



УДК 661.728.8:541.183.6

И.А.БАШМАКОВ, И.Б.БУТЫЛИНА, В.А.ДОРОСИНЕЦ, Ф.Н.КАПУЦКИЙ, Т.Ф.ТИХОНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

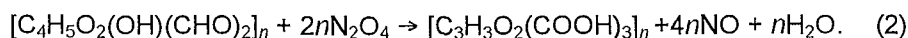
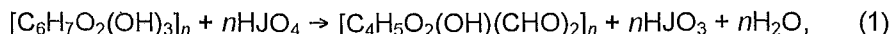
Carbon fibers doped with nanometer-sized silver particles were prepared by thermal treatment in vacuum of polymer precursors. The method of ion sorbing had preference for the fabrication of chemical modified cellulose filaments doped with silver. The conductivity of the sample depended on the silver concentration and temperature was investigated. It showed that variations of the metal doping method and of metal concentration results in changing of the structure of carbon matrix and of the conductivity of these samples.

Интенсивное исследование углеродных материалов обусловлено, в частности, возможностью создания на их основе электронных переключателей [1], холодных катодов для эмиссии электронов [2], сетей графитоподобных гранул размером от нескольких единиц до десятков нанометров [3]. Введение металлов в углеродные структуры широко используется для модификации электрофизических свойств углерода [4].

Получение металлсодержащих углеродных волокон на базе окисленной целлюлозы – монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) – впервые проведено И.Н.Ермоленко с сотр. [4,5]. Из опубликованных данных следует, что металлы преимущественно переменной валентности, образующиеся в углеродной матрице при пиролизе соответствующих солей МКЦ, понижают температуру формирования упорядоченной структуры углерода и увеличивают проводимость углеродной матрицы. Однако к настоящему времени отсутствует полное понимание механизма проводимости в металлсодержащих углеродных материалах. Недостаточны и весьма ограничены сведения о влиянии содержания металла, размерности его частиц и их распределения в углеродной матрице на проводимость углеродных волокон. Поэтому исследования в этом направлении продолжают оставаться актуальными.

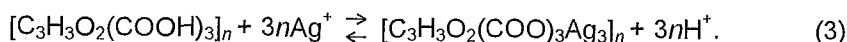
Целью данной работы являлось получение углеродных волокон с наноразмерными включениями частиц серебра термоконверсией карбоксилсодержащих целлюлозных предшественников, допированных серебром, и исследование их электропроводности.

В качестве карбоксилированной целлюлозы была использована трикарбоксилцеллюлоза (ТКЦ). Ее получение проводили на основе крученых хлопчатобумажных нитей путем введения в их состав карбоксильных групп [6] в соответствии с уравнениями (1) и (2):



Синтезированная, согласно уравнению (2), ТКЦ содержала 13,7 мас.% COOH-групп (определение карбоксильных групп проводилось кальций-ацетатным методом [7]), что соответствует 20,2% от теоретически возможного их содержания в полностью окисленной по этой схеме целлюлозе. Такого количества карбоксильных групп достаточно для введения в фазу ТКЦ до 3,0 ммоль/г катионов металлов при статистически равномерном распределении

их в объеме волокна. Введение катионов серебра в фазу ТКЦ проводилось из водных растворов азотнокислого серебра различной концентрации при модуле 1:50 и температуре $20 \pm 0,2$ °С методом ионообменной сорбции. Концентрация растворов азотнокислого серебра изменялась в пределах 0,025–0,25 М, что позволяло получать ряд серебряных солей ТКЦ, в которых содержание серебра составляло 0,15–1,5 ммоль/г. Максимальная степень замещения протонов карбоксильных групп ТКЦ на катионы серебра в приведенных условиях сорбции не превышала 53% от обменной емкости, что определяется, очевидно, обратимостью ионообменной реакции:



Нами были получены также серебрясодержащие образцы ТКЦ путем "голодной" пропитки ее водными растворами с заданным содержанием в них азотнокислого серебра. При пропиточном модуле 1,2 мл/г произошло полное поглощение раствора азотнокислого серебра ТКЦ. Этим способом серебро в фазу ТКЦ вводилось в количестве 0,15–3,0 ммоль/г. Далее в тексте образцы, полученные методом ионообменной сорбции и "голодной" пропитки, будут обозначаться как Ag-ТКЦ-I и Ag-ТКЦ-II соответственно. Термическая обработка образцов 1-ой и 2-ой серии проводилась под вакуумом при остаточном давлении 1,3 Па. Максимальная температура термообработки составляла 973 К при скорости подъема температуры 3 град/мин. По достижении температуры 973 К следовала изотермическая выдержка образцов в течение 30 мин для стабилизации термохимических превращений в продукте отжига. В результате термообработки Ag-ТКЦ-I и Ag-ТКЦ-II получены воспроизводящие фактуру целлюлозного предшественника углеродные волокна с включениями серебра Ag-C-I и Ag-C-II соответственно. Их состав представлен в таблице.

**Содержание серебра в ТКЦ
и серебрясодержащих углеродных волокнах
Ag-C-I и Ag-C-II**

Количество серебра в ТКЦ, ммоль/г	Содержание серебра в образцах 1-й и 2-й серии, мол.%	
	Ag-C-I	Ag-C-II
0,15	0,8	0,8
0,3	1,6	1,3
0,6	3,0	2,4
0,9	4,5	3,4
1,2	6,0	4,5
1,5	7,8	5,6
3,0	—	10,7

Выход углерода (определение проводилось по твердому остатку) при термической обработке волокон Ag-ТКЦ-I с увеличением содержания серебра в них несколько снижался и составлял 27,0–20,0 % и, наоборот, возрастал с 27 до 37% для образцов Ag-ТКЦ-II, что свидетельствует о различиях в глубине протекания термических превращений.

По данным электронной просвечивающей микроскопии установлено, что серебро входит в углеродную матрицу в виде наноразмерных частиц. Так в углеродном волокне Ag-C-I, содержащем 7,8 мол.% серебра, средний размер частиц серебра составляет около 10 нм и расстояние между ними порядка 10–60 нм. На основании результатов просвечивающей микроскопии и электронной дифрактограммы этого образца следует, что отдельные частицы серебра в нем представляют собой нанокристаллы с характерной гранцецентрированной кубической решеткой.

Исследование Ag-C-I волокон методом сканирующей микроскопии показало, что они имеют однородную структуру относительно распределения частиц серебра в углеродной матрице.

Для образцов Ag-C-II наблюдается большой разброс частиц по размерам, а также наличие между волокнами крупных в 2–3 мкм агрегатов частиц серебра. Такое различие серебрясодержащих углеродных волокон, полученных из образцов 1-ой и 2-ой серий, связано, вероятнее всего, с характером распределения серебра в полимерной матрице. При ионообменной сорбции происходит гомогенное на молекулярном уровне распределение катионов

серебра в полимерной матрице путем связывания их карбоксильными группами, тогда как при "голодной" пропитке нитей ТКЦ, наряду с ионообменным связыванием катионов серебра, часть азотнокислого серебра остается в капиллярной системе полимера. Причем с увеличением количества вводимого в ТКЦ серебра методом "голодной" пропитки ионообменное связывание катионов серебра в процентном отношении уменьшается. Так, при сорбции ТКЦ 0,15 ммоль/г практически все серебро закреплено по карбоксильным группам. При общем поглощении ТКЦ 1,5 и 3,0 ммоль/г процент ионообменного связывания катионов серебра ТКЦ составляет соответственно 60,2 и 47,6%. Неравномерное распределение частиц серебра в объеме предшественника приводит к разбросу частиц серебра по размерам в углеродных волокнах Ag-C-II.

Методика исследования электрофизических свойств образцов Ag-C-I и Ag-C-II состояла в следующем. Полученные при термической обработке целлюлозных предшественников серебросодержащие углеродные волокна фиксировались серебряной пастой на медных площадках, нанесенных на диэлектрические подложки. Температура образцов измерялась платиновым термометром, размещенным с обратной стороны подложки. Во всем использованном диапазоне температур (77–300 К) и напряжений (0,1–40,0 В) контакты сохраняли омические свойства. Вольтамперные характеристики синтезированных образцов линейны. Поскольку серебросодержащие углеродные волокна состоят из совокупности нескольких моноволокон, каждое из которых имеет сложную структуру [4], нами для анализа результатов измерений электрофизических свойств использовалось полное сопротивление образцов, а не их удельное сопротивление.

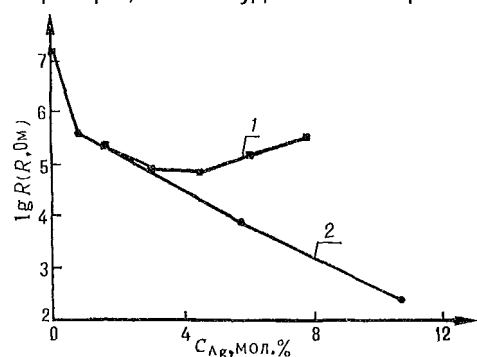


Рис. 1. Зависимость сопротивления серебросодержащих углеродных волокон Ag-C-I и Ag-C-II (кривая 1 и 2 соответственно) от содержания в них серебра

На рис.1 приведены зависимости сопротивления образцов Ag-C-I и Ag-C-II от количества серебра в их составе при комнатной температуре в полулогарифмическом масштабе, из которого следует, что сопротивление образцов Ag-C-II уменьшается с ростом содержания серебра по закону, близкому к экспоненциальному. В то же время аналогичная зависимость для образцов Ag-C-I имеет сложный характер. При малом содержании серебра (меньше 1,0 мол.%) в углеродной матрице наблюдается резкое падение сопротивления. Так, при 0,8 мол.% серебра в углеродной матрице ее сопротивление понижается примерно в 30 раз. Сопротивление образцов, полученных 1-м и 2-м способами, слабо отличается вплоть до содержания серебра 3,0 мол.%. Далее, в отличие от Ag-C-II, в образцах Ag-C-I наблюдается рост сопротивления при больших количествах серебра (4,5 мол.%) в углеродной матрице. Рост сопротивления образцов Ag-C-I с повышением содержания серебра в интервале 4,5–7,8 мол.% также может быть представлен экспоненциальной зависимостью.

Результаты исследования зависимости сопротивления образцов от температуры приведены на рис.2. Как следует из рис.2а, лишь для углеродного волокна эта зависимость линейна, что свидетельствует об активационном механизме в нем электронного транспорта. Энергия активации проводимости углеродного волокна составляет 165 мэВ, что по порядку величины соответствует значениям, приводимым для аморфного углерода, и указывает на низкую степень структурной упорядоченности углеродного волокна, полученного при термической обработке ТКЦ. Наклон кривых, соответствующих серебросодержащим волокнам, плавно уменьшается с ростом обратной температуры. Такие кривые типичны для описания проводимости металлсодержащих углеродных материалов [4,8] и указывают либо на преобладание прыжкового механизма электронного транспорта, либо на соизмеримость вкладов активационной и прыжковой проводимости.

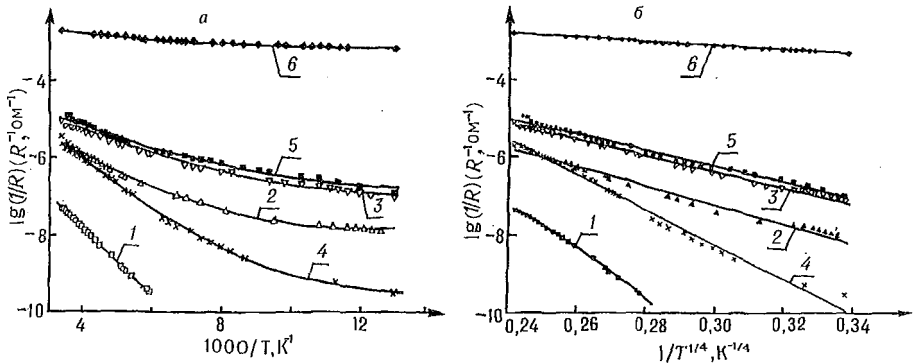


Рис.2. Зависимость обратного сопротивления углеродного (1), серебряносодержащих углеродных волокон Ag-C-I (2,3,4) и Ag-C-II (5,6) от а - T^{-1} и б - $T^{-1/4}$. Содержание серебра в образцах составляет: 2 - 1,6; 3 - 4,5; 4 - 7,8; 5 - 5,6; 6 - 10,7 мол.%

Для установления механизма, определяющего проводимость серебряносодержащих углеродных образцов, нами использовалась стандартная процедура построения приведенных кривых в координатах, в которых должно происходить их спрямление. Оказалось, что только в координатах $\lg(1/R)$, $T^{-1/4}$ кривые 3, 4, 6 приобретают практически прямолинейный характер (рис.2б). Тогда температурная зависимость проводимости образцов σ , соответствующая этим кривым, может быть представлена формулой, выведенной Моттом [9] для прыжкового механизма электронного транспорта с переменной длиной прыжка:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (4)$$

где σ_0 и T_0 - параметры образца. В системе, содержащей металлические включения, расположенные в матрице с малой проводимостью, такая зависимость может быть обусловлена также прыжками носителей заряда между металлическими частицами [10]. Однако большое расстояние между частицами серебра в наших образцах не позволяет реализовать данный механизм. Следовательно, даже для образцов с максимальным содержанием серебра проводимость определяется углеродной матрицей. Зависимость же проводимости от концентрации серебра и способа его введения может быть связана с изменением структуры углеродной матрицы.

Совпадение сопротивлений образцов Ag-C-I и Ag-C-II для малых (до 3 мол.%) концентраций серебра (см. рис.1) позволяет предположить, что их структура также близка. Это соответствует приведенному ранее факту, что при малых количествах вводимого серебра связывание его образцами 1-й и 2-й серии происходит по ионообменному механизму.

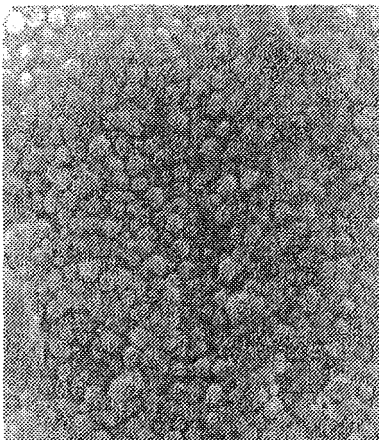


Рис.3. Электронная микрофотография серебряносодержащего углеродного волокна Ag-C-I (7,8 мол. % серебра)

Различие в величине сопротивлений для образцов Ag-C-I и Ag-C-II с более высокой концентрацией логично связать с отличиями в их структуре, вызванными различным характером исходного распределения катионов серебра в ТКЦ для двух способов их введения. Продолжающееся падение сопротивления образцов Ag-C-II с ростом содержания в них серебра может быть объяснено дальнейшим повышением упорядоченности структуры металлоуглеродного волокна (образование турбостратной структуры углерода, как это наблюдалось авторами в [4]).

Необычный характер зависимости сопротивления образцов Ag-C-I от концентрации серебра мы связываем с дополнительным структурированием углерода. Подтверждением этого служат микрофотографии волокон с максимальной концентрацией серебра, введенного ионообменной сорбцией (рис.3). Видно, что образцы состоят из сферических образований размером около 60 нм.

Такая структура волокон, образующихся при пиролизе волокон Ag-C-I, аналогична структуре активированных углеродных волокон (АУВ), полученных термообработкой фенольного предшественника [3], которые состоят из графитоподобных наноразмерных гранул, соединенных в сети. Мы предполагаем, что, как и в случае АУВ, проводимость таких образцов определяется туннелированием электронов через участки аморфного углерода, соединяющего отдельные гранулы, проводимость же углеродного материала самих гранул повышается в той же степени, что и проводимость материалов, полученных из предшественника по методу "голодной" пропитки. Таким образом, введение серебра методом ионообменной сорбции приводит к структурированию углеродной матрицы, состоящему в образовании и совершенствовании углеродных наноразмерных гранул. Гранулярное строение отсутствует у образцов, полученных методом "голодной" пропитки.

Сопоставление кривых температурной зависимости сопротивления для образца Ag-C-I с малым и высоким содержанием серебра, имеющих сравнимые значения сопротивлений при комнатной температуре (соответственно кривые 2 и 4 на рис.2б), может служить дополнительным подтверждением предложенной картины изменения характера структурирования образцов Ag-C-I в зависимости от концентрации введенного серебра. Эта зависимость не описывается ни активационным законом, ни законом Мотта.

В интервале температур 300–77 К при понижении температуры механизм проводимости меняется от активационного к прыжковому. Кривая 2 для малого содержания серебра в Ag-C-I ближе по виду кривым 3, 5 (образцы Ag-C-I и Ag-C-II с высокой степенью структурирования), чем к кривой 1 для аморфного углерода. Наклон же кривой 4 для образца, где высокое содержание серебра, в области средних температур близок к наклону кривой 1. Это указывает на наличие в образце Ag-C-I с содержанием 7,8 мол.%. серебра аморфной фазы, в значительной степени определяющей температурную зависимость его сопротивления. Одновременно полное сопротивление этого образца на несколько порядков меньше сопротивления углеродного волокна. Это возможно, если прослойки аморфного углерода чередуются с участками углерода, которые обладают высокой проводимостью и обеспечивают малое значение полного сопротивления образца. Такое рассмотрение снова приводит нас к структуре углерода, состоящего из графитоподобных гранул, разделенных участками аморфного углерода.

Приведенные данные позволяют констатировать, что к гранулярному строению серебросодержащих углеродных волокон, полученных термokonверсией карбоксилсодержащих целлюлозных предшественников, приводит равномерное распределение катионов серебра в объеме полимера, достигаемое ионообменной сорбцией. Полное представление о механизме структурирования углерода с образованием гранул под воздействием введенного в ТКЦ серебра может быть установлено после проведения дополнительных исследований.

Таким образом, использование карбоксилированных целлюлозных предшественников для получения серебросодержащих углеродных волокон позволяет управлять распределением и концентрацией серебра в углеродной матрице, получать включения серебра наноразмерного уровня и влиять на структуру и электропроводность углеродных материалов.

1. Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Stat. Sol. 1988. Vol.108 (A). № 1. P.11.
2. Dan'ko D.B., Fedorovich R.D., Gaidar A.V., Poroshin V.N. // Int. J. Electronics. 1992. Vol.73. №5. P.1005.
3. Fung A.W.P., Wang Z.H., Dresselhaus M.S. et al. // Phys. Reviv B. 1994. Vol.49 (B). №24. P.17325.
4. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько И.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн, 1982.
5. Ермоленко И.Н., Сафонова А.М. // Весті АН БССР. Сер. хім.наук. 1973. №1. С.45.
6. Роговин Э.А. Химия целлюлозы. М., 1972.
7. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленной целлюлозы. Мн., 1959.
8. Eifert H., Lehmborg H., Pagnia H. // Int. J. Electronics. 1991. Vol.70. №3. P.527.
9. Мотт Р., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982.
10. Zhou M., Sheng P., Chen L. // Philosophical Magazine. 1992. Vol.65 (B). №4. P.867.