

05;06;09;12

Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне

© В.Е. Мурадян,¹ Е.А. Соколов,² С.Д. Бабенко,² А.П. Моравский³

¹ Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: muradyan@icp.ac.ru

² Филиал института энергетических проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: sokolov@binp.ac.ru

³ MER Corporation, 7960 South Kolb Road,
Tucson, Arizona 85706, USA
e-mail: moravsky@merc corp.com

(Поступило в Редакцию 5 ноября 2008 г. В окончательной редакции 22 июня 2009 г.)

Показано немонотонное (аномальное) поведение величины диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации наполнителя при исследовании диэлектрических свойств эпоксидного композита, модифицированного углеродными наноструктурами до 2 wt.% на частоте 2.73 GHz. Обсуждается возможная причина обнаруженного изменения диэлектрических характеристик.

Введение

Углеродные нанотрубки и нановолокна вызывают повышенное внимание исследователей в связи с перспективами их применения в различных областях техники, включая микроволновые устройства. Однако исследования микроволновых свойств этих наноструктур и композиционных материалов на их основе немногочисленны.

Микроволновые свойства композита описываются частотной зависимостью комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega)$, где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ — действительная и мнимая части, характеризующие диэлектрические поляризацию и потери в композите соответственно. В [1–6] приведены результаты исследований композитов с добавками в полимерное связующее наполнителей, содержащих одностенные (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) и многостенные (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) нанотрубки, в диапазоне значений частоты от 0.04 до 40 GHz. Содержание наполнителя в композите варьировалось в пределах от 4 до 23 wt.%, диапазон более низких концентраций практически не изучен, а содержание нанотрубок в наполнителе не превышало 70%. В результате не всегда ясен вклад собственно углеродных наноструктур в диэлектрические характеристики композита. В работах [1–6] отмечаются высокая чувствительность диэлектрической проницаемости композита к содержанию в нем нанотрубок и ее быстрый рост при концентрациях больше 3 wt.% (порог перколяции). При этом при концентрации 5 wt.% проводимость на постоянном токе возрастает на четыре порядка, а на частоте 500 MHz ε' и ε'' возрастают в 5 и 80 раз соответственно [1].

В предыдущих работах также показано, что уже при малых концентрациях нанотрубок (меньше 5 wt.%) композит проявляет заметные радиопоглощающие свойства, тогда как широко известные наполнители типа сажи при

этих концентрациях еще не вносят вклада в диэлектрические характеристики композита. В [1] показано, что в композите, содержащем 23 wt.% SWCNT, значение ε' возрастает в 35 и 6 раз по сравнению с композитом, содержащим эквивалентное количество сажи на частоте 0.5 и 5.5 GHz соответственно, а ε'' — в 1000 и 200 раз на тех же частотах. Авторы делают вывод о перспективности применения композита с нанотрубками в качестве легкого поглотителя электромагнитных волн.

На диэлектрическую проницаемость влияют как содержание нанотрубок в композите, так и дефекты решетки и хиральность нанотрубок, а также остатки каталитических металлов. Чем выше содержание нанотрубок в наполнителе, тем более отчетливо проявляется собственно их вклад в электрофизические свойства композита. Известно также, что введение в композит на основе эпоксидной смолы небольших добавок SWCNT (1–2%) может улучшить его теплофизические и прочностные характеристики в 2–3 раза [7].

В работе [8] отмечен интересный факт. При исследовании композита на основе эпоксидной смолы с наполнителем, содержащем SWCNT, наблюдалось аномальное поведение диэлектрической проницаемости. Объяснения этому факту не было дано.

Аналогичная аномалия наблюдалась позднее в работе [9] для смеси парафин–Fe₂O₃, которую авторы объяснили нарушением условий накопления зарядов на частицах оксида железа из-за увеличения проводимости композита. В работе [10] эти же авторы для более точного описания реальных гетерогенных систем ввели понятие „интервал перколяции“, в которой система ведет себя нестабильно.

Настоящая работа является продолжением начатых исследований диэлектрических свойств композитов, содержащих углеродные наноструктуры, в микроволновом диапазоне [11]. В данной работе приведены экспери-

ментальные результаты по измерению диэлектрических характеристик полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с добавкой наполнителя в количестве до 2 wt.% (в области, близкой к порогу перколяции, где активно используются малые добавки для изготовления высокопрочных полимеров) при концентрации наноструктур в наполнителе выше 80 wt.% на частоте 2.73 GHz.

Методика

В качестве наполнителя использовались углеродные наноматериалы (MER Corporation USA), полученные каталитическим пиролизом углеводородов без дополнительного обогащения и содержащие многостенные нанотрубки марок MRCMW, 9CL7T, VGCF162, HOR2AF, СТ1Н, СТ2Н, характеристики которых приведены ниже [12].

Нанотрубки MRCMW получены методом каталитического разложения (CVD) ксилола на наночастицах железа, непрерывно генерируемых при терморазложении паров ферроцена. Они представляют собой ориентированные по вертикали к поверхности массивы нанотрубок высотой $\sim 80 \mu\text{m}$, собранные со стенок реактора. По данным сканирующей электронной микроскопии (SEM) и результатам термогравиметрического анализа, материал содержит 92% нанотрубок от всей массы продукта и 5 wt.% железа. Диаметр нанотрубок равен $35 \pm 15 \text{ nm}$, длина $70 \pm 40 \mu\text{m}$, соответственно отношение длины к диаметру (аспектное отношение) составляет около 2000.

Нанотрубки 9CL7T получены с помощью катализатора с кластерами железа, нанесенными на порошок оксида алюминия микронного диаметра, и собраны в изогнутые пучки со средним диаметром пучка около $1.8 \mu\text{m}$. Пучок содержит около 10 тысяч MWCNT. Внешний диаметр нанотрубок $12 \pm 3 \text{ nm}$, средняя длина $40 \pm 10 \mu\text{m}$. Аспектное отношение 3300. Содержание MWCNT в материале 86 wt.%, железа — 0.23 wt.%, оксида алюминия — 8.7 wt.%.

HOR2AF — толстые, относительно прямые, не изогнутые трубки, собранные в рыхлые пучки, полученные аналогично MRCMW. Средний диаметр нанотрубок $80 \pm 30 \text{ nm}$, длина $90 \pm 30 \mu\text{m}$. Аспектное отношение — 1100. Содержание MWCNT в материале 80 wt.%, железа — 4.6 wt.%.

СТ1Н — индивидуальные изогнутые многостенные нанотрубки, не собранные в пучки, полученные на аналогичном катализаторе, что и в случае 9CL7T. Их объем в материале составляет 82 wt.%, средний диаметр $18 \pm 3 \text{ nm}$, аспектное отношение 170. Материал содержит 1.8 wt.% железа и 2.6 wt.% оксида алюминия.

СТ2Н аналогичны СТ1Н, но имеют несколько больший диаметр ($22 \pm 3 \text{ nm}$), аспектное отношение 140. Материал содержит 2.1 wt.% железа и 2.6 wt.% оксида алюминия, MWCNT — 80 wt.%.

VGCF162 представляют собой выращенные на железном катализаторе в газовой фазе углеродные на-

новолокна со структурой вложенных конусов и большой внутренней полостью. Волокна толстые и тонкостенные, внешний диаметр $162 \pm 95 \text{ nm}$, внутренний — $110 \pm 70 \text{ nm}$, длина $10 \pm 8 \mu\text{m}$. Аспектное отношение 65. Материал содержит 85 wt.% нановолокон и 2.5 wt.% железа.

Морфологические особенности использованных в работе исходных материалов, содержащих многостенные

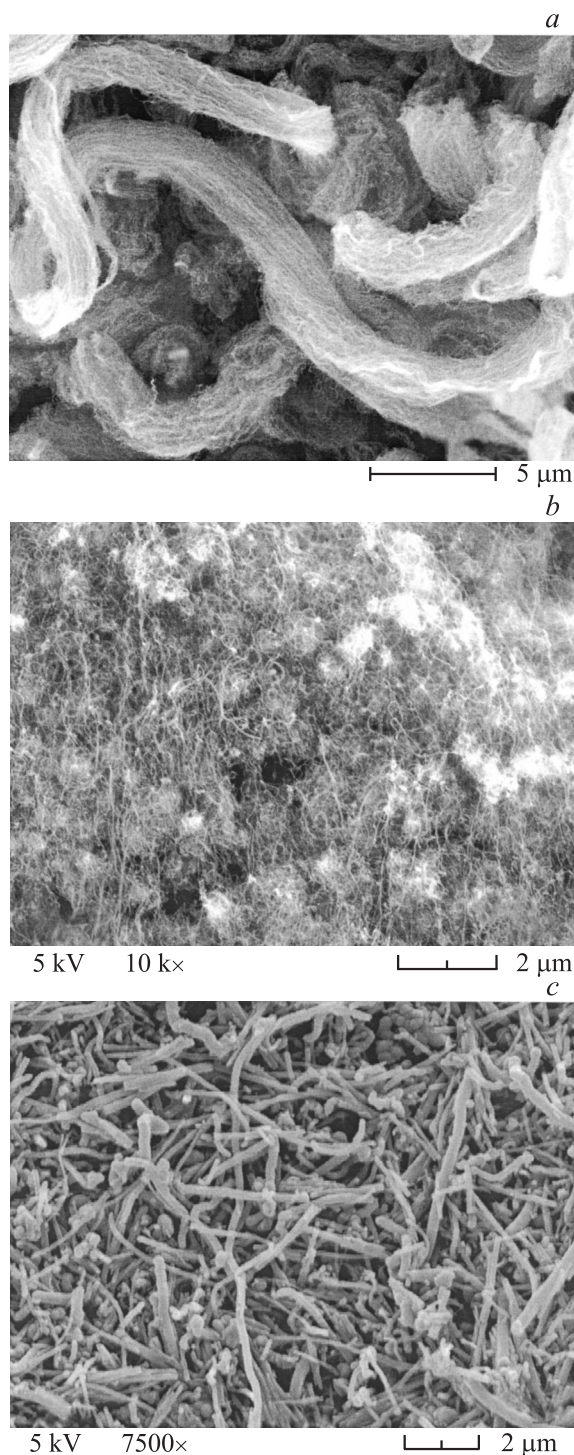


Рис. 1. SEM-изображения образцов: *a* — 9CL7T; *b* — СТ1Н; *c* — VGCF162.

нанотрубки, видны на SEM микроснимках, представленных на рис. 1. SWCNT получали электродуговым методом с применением 4Ni–Y катализатора с последующим обогащением по методике [13].

Для удаления хемосорбированных примесей и аморфного углерода образцы СТ1Н и СТ2Н нагревали в муфельной печи при 450°C на воздухе. Композиты для измерений приготавливали следующим образом. В навеску смолы ЭД-20 добавляли необходимое количество наполнителя и полученную смесь нагревали до 100°C для уменьшения ее вязкости. Для равномерного диспергирования наполнителя смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 min (частота 22 kHz, мощность 400 W) с последующим прибавлением отвердителя ПЭПА (массовое отношение ЭД-20:ПЭПА = 6:1). Отверждение композита проводили во фторопластовом шаблоне, поэтапно выдерживая при температуре 50, 100 и 150°C по 2 h. Для исключения неполного отверждения композиты дополнительно выдерживали при комнатной температуре еще 24 h. Из-за увеличения вязкости и трудностей с ультразвуковой обработкой смеси композиты с нанотрубками СТ1Н, СТ2Н и HOR2AF были приготовлены до концентрации 1.4–1.6 wt.%. Диэлектрические свойства образцов измеряли на частоте 2.73 GHz на установке, включающей панорамный измеритель КСВ(Н) типа P2-53, по резонансной методике [14].

Образцы эпоксиаминных композитов имели прямоугольное сечение от 0.2 × 0.5 до 2 × 4 mm (в зависимости от содержания наполнителя) и по длине превышали высоту резонатора. Измерения проводили для нескольких образцов (до 6) разного объема и полученные значения усреднялись. Погрешность измерений составляла 5 и 10% для ϵ' и ϵ'' соответственно. Результаты измерений ϵ' и ϵ'' композитов приведены на рис. 2.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлен график зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации наполнителя, содержащего SWCNT в эпоксиаминном композите, ранее показанный в работе [8]. SWCNT, полученные электродуговым методом, составляли ~ 75% от массы наполнителя. Обращает на себя внимание немонотонное (аномальное) поведение диэлектрической проницаемости в области концентраций наполнителя 0.6–0.9 wt.%. Двукратное падение значения ϵ' („провал“) и более чем трехкратное снижение величины ϵ'' при концентрации наполнителя ~ 0.73 wt.% характеризует эту аномалию.

Добавка наполнителя, содержащего ~ 60 wt.% SWCNT, полученного в аналогичных условиях, в композит также приводит к снижению величины ϵ' примерно в 1.4 раза и ϵ'' — в 4 раза в той же области концентраций наполнителя, что и в работе [8].

В случае с наполнителем, содержащим MWCNT, также наблюдается немонотонное поведение диэлектрической проницаемости композитов в зависимости от концентрации наполнителя, причем отклонение „провалов“

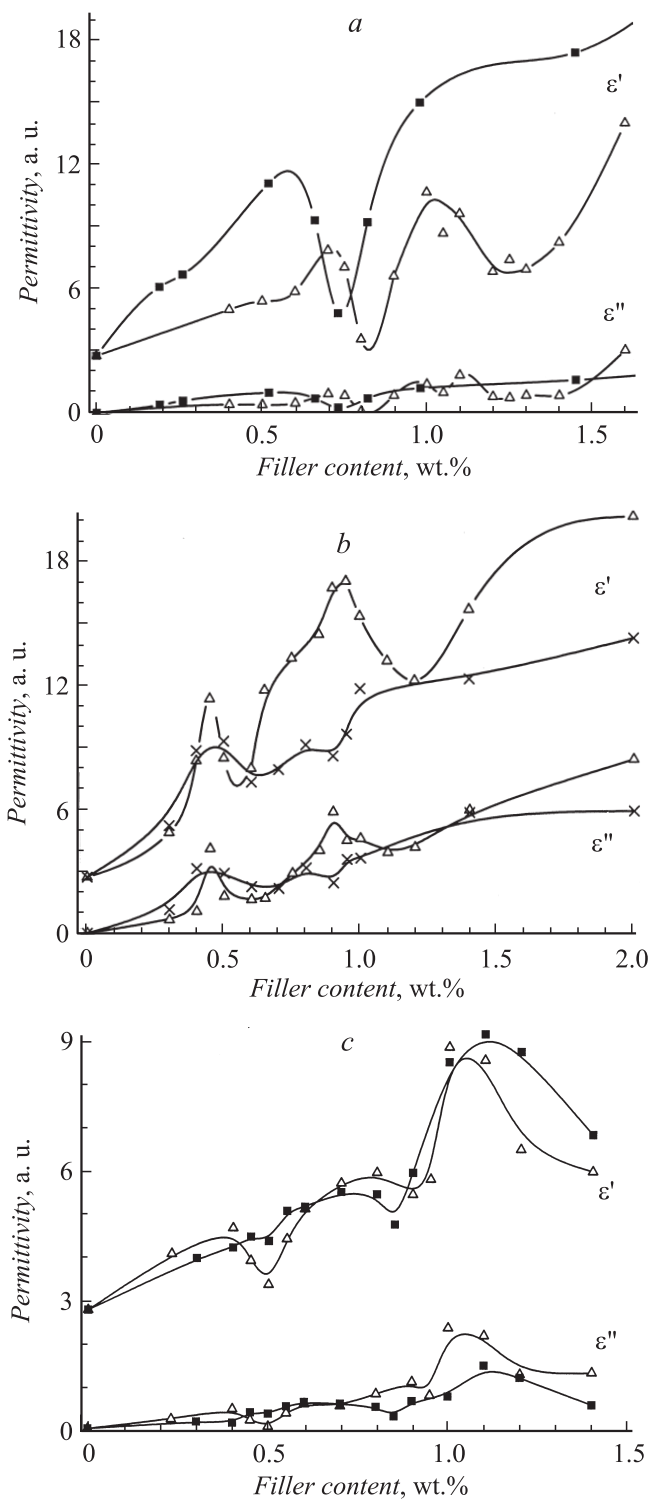


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости эпоксиаминных композитов от содержания нанотрубок: *a* — SWCNT (●) и HOR2AF (△); *b* — MRCMW (△) и 9CL7T (×); *c* — СТ1Н (△) и СТ2Н (■)

ϵ' по величине для композитов с разными наполнителями изменяется довольно широко: от 1.3 (для 9CL7T) до 2.4 раз (для HOR2AF) и ϵ'' — от 1.6 (для 9CL7T) до 8 раз (для HOR2AF).

Из рис. 2 следует, что особенности поведения диэлектрической проницаемости композита с наполнителем, содержащем MRCMW, 9CL7T, СТ1Н и СТ2Н, располагаются по разные стороны от „провала“ ϵ в случае композита, содержащего SWCNT, в области концентраций наполнителя 0.44–0.6 и 0.8–1.2 wt.%. В то же время в композите с наполнителем, содержащим HOR2AF (рис. 2, а), обе особенности ϵ располагаются по одну сторону от „провала“ SWCNT — в сторону более высоких концентраций от 0.7 до 1 и от 1 до 1.5 wt.%.

Образцы композита с VGCF162 ведут себя аналогично композитам с фуллеренсодержащей сажой [8] при изменении ϵ' от 3 до 4.5 и ϵ'' от 0.1 до 0.2 в области концентраций наполнителя 0.3–2 wt.%. По-видимому, это связано с низкой прочностью данных волокон, которые разрушаются при ультразвуковой обработке в эпоксидной смоле.

На рис. 2 видно общее увеличение значения ϵ' в ряду СТ1Н ~ СТ2Н < HOR2AF < 9CL7T < MRCMW. Найденные усредненные значения тангенса угла наклона по минимуму квадратического отклонения составляют 3.65–4.11, 4.91, 7.06, 10.75 соответственно. Этот ряд не коррелирует ни с аспектным отношением, ни с диаметрами нанотрубок, но довольно хорошо коррелирует с суммарным содержанием нанотрубок и железа в наполнителе.

При некоторых концентрациях наполнителя значения ϵ'' не всегда адекватно отражали ход ϵ' , что, вероятно, вызвано контактными явлениями [15], в большей степени влияющими на потери в композите, чем на поляризацию.

Нарушения монотонности поведения диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации наполнителя наблюдались в работе [2], но не были отмечены авторами. Если перестроить приведенные в [2] графики зависимости ϵ' и ϵ'' от концентрации наполнителя, то в области концентраций 6.25–7.5 vol.% на частоте 12 GHz можно видеть падение ϵ' примерно на 20% при неизменном ϵ'' , сопровождаемое изменением коэффициента передачи микроволновой мощности. В качестве наполнителя, как и в нашей работе, использовали MWCNT с диаметром 20–40 nm и длиной 5–15 μm (аспектное отношение 330), полученные каталитическим разложением метана. К сожалению, не приведены данные по промежуточному содержанию наполнителя, что могло бы выявить более четкий „провал“ в величине диэлектрической проницаемости.

Причины появления обнаруженных аномалий пока не установлены. Однако можно высказать следующее предположение. В системе диэлектрик–проводник поведение диэлектрической проницаемости в значительной степени определяется максвелл-вагнеровской поляризацией [16] и поверхностной энергией диэлектрика и проводника [17], проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции [10].

При малых концентрациях наполнителя (меньше 0.4–0.5 wt.%) в композите формируется сетчатая струк-

тура нанотрубок [3] и ϵ' растет за счет максвелл-вагнеровской поляризации. Однако с ростом концентрации и из-за большой разницы в поверхностной энергии эпоксидной смолы и нанотрубок структура композита становится неустойчивой и нанотрубки образуют агломераты [17,18], поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их нанотрубок. В результате максвелл-вагнеровская поляризация уменьшается. Кроме того, изменение формы наноструктур в полимере от вытянутой к глобулярной сдвигает порог перколяции в сторону больших концентраций и приводит к уменьшению ϵ' . В результате действия этих механизмов величина ϵ' снижается.

Дальнейший рост ϵ' с увеличением концентрации наполнителя в композите объясняется увеличением количества агломератов и пучков нанотрубок, что уменьшает диэлектрическую прослойку между проводящими структурами и приводит к росту электрической емкости. За счет случайного разброса размеров и форм агломератов и нанотрубок „провал“ величины ϵ получается размытым.

Появление разного количества аномальных особенностей в поведении ϵ эпоксидного композита с MWCNT можно объяснить тем, что ультразвуковая обработка приводит к дроблению части нанотрубок и возникает широкий набор нанотрубок, отличающихся длиной и соответственно аспектным отношением. Можно предположить, что при меньших концентрациях образуются агломераты из волокон с большим аспектным отношением, а при больших концентрациях — как с большим, так и с малым. На это указывают результаты, представленные на рис. 2. Видно, что у образцов с нанотрубками, имеющими малое аспектное отношение (СТ1Н и СТ2Н), амплитуды аномального поведения ϵ' и ϵ'' меньше, чем у остальных.

С другой стороны, малая амплитуда для СТ1Н и СТ2Н может быть связана с наличием некоторого количества кислородсодержащих групп, которые появились на поверхности нанотрубок в результате термической обработки. Без термической обработки этих материалов их диспергирование в эпоксидной смоле было существенно затруднено.

Можно предложить и другое объяснение. В наполнителе есть нанотрубки как с металлической проводимостью, так и с полупроводниковой, и соответственно — с разной поверхностной энергией. Это приводит к появлению нескольких аномальных особенностей в поведении диэлектрической проницаемости в интервале перколяции в зависимости от концентрации наполнителя. Отметим, что для эпоксидных композитов с MWCNT наблюдаемые аномалии ϵ' и ϵ'' становятся практически незаметными при концентрации нанотрубок в наполнителе меньше 60 wt.%.

По сравнению с фуллеренсодержащей сажой ($\epsilon' = 2.8$ и $\epsilon'' = 0.08–0.14$) [8] нанотрубки MRCMW, 9CL7T и СТ1Н уже при 0.2 wt.% наполнителя в композите показывают заметный рост диэлектрической проницаемости.

При 2 wt.% наполнителя ϵ' и ϵ'' увеличиваются: для MRCMW — примерно в 7 и 50 раз, а для 9CL7T — почти в 5 и 20 раз соответственно. Композиты с наполнителями СТ1Н и СТ2Н при концентрации 2 wt.% получить не удалось из-за высокой вязкости смеси, препятствующей качественному диспергированию нанотрубок при ультразвуковой обработке. Однако и в этом случае композиты с наполнителем СТ1Н и СТ2Н уже при концентрации ~ 1 wt.% дают значения ϵ' и ϵ'' примерно в 3 и 15 раз соответственно больше, чем у сажи, т. е. подтверждается вывод, сделанный в работе [1], о возможности применения нанотрубок в качестве поглотителей электромагнитного излучения.

Выводы

Обнаружено, что в области концентраций нанотрубок 0.4–2 wt.% в эпоксиаминном композите действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ведут себя немонотонно и могут уменьшаться в несколько раз, если наполнитель содержит нанотрубки. Такое поведение диэлектрической проницаемости, возможно, связано с перестройкой структуры пучков нанотрубок в композите.

При практическом использовании углеродных наноструктур в качестве добавок в композит с целью улучшения его теплофизических, радиофизических и прочностных характеристик необходимо учитывать как возможность его структурной перестройки при изменении концентрации добавок, так и возможность модификации самих наноструктур в процессах изготовления композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-33089 и 09-03-01069).

Список литературы

- [1] *Grimes C.A., Mungle C., Louzoudis D.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 319. N 5–6. P. 460–464.
- [2] *Xiang Ch., Pan Y., Liu X.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. N 12. P. 123 103-1–123 103-3.
- [3] *Saib A., Bednarz L., Daussin R.* et al. // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2006. Vol. 54. N 6. P. 2745–2754.
- [4] *Wu J., Kong L.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. N 24. P. 4956–4958.
- [5] *Watts P.C.P., Ponnampalam D.R., Hsu W.K.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 378. N 5–6. P. 609–614.
- [6] *Grimes C.A., Dickey E.C., Mungle C.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. N 8. P. 4134–4137.
- [7] *Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. N 15. P. 2767–2769.
- [8] *Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Черепанов В.В.* и др. // Междунар. конф; „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“. М.: МГУ. 2004. С. 211.
- [9] *Соцков В.А., Борисов В.А.* // VI Междунар. науч. конф. „Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии“. Кисловодск: СевКавГТУ, 2006. С. 94.
- [10] *Соцков В.А., Борисов В.А.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 103–108.
- [11] *Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Захаров Д.Н.* и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 860–862.
- [12] (<http://www.mercorp.com>).
- [13] *Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Yu.M.* et al. // Carbon. 2003. Vol. 41. N 7. P. 1357–1364.
- [14] *Бранд А.А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963. 403 с.
- [15] *Соцков В.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–110.
- [16] *Хиппель А.Р.* Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960. 351 с. (Hippel A.R. Dielectrics and Waves. N.Y. 1954).
- [17] *Mdarhri A., Carmona F., Brosseau C.* et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. N 5. P. 054 303-1–054 303-9.
- [18] *Li J., Ma P. Ch., Chow S.* et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 3207–3215.