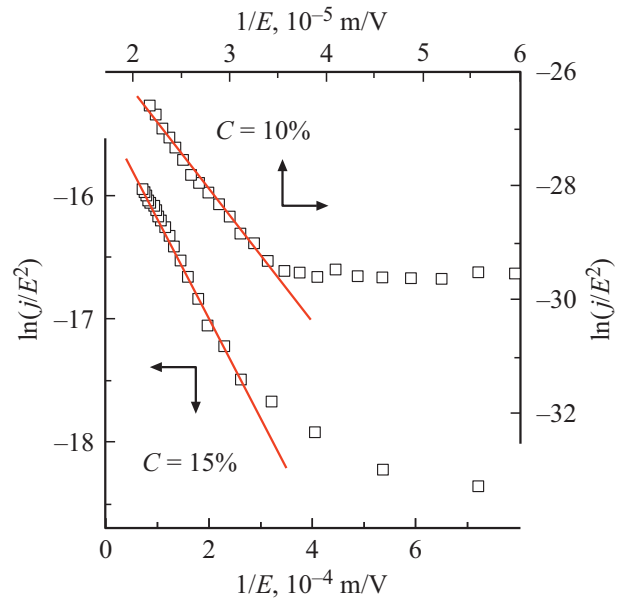


Рис. 2. Экспериментальные зависимости $j(E)$ в координатах Фаулера–Нордгейма для композитов с содержанием ТУ $C = 10$ и 15%.

уменьшаются с увеличением E . Поэтому можно предположить, что возникновение излома на зависимости $\ln(j/E^2) = f(1/E)$ (рис. 2) и переход к наклонному прямолинейному участку происходит при том значении поля E , при котором ширина потенциального барьера на уровне энергии Ферми становится равной расстоянию между частицами ТУ. При дальнейшем увеличении E соседняя частица оказывается уже вне области потенциального барьера, и зависимость $j(E)$ начинает соответствовать выражению Фаулера–Нордгейма для полевой эмиссии. При меньших полях зависимость $j(E)$ имеет иной характер. Уменьшение порогового поля с увеличением C можно объяснить возрастанием указанного выше фактора усиления поля β .

Особенности ВАХ для композита с $C = 15\%$, в частности наличие максимума на первоначальной кривой $j(E)$, связаны, по-видимому, с резкой активизацией вклада, обусловленного ионной проводимостью, из-за возрастания локальных полей. Источником ионов в полимерной матрице могут являться остатки молекул катализаторов полимеризации, продукты деструкции и диссоциации макромолекул полимера и др. При концентрации $C = 15\%$ величина полей становится достаточной для активизации ионного механизма проводимости, связанного с деформацией профилей ионных потенциальных ям. Для такой проводимости $j \sim E$ в широком диапазоне значений E [1]. Поэтому линейный характер начального участка прямой зависимости $j(E)$ соответствует предположению об ионном механизме проводимости. Достижение максимума и последующий спад зависимости $j(E)$ можно объяснить тем, что по мере прохождения электрического тока через композит

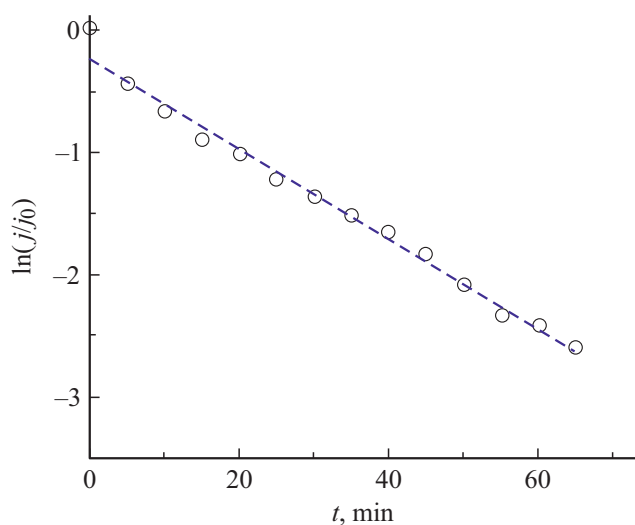


Рис. 3. Зависимость j от времени t для образца с содержанием ТУ $C = 15\%$.

происходит обеднение ионного состава, ассоциация и рекомбинация ионов разного знака. Это объясняет уменьшение гистерезиса зависимости $j(E)$ в последующих (после первого) циклах регистрации ВАХ и спад j на временной зависимости $j(t)$ (рис. 3) при фиксированном значении E , соответствующем максимуму $j(E)$. Отметим, что изменение полярности прикладываемого поля не влияло на характер зависимости $j(E)$.

При концентрациях $C = 25$ и 35% доминирующим вкладом в проводимость становится омический механизм, обусловленный проводящими цепочками непосредственно контактирующих частиц ТУ и их агломератов. Плотность тока для таких композитов на три-четыре порядка больше, чем для композита с $C = 15\%$. На этом фоне вклад ионного механизма, который обуславливал наличие максимума $j(E)$ в образце с $C = 15\%$, становится практически незаметным. Как результат, прямые и обратные ВАХ композитов с $C = 25\%$ являются линейными, совпадают между собой и не изменяются при многократном приложении электрического поля.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. В композитах с малой ($C = 5\%$) и большой ($C \geq 25\%$) концентрациями ТУ проводимость практически не зависит от напряженности приложенного электрического поля. Прямая и обратная ВАХ с хорошей точностью совпадают между собой.

2. На ВАХ композитов с концентрациями ТУ 10 и 15%, соответствующими области перколяции, обнаружено два четко выраженных участка. При достижении некоторых пороговых значений поля, которые уменьшаются с увеличением содержания ТУ, наблюдается резкое возрастание проводимости. Нелинейное поведение ВАХ таких композитов с хорошей точностью описывается выражением Фаулера–Нордгейма.

3. Наличие максимума на первоначальной ВАХ, ее гистерезисный характер и ярко выраженную трансформацию в композитах с содержанием ТУ $C = 15\%$ можно объяснить ионным вкладом в проводимость.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров* (Физматлит, М., 2008). [A.R. Blythe, D. Bloor, *Electrical properties of polymers* (CUP Publ., Cambridge, 2005)].
- [2] В.А. Марков, В.А. Гушин, А.В. Марков, *Пластические массы*, № 1-2, 44 (2019). <https://www.plastics-news.ru/jour/article/view/341/341>
- [3] Б.И. Заднепровский, И.Ю. Клюев, В.Е. Турков, *Письма в ЖТФ*, **42** (16), 87 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43587> [B.I. Zadneprovski, I.Yu. Klyuev, V.E. Turkov, *Tech. Phys. Lett.*, **42** (8), 872 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016080307].
- [4] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, *ЖТФ*, **92** (6), 829 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52512.335-21 [A.M. Zyuzin, A.A. Karpeev, N.V. Yanzen, *Tech. Phys.*, **67** (6), 702 (2022). DOI: 0.21883/TP.2022.06.54416.335-21].
- [5] L.X. He, S.C. Tjong, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11** (5), 3916 (2011). DOI: 10.1166/jnn.2011.3837
- [6] А.С. Степашкина, Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.Н. Алешин, *Письма в ЖТФ*, **41** (2), 7 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41432> [A.S. Stepashkina, E.S. Tsobkallo, O.A. Moskalyuk, A.N. Alechin, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (1), 57 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015010307].
- [7] Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, А.А. Книжник, *ЖТФ*, **86** (10), 64 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43673> [G.S. Bocharov, A.V. Eletsii, A.A. Knizhnik, *Tech. Phys.*, **61** (10), 1506 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216100078].
- [8] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, В.В. Наумкин, *Письма в ЖТФ*, **46** (24), 27 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50424.18486 [A.M. Zyuzin, A.A. Karpeev, N.V. Yantsen, V.V. Naumkin, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (12), 1235 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020120299].
- [9] А.В. Елецкий, *УФН*, **180** (9), 897 (2010). DOI: 10.3367/UFNr.0180.201009a.0897 [A.V. Eletsii, *Phys. Usp.*, **53** (9), 863 (2010). DOI: 10.3367/UFNe.0180.201009a.0897].