
УДК 537.3:(546.26+546.55)

Д-р фіз.-мат. наук М. П. Семенко

Національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРООПОРУ НАНОКОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ-МІДЬ

Проведено розрахунки концентраційної залежності питомого електричного опору наноконпозиційного матеріалу терморозширений графіт-мідь у рамках різних моделей, що використовуються для традиційних композитів. Показано, що жодна з таких моделей не може адекватно описати експериментальні результати. На основі результатів рентгенівських досліджень запропонована «псевдодвофазна» модель зі змінною концентрацією компонентів, що досить добре узгоджується з експериментальними кривими.

Ключові слова: наноконкомпозит, електроопір, терморозширений графіт, мідь.

Вступ

Особливий інтерес для промислового використання виявляють наноконпозиційні матеріали (НКМ). У таких матеріалах одна (або більше) з компонент має нанометровий розмір, і, як правило, є функціональною, а інша виконує додаткову роль (носії наночастинок, захисну тощо). Перспективними в цьому відношенні є НКМ на базі різних вуглецевих матриць. Зокрема, такі НКМ вже знайшли застосування як каталізатори хімічних реакцій [1], аноди для літєвих батарей. Вони також можуть використовуватися як перспективні магнітні, електротехнічні та інші матеріали [2, 3]. Оскільки властивості наночастинок зазвичай сильно відрізняються від властивостей масивних матеріалів, а отже самі частинки можуть суттєво впливати на властивості матриці, то важливим для таких матеріалів є прогнозоване керування їх параметрами. В цій роботі наведено результати дослідження електричних властивостей НКМ терморозширений графіт (ТРГ)-мідь та аналіз одержаних результатів з використанням різних моделей, що використовуються для опису електроопору традиційних композитів.

Матеріали та методика досліджень

Висока питома поверхня та значна пористість ТРГ роблять його досить перспективним як носія наночастинок. Серед методів одержання НКМ слід виділити метод хімічного осадження [4]. Однак, недоліком такого методу є наявність залишків продуктів хімічних реакцій на кожному етапі синтезу. Саме це утруднює визначення всіх механізмів впливу на функціональні параметри. Тому, для дослідження було вибрано НКМ, одержані методом термічного вакуумного напилення. Деталі цього методу описані в [5]. Хоча цей метод і не є високопродуктивним, але дозволяє одержувати практично чисту металічну компоненту на поверхні ТРГ. В якості такої компоненти була вибрана мідь. Це обумовлено тим, що Cu легко піддається випаровуванню, що досить важливо для одержання її великої концентрації в зразку. Цей метал досить слабо розчиняє карбон, а також має низький електроопір, що є важливо для перевірки моделей, оскільки навіть незначний його вміст повинен суттєво змінювати питомий опір ρ НКМ.

Зразки для досліджень були виготовлені шляхом холодного пресування порошку при тиску 10 МПа. Вони мали форму прямокутників шириною 3 мм, довжиною 20 мм та товщиною, що не перевищувала 0,3 мм. Вміст міді в них контролювали методом зважування. Оскільки це дозволяло визначати масовий вміст міді, то для перерахунків цього значення в об'ємний вміст f вважали, що густина міді $\eta_{Cu} = 8,93 \cdot 10^3$ кг/м³, а густина графіту залишається такою ж, як і чистого ТРГ, компактованого при тих же умовах ($\eta_C = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³). Для досліджень були виготовлені зразки з вмістом міді 10, 20, 30 та 80 мас. %, або 1,8, 4,0, 6,7 та 40,2 об.% Cu, відповідно.

Питомий опір ρ визначали стандартним чотирьохточковим методом з похибкою, що не перевищувала 7 %. З використанням дифрактометра ДРОН-4 (Co K_{α} -випромінювання) контролювали структуру та фазовий склад НКМ.

Згідно з даними растрової електронної мікроскопії (див. [5]) частинки міді рівномірно розподілені по поверхні ТРГ, а їх розмір не перевищує 100 нм. Такий же порядок розміру частинок було одержано і при його оцінці з рентгенівських спектрів за рівнянням Дебая-Шерера.

Теорія та аналіз отриманих результатів

Залежність питомого електричного опору ρ від масового вмісту міді у на рис. 1. Як видно з цього рисунка, безпосередньо після пресування ця залежність є немонотонною, а при малому вмісті металу-модифікатора ρ виявляється навіть більшим, ніж для чистого ТРГ. При збільшенні у значення ρ різко спадає і для зразка ТРГ + 80 мас.% Cu стає практично вчетверо меншою, ніж у графітовій матриці. Після відпалів при різних T_g значення ρ зменшується, і вже при $T_g = 750$ К спостерігається монотонне зменшення залежності $\rho(y)$. Слід відмітити, що ρ чистого ТРГ у такому температурному інтервалі відпалів практично не змінювався. Очевидно, причиною таких змін можуть бути процеси структурної релаксації частинок міді та удосконалення інтерфейсу між металічними частинками та матрицею. Детально такі процеси аналізуватися не будуть, а для подальшого аналізу були використані залежності $\rho(y)$ для зразків, відпалених при 750 К.

Для опису концентраційної залежності ρ НКМ використовуються різні моделі. В найпростіших, граничних випадках [6]:

$$\rho = \rho_{Cu} \cdot f + \rho_C \cdot (1 - f) \quad (\text{складаються питомі опори}); (1)$$

$$\rho = \frac{\rho_{Cu} \rho_C}{\rho_C f + \rho_{Cu} (1 - f)} \quad (\text{складаються питомі провідності}). (2)$$

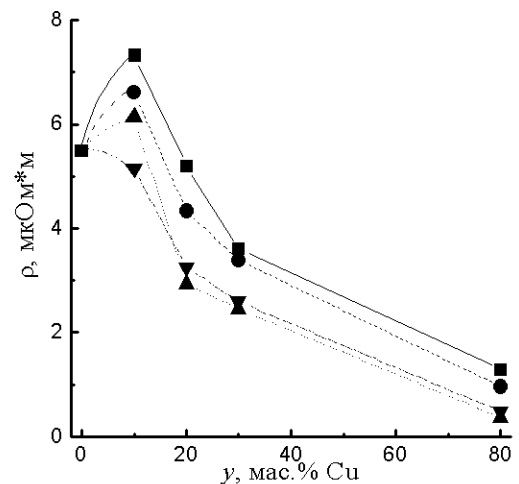


Рис. 1. Залежність ρ від вмісту міді в НКМ: вихідні НКМ- (■) та після відпалу при: $T_g = 550$ К - (●), 630 К - (▲), 750 К - (▼)

У випадку гетерогенної суміші двох фаз, одна з яких є матрицею, а інша – включенням використовують рівняння, одержане в моделі Максвелла для матричної суміші [7]:

$$\rho = \frac{2r+1-f(1-r)}{2r+1+2f(1-r)} \cdot \rho_M, \quad (3)$$

де $r = \rho_e / \rho_M$, ρ_e та ρ_M – питомі опори включення (міди) та матриці (ТРГ).

Узагальнена провідність $\sigma = 1/\rho$ для стохастичної моделі сумішей з різною розмірністю має вигляд [8]:

$$\sigma = A(f_i, \sigma_i, a) + \sqrt{A^2(f_i, \sigma_i, a) + a\sigma_1\sigma_2}, \quad (4)$$

де $A = (\sigma_1(f_1 - af_2) + \sigma_2(f_2 - af_1))/2$, $a = 1/(l-1)$, l – деяка розмірність простору. При $l = 3$ це досить відома формула Оделевського.

Результати розрахунків з використанням рівнянь (1)–(4) та $\rho_{Cu} = 1,67 \cdot 10^{-2}$ мкОм·м, $\eta_{Cu} = 8,93 \cdot 10^3$ кг/м³ (довідникові значення), та $\eta_{TRG} = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{TRG} = 5,6$ мкОм·м (експериментальні значення, отримані для чистого ТРГ) наведено на рис. 2. На цьому ж рисунку експериментальні величини ρ , отримані для зразків, відпалених при 750 К, у яких слід очікувати найбільш рівноважну структуру. Як бачимо, жодна з цих залежностей (графіки 1, 2, 3) не може бути використана для інтерпретації експериментальних результатів.

Така неузгодженість може бути віднесена до впливу на електричний опір різного ступеня досконалості контакту між частинками міді та ТРГ, що й припускається в [9]. У такому випадку система буде вже не двох, а трьохфазна, і для неї рівняння (1)–(4) будуть вже не справедливими. В той же час, рентгенівські дослідження дозволяють по-іншому інтерпретувати таку невідповідність.

Для прикладу, на рис. 3 наведена дифракційна картина, одержана від НКМ з 30 мас.% Cu. Вона являє собою суперпозицію дифракційних картин від графітової матриці та міді. Для інших НКМ дифракційні

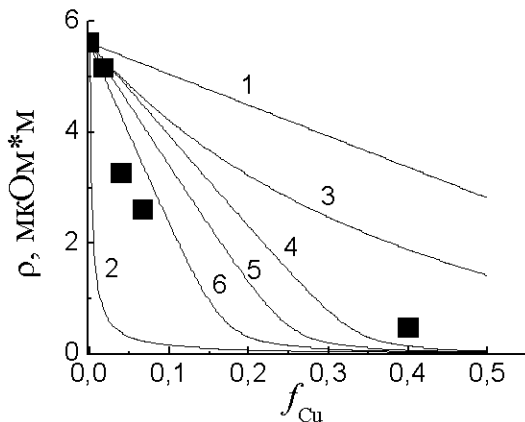


Рис. 2. Розраховані залежності $\rho(f_{Cu})$ з використанням рівнянь (3.1) – (1), (3.2) – (2), (3.3) – (3) та (3.4) при $l = 3$ – (4), 4 – (5) та 6 – (6). Символи – експериментальні точки

картини подібні до наведеної з тією різницею, що залежно від вмісту міді змінюється співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів графіту та міді. У відповідності з загально відомими принципами рентгенівського кількісного фазового аналізу для двофазної системи відношення інтенсивностей двох будь-яких ліній, як відносяться до різних фаз (наприклад, I_{Cu}^{111} / I_C^{002} та I_{Cu}^{111} / I_C^{004}), повинні бути прямопорційні величині: $f/(1-f)$, де f – об’ємна доля першої з цих фаз (міди) [9]. Дійсно, відносна інтенсивність двофазної суміші (Cu та ТРГ) (коли обидві фази кристалічні) при умові, що

$$f_{Cu} + f_{TRG} = 1 \quad (5)$$

буде описуватися виразом:

$$J = \frac{I_{hkl}^{Cu}}{I_{h_1k_1l_1}^{TRG}} = K \frac{f_{Cu}}{f_{TRG}} = K \frac{f}{1-f}, \quad (6)$$

де K – деякий коефіцієнт, який можна розрахувати теоретично, якщо відомі структура та склад кожної фази, а $f_{Cu} = f$. Якщо максимальне таке відношення поділити на відповідне максимальне значення, то:

$$J/J_{max} = \frac{1-f_{max}}{f_{max}} \frac{f}{1-f} = b \frac{f}{1-f}. \quad (7)$$

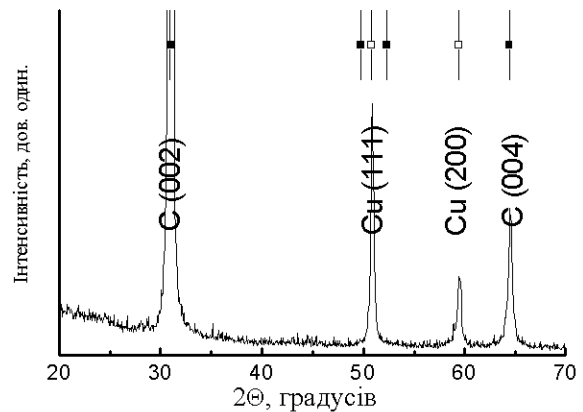


Рис. 3. Рентгенівські дифракційні картини НКМ ТРГ+30 мас.% Cu після відпалу при 750 К (випромінювання CoK_{α})

Тобто, таке відношення повинно залежати лінійно від $f/(1-f)$ і повинно проходити через точку з координатами (0; 0).

На рис. 4 зображено результат побудови експериментального відношення J/J_{max} , де $J = I_{Cu}^{111} / I_C^{002}$ – відносна інтенсивність ліній (111) Cu та (002) ТРГ. Хоча відношення J/J_{max} зростає з $f/(1-f)$, однак така залежність описується виразом:

$$Y = a + b \cdot X, \quad (8)$$

де $Y = J/J_{max}$, $X = f/(1-f)$ з $a = 0,08 \pm 0,01$ та $b = 1,37 \pm 0,02$. У відповідності з виразом (3.7) відповідні коефіцієнти повинні становити $a = 0$ та $b = (1-f_{max})/f_{max} \approx 1,50$.

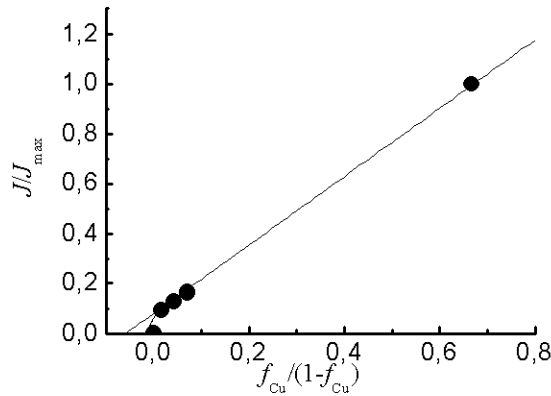


Рис. 4. Залежність нормованої (на максимальне значення) відносної інтенсивності $J = I_{Cu}/I_C$ від $f_{Cu}/(1-f_{Cu})$ (f_{Cu} – об’ємна частка Cu в НКМ) для зразків, відпалених при 750 К

Існує декілька можливих причин такої невідповідності. Одна з таких причин, є наявність «третьої» фази, яка враховується при зважуванні, але не відчувається дифракційними методами. Такою фазою може бути неупорядкований, майже аморфний, графіт.

Розглянемо, настільки різна впорядкованість графітової матриці може пояснити відповідний зсув залежностей J/J_{max} відносно «нуля» зі збереженням її лінійного характеру.

В цьому випадку запишемо:

$$f_{Cu} + f_{ТРГК} + f_{ТРГР} = 1, \quad (9)$$

де $f_{ТРГК}$ та $f_{ТРГР}$ – об’єми вмісти упорядкованого, той що дає внески в дифракційні максимуми, та неупорядкованого графітів, відповідно. Якщо вважати, що густини двох типів графітів досить близькі, тобто $\eta_{ТРГК} \approx \eta_{ТРГР} \approx \eta_{ТРГ}$, а $f_{ТРГК} + f_{ТРГР} = f_{ТРГ}$, то можна вважати, що об’ємний вміст Cu за його масовим вмістом знайдеться визначений правильно. Розглянемо, якій умові повинен задовольняти $f_{ТРГК}$, щоб залежність J/J_{max} була лінійною від $f_{Cu}/(1-f_{Cu})$.

Легко одержати, що:

$$\frac{f_{Cu}}{f_{ТРГК}} = \frac{f_{Cu}}{1-f_{Cu}} + \left(\frac{f_{Cu}(1-f_{Cu}) - f_{Cu}f_{ТРГК}}{(1-f_{Cu})f_{ТРГК}} \right). \quad (10)$$

Підставивши вираз (10) у (6) матимемо:

$$J = K \left(\frac{f_{Cu}}{1-f_{Cu}} + \left(\frac{f_{Cu}(1-f_{Cu}) - f_{Cu}f_{ТРГК}}{(1-f_{Cu})f_{ТРГК}} \right) \right). \quad (11)$$

Тоді нормована інтенсивність:

$$J/J_{max} = b' \frac{f_{Cu}}{1-f_{Cu}} + a. \quad (12)$$

де $a = b' \left(\frac{f_{Cu}(1-f_{Cu}) - f_{Cu}f_{ТРГК}}{(1-f_{Cu})f_{ТРГК}} \right)$. Це рівняння пояс-

нить відповідні експериментальні результати при умові, що

$$\left(\frac{f_{Cu}(1-f_{Cu}) - f_{Cu}f_{ТРГК}}{(1-f_{Cu})f_{ТРГК}} \right) = a/b' = C = const. \quad (13)$$

Цей вираз означає, що кількість упорядкованого (а, отже, і кількість неупорядкованого) графіту повинна змінюватися з ростом вмісту міді. Очевидно, такі особливості структури можна приписати до впливу частинок міді на структурні особливості графітової матриці. Виразивши $f_{ТРГК}$ через f_{Cu} , отримаємо рівняння:

$$f_{ТРГК} = \frac{f_{Cu}(1-f_{Cu})}{C(1-f_{Cu}) + f_{Cu}}. \quad (14)$$

Справедливість такого виразу, очевидно, буде порушуватись при малих концентраціях міді, що цілком логічно випливає з експериментальних результатів. Дійсно, якщо до експериментальних точок на рис. 4 нанести точку (0,0), то як видно, саме при малих відношеннях $f_{Cu}/(1-f_{Cu})$ лінійність залежності J/J_{max} від $f_{Cu}/(1-f_{Cu})$ порушується.

Такий взаємозв’язок кількості різних типів графіту знаходить досить просте пояснення, якщо врахувати особливості одержання НКМ. Час впливу на графіт при такому методі синтезу в такому методі приготування прямопропорційний його кількості. Значну роль у такому випадку слід віднести і процесу компактування зразків. Цілком зрозуміло, чим більше міді, тим сильніше вона спотворює графітову матрицю при компактуванні.

На жаль, розрахунки електроопору такої трьохфазної системи досить складні. Тому, було проведено розрахунки модельної «псевдодвофазної» системи, яка складалася з міді та ТРГ одного типу (перша фаза) та лише ТРГ (друга фаза). Використання в такому випадку рівняння (1), тобто рівняння, яке є послідовним включенням електричних опорів та розрахованих на основі дифракційних даних об’ємних вмістів компонент, дозволяє описати концентраційну залежність електричного опору, якщо розглядати першою фазою впорядкований ТРГ та Cu з сумарним оборів та розрахованих на основі дифракційних даних об’ємним вмістом ($f_{Cu} + f_{ТРГК}$) та $\rho = (0,15 \pm 0,2)$ мкОм·м (більший ніж ρ міді, але менший ніж ρ ТРГ), а другу – неупорядкований ТРГ з об’ємним вмістом $f_{ТРГР}$ та $\rho = 6,0 \pm 6,5$ мкОм·м (дещо вищий ніж питомий опір чистого пресованого ТРГ). Результат такого розрахунку зображено на рис. 5. На цьому ж рисунку зображено результат розрахунку за цим же рівнянням двофазної системи, яка містить мідь і лише один тип ТРГ.

Висновки

Таким чином, показано, що концентраційна залежність питомого електроопору НКМ ТРГ-Cu не може бути описана жодним з модельних рівнянь, що

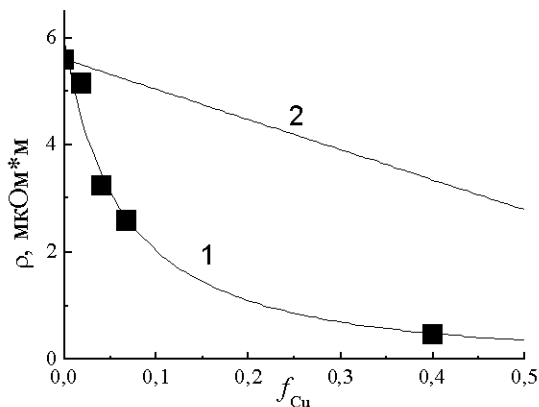


Рис. 5. Результат розрахунку залежності ρ від вмісту міді f_{Cu} за рівнянням (1) в трьохфазній («псевдодвофазній») (крива 1) та двофазній моделі (крива 2) (див. текст)

використовуються для традиційних НКМ. Кількісний аналіз інтенсивностей дифракційних максимумів дає підставу розглядати такі НКМ не з точки зору двофазної, що складається з фаз графіту та Cu, а з точки зору трьохфазної системи, яка крім міді містить два типи графіту – впорядкованого та неупорядкованого. Вміст таких фаз є взаємопов’язаний, що, скоріш за все, зумовлено особливостями методики виготовлення матеріалу. Використовуючи такий взаємозв’язок, вдається просто описати такі концентраційні залежності у рамках «псевдобінарної» системи, в якій одна із фаз включає концентрацію пов’язані між собою мідь та упорядкований графіт, а інша є неупорядкована частина графіту.

Роботу виконано при підтримці ДФФД України (проект № Ф40.2/005).

Список літератури

1. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO [В. К. Яцимирский, Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев и др.] // Теорет. и exper. химия – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 70–72.
2. Исследование наноконпозиционных материалов системы C-Co / Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко, Л. М. Капитанчук и др.] // Неорг. матер. – 2003. – Т. 39, N11. – С. 1329–1336.
3. Influence of heat treatment on morphology and phase composition of TEG-Co composite material [Matzui L., Babich M. Nakonechna O., Zakharenko N.] // Func. Mater. – 2004. – Vol. 11, N1. – P. 50–56.
4. Thermoexfoliated graphite as support for production of metal-graphite nanocomposites [Vovchenko L., Matzui L., Zakharenko M., et al] // J.Chem. Phys. Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 171–175.
5. Получение наноконпозиционных материалов ТРГ-металл методом термического вакуумного испарения. / [Бабич Н. Г., Захаренко М. И. Капитанчук Л. и др.] // Наносист., наномат., нанотех. – 2004. – Т. 2, №4. – С. 1001–1008.
6. Композиционные материалы: справ-к/подред. Д. М. Карпиноса. – К. : Наукова Думка, 1985. – 592 с.
7. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М. : Металлургия, 1980. – 320 с.
8. Баранов С. А. Обобщенная проводимость и оптимально выделение энергии. / С. А. Баранов // ЖТФ. – 1999. – Т. 69, вып. 7. – С. 128–129.
9. Babich M. G. Structure and transport properties of TEG-Cu nanocomposite materials synthesized by thermal vacuum deposition / M. G. Babich, M. I. Zakharenko, M. P. Semen'ko // Mater. Int. Meeting CNM 2006. – Uzhgorod, 2006. – P. 306–307.
10. Русаков А. Рентгенография металлов/ А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977 – 479 с.

Одержано 26.10.2012

Семенько М.П. Моделирование электросопротивления наноконпозиционного материала терморасширенный графит-медь

Проведены расчеты концентрационной зависимости удельного электросопротивления наноконпозиционного материала терморасширенный графит-медь в рамках разных моделей, используемых для традиционных композитов. Показано, что ни одна из таких моделей не может адекватно описать экспериментальные данные. На основе результатов рентгеновских исследований предложена «псевдодвофазная» модель с переменной концентрацией компонентов, расчет по которой очень хорошо согласуется с экспериментальными кривыми.

Ключевые слова: наноконкомпозит, электросопротивление, терморасширенный графит, медь.

Semenko M. Simulation of the electrical resistivity of the thermo exfoliated graphite-copper nanocomposite material

The calculation of the concentration dependence of thermoexfoliated- graphite copper nanocomposite material resistivity has been performed within different models, which are commonly used for the conventional composite materials. It was shown that none of these models gives an adequate description of the experimental data. Reasoning from the X-ray diffraction data «pseudo-biphase» model with the variable concentration of the phase constituents has been proposed. The calculation within this model was shown to be in a fairly good agreement with the experimental dependencies.

Key words: nanocomposite, electrical resistivity, thermo exfoliated graphite, copper.