

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-33-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

© Валентин Владимирович Сафонов^{1*}, Сергей Викторович Сапожников¹, Дарья Александровна Морозова², Евгений Владимирович Зайцев²

¹ Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство); Россия, 117997, Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1; *e-mail: svv.staff.msta.ac.ru@mail.ru

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Статья поступила 13 марта 2019 г. Поступила после доработки 17 сентября 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

В настоящее время электрофоретическое осаждение — один из наиболее актуальных технологических методов получения электропроводящих материалов. С его помощью впервые получены электропроводящие материалы на основе углеродных волокон (УВ) с использованием оксида графена (ГО) и наночастиц серебра, обладающие повышенными электропроводностью, поверхностной активностью, физическими и механическими свойствами. Цель работы — исследование углеродных электропроводящих текстильных материалов и разработка способа их получения методом электрофоретического осаждения оксида графена с использованием гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра. Электрофоретическое осаждение выполняли с шагом 1 см при постоянном напряжении 160 В в течение 20, 40 и 60 с. Результаты ИК-спектроскопии показали, что частицы ГО закрепились на углеродных текстильных материалах. Полученные таким образом углеродные материалы (УВ/ГО/НЧ Ag/60) образуют новую структуру с несколькими слоями оксида графена и наночастиц серебра. При этом отложение ГО повышает шероховатость поверхности УВ, что способствует улучшению смачиваемости и адгезии материала. Анализ спектров, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что у УВ произошли значительные изменения в энергии связи возбужденных фотоэлектронов. По сравнению с исходными УВ у них фиксировали увеличение доли серебра и кислорода, а отношение углерода к кислороду уменьшилось. Предложенная методика позволила получить углеродные текстильные материалы с показателями электропроводности, в 2,5 раза превышающими исходные. Введение наночастиц серебра способствовало заполнению поверхностных трещин в волокнах. Возрастание доли восстановленного ОГ позволило значительно повысить шероховатость поверхности, электропроводность, поверхностную энергию и улучшить экранирующие свойства углеродных текстильных материалов (значения эффективности экранирования у полученных материалов на 24,4 % выше, чем у исходных УВ). В перспективе подобные электропроводящие материалы можно будет с успехом использовать в технических текстильных изделиях.

Ключевые слова: электропроводящие; оксид графена; наночастицы серебра; углеродные волокна; материалы; электрофоретическое осаждение.

STUDY OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON TEXTILE MATERIALS OBTAINED BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF GRAPHENE OXIDE

© Valentin V. Safonov^{1*}, Sergey V. Sapozhnikov¹, Darya A. Morozova², Evgeny V. Zajcev²

¹ Kosygin University (Tech. Design. Art); ul. Sadovnicheskaya 33, str. 1, Moscow, 17997, Russia; e-mail: svv.staff.msta.ac.ru@mail.ru

² Mendeleev University of Chemical Technology; Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047, Russia.

Received March 13, 2019. Revised September 17, 2019. Accepted September 25, 2019.

Electrophoretic deposition is currently one of the most relevant technological methods for production of electrically conductive materials. In the work, the method of electrophoretic deposition obtained Electrically conductive materials based on carbon fibers (CF) have been obtained for the first time by electro-

phoretic deposition using graphene oxide (GO) and silver nanoparticles. The obtained materials exhibit increased electrical conductivity, surface activity, and enhanced physical and mechanical properties. The purpose of the study is development of the methods for producing electrically conductive carbon textile materials by electrophoretic deposition of graphene oxide using galvanic deposition of silver nanoparticles from an electrolyte. Electrophoretic deposition was performed in 1 cm increments and at a constant voltage of 160 V during 20, 40, and 60 sec. Infrared spectroscopy data showed that GO particles are fixed on carbon textile materials. The carbon textile materials (CF/GO/NP Ag/60) thus obtained formed a new structure with several layers of graphene oxide and silver nanoparticles. The CF deposition increases the surface roughness of the hydrocarbon and thus improving the wettability and adhesion. An analysis of the spectra obtained by X-ray photoelectron spectroscopy for CF showed significant changes in the binding energy and the energy of excited photoelectrons. Compared with the initial hydrocarbons, the obtained carbon materials exhibited an increased content of silver and oxygen, whereas carbon to oxygen ratio decreased. The developed technique allowed us to obtain carbon textile materials with high electrical conductivity being 2.5 as much the original CF. Introduction of the silver nanoparticles contributes to filling of the surface cracks in CF. An increase in the share of reduced graphene oxide can significantly increase the surface roughness, electrical conductivity, surface energy and improve the screening properties of carbon textile materials. The effectiveness of screening in the obtained materials is 24.4 % higher than that in the initial CF which expands the potentiality of their application in novel technical textile products of the future.

Keywords: electrically conductive materials; graphene oxide; silver nanoparticles; carbon fiber; textile materials; electrophoretic deposition.

Введение

На сегодняшний день в связи с ростом электромагнитного загрязнения окружающей среды, вызванного использованием персональных компьютеров, мобильных телефонов и др., большую актуальность приобретает производство электропроводящих текстильных материалов и волокон [1, 2]. Один из технологических методов получения таких материалов — электрофоретическое осаждение, представляющее собой направленное движение заряженных частиц дисперсной фазы суспензии в электрическом поле, их агрегирование в приэлектродном пространстве и гетерокоагуляцию на поверхности электрода [3].

Главное преимущество электрофоретического осаждения — улучшение функциональных свойств исходных материалов в готовых изделиях. Метод широко применяют в промышленности также благодаря равномерному покрытию различных материалов любой формы с относительно высокой скоростью, возможности его автоматизации и контроля процесса. При этом затраты существенно ниже по сравнению с другими технологиями. Однако электрофоретические покрытия с заданными функциональными свойствами, необходимой структурой, адгезией и прочностью способны образовываться лишь при оптимальном соотношении свойств суспензии и режима осаждения [4].

Материалы методом электрофоретического осаждения наносят либо при постоянном напряжении, либо при постоянном токе. Процесс характеризуется толщиной и равномерностью покрытия, отношением массы покрытия к количеству электричества, пошедшего на его образование (условным выходом по току), выходом осадка, приходящегося на единицу поверхности.

Электрофоретическое осаждение микро- и наноструктурированных материалов на всевозможные подложки широко используют в различных областях материаловедения [5]. Электроосаждение из дисперсий осуществляют путем переноса частиц в неподвижной жидкой среде к одному из электродов — аноду или катоду [6 – 11].

Цель работы — исследование углеродных электропроводящих текстильных материалов и разработка способа их получения методом электрофоретического осаждения оксида графена с использованием гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра.

Методы, материалы, оборудование

Электропроводящие материалы, обладающие повышенными электропроводностью, поверхностной активностью, физическими и механическими свойствами, получали методом электрофоретического осаждения оксида графена и гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра.

Углеродные волокна (УВ) с уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами (химической и термической стойкостью, высокими теплопроводностью и биологической инертностью, низкой плотностью, отличными теплоизоляционными свойствами, стойкостью к излучению (радиационному), сорбционной способностью) [12] и материалы на их основе (нити, ткани) обладают целым рядом преимуществ, которые позволяют их использовать в самых разных сферах и областях современной промышленности. Сорбционно-активные свойства углеродных текстильных материалов (с пористой структурой) дают возможность применять их при производстве средств индивидуальной защиты,

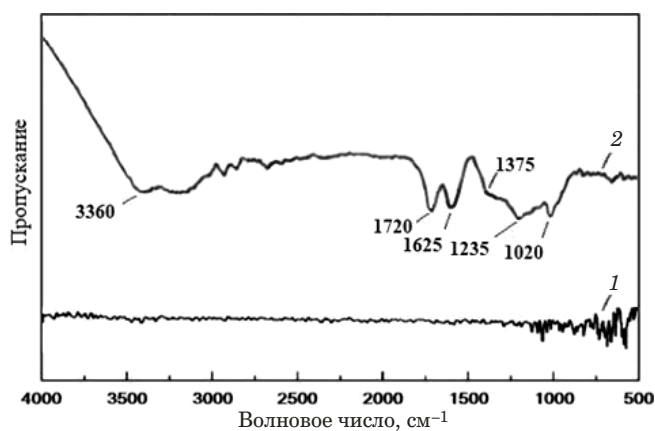


Рис. 1. ИК-спектры исходного УВ (1) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (2)

Fig. 1. IR spectra: 1 — initial CF; 2 — CF/GO/NP Ag/60

воздушных и водяных фильтров для очистки воздуха и питьевой воды от различных видов загрязнений [13, 14].

Дисперсию оксида графена (ГО) [15, 16] получали путем ультразвуковой обработки образца ГО с последующим центрифугированием и отделением осадка. Введение ГО в текстильный материал приводит к увеличению шероховатости поверхности и количества активных функциональных групп.

Наночастицы серебра (диаметр — 10 ± 2 нм) синтезировали путем восстановления нитрата серебра глюкозой. Они способствовали функционализации УВ (нитей) и обладали высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, наличие серебра позволяло заполнить поверхностные трещины в УВ.

Исходные УВ кипятили в обратном холодильнике в ацетоне в течение 24 ч. Устройство для электрофореза соединяли с проводящими подложками. В роли катода использовали углеродные текстильные материалы, анода — трубку из нержавеющей стали, в качестве электролитов — нитрат серебра (AgNO_3) и поливинилпирролидон. Концентрация AgNO_3 составляла 8 ммоль/л, мольное отношение поливинилпирролидона к AgNO_3 в электролите — 3:1. Электроосаждение проводили при постоянном напряжении 30 В (шаг — 1 см, время осаждения — 20–60 с). УВ с наночастицами серебра промывали водой и оставляли на воздухе в течение 24 ч.

ГО (концентрация — 0,2 мг/мл) наносили на УВ с наночастицами серебра методом электрофоретического осаждения. Листы ГО при этом получали положительный заряд. ГО диспергировали ультразвуком в изопропиловом спирте. Восстановленный ГО повышал удельную площадь поверхности УВ и электропроводность волокон. Электрофоретическое осаждение (УВ с нано-

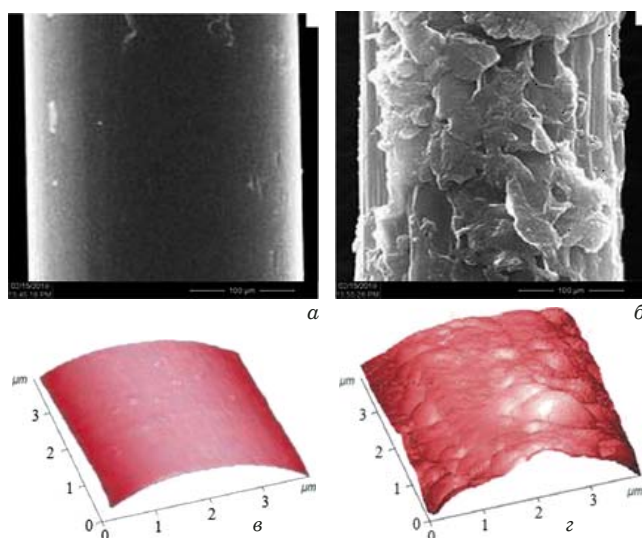


Рис. 2. Результаты СЭМ (а, б) и АСМ (в, г) для образцов исходного УВ и УВ/ГО/НЧ Ag/60 соответственно

Fig. 2. SEM (a, b) and AFM (c, d) data for the samples of CF and CF/GO/NP Ag/60, respectively

частицами серебра — катод, трубка из нержавеющей стали — анод) выполняли с шагом 1 см при постоянном напряжении 160 В в течение 20, 40 и 60 с. Модифицированные УВ очищали в избытке воды и изопропилового спирта и выдерживали на воздухе в течение 24 ч. Процесс отверждения проходил в течение 2 ч при 90, 110 и 130 °С. Полученные модифицированные УВ маркировали соответственно УВ/ГО/НЧ Ag/20, УВ/ГО/НЧ Ag/40 и УВ/ГО/НЧ Ag/60.

Обсуждение результатов

Химическую структуру покрывающего слоя исследовали методами ИК спектроскопии. Для получения спектров использовали ИК-Фурье спектрометр IFS 66v/S (спектральный диапазон — 50–7500 cm^{-1} , предельное спектральное разрешение — 0,25 cm^{-1} , точность определения волновых чисел — 0,01 cm^{-1}).

На рис. 1 представлены спектры исходного и модифицированного УВ с различными пиками поглощения. По сравнению с исходными волокнами особенность УВ/ГО/НЧ Ag/60 — появление минимумов при 1020 и 1235 cm^{-1} , по-видимому, связанных с растяжением С–О–С. Минимум при 1375 cm^{-1} вызван растяжением сложноэфирной группы (COO–), минимумы при 1625 и 1720 cm^{-1} — растяжением –COOH и карбонильной группы (C=O). Минимум при 3360 cm^{-1} приходится на валентную вибрацию –ОН, что свидетельствует о закреплении частиц ГО на УВ.

Поверхностную топографию УВ анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего

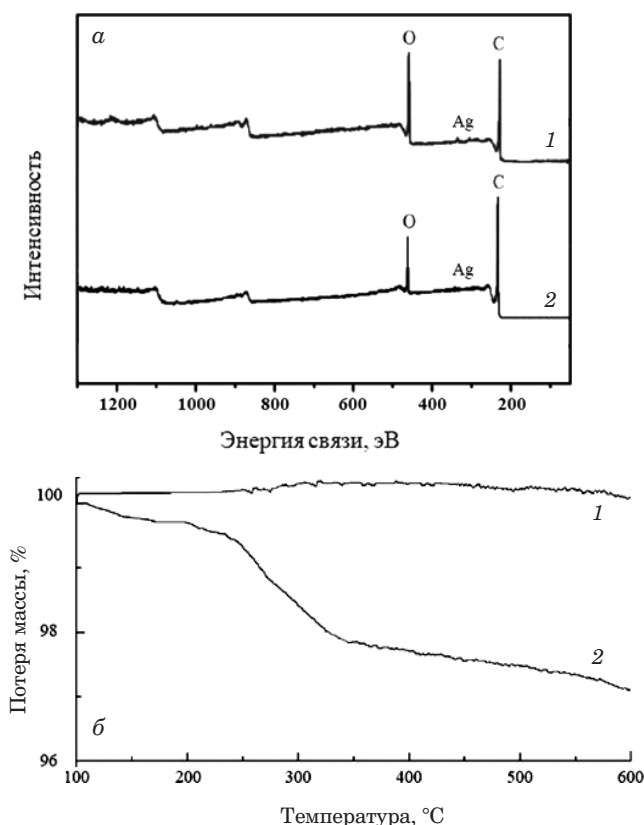


Рис. 3. РФЭС (а) и ТГА (б) исходного УВ (1) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (2)

Fig. 3. XPS (a) and TGA (b): 1 — CF; 2 — CF/GO/NP Ag/60

электронного микроскопа FEI Quanta 200. Для атомно-силовой микроскопии (АСМ) применяли микроскоп NTEGRA Prima.

На рис. 2 приведены результаты СЭМ и АСМ исходного УВ и УВ/ГО/НЧ Ag/60. Видно, что в топографии поверхности образцов имеются значительные различия. Так, исходное волокно имеет относительно гладкую и чистую поверхность с несколькими узкими канавками. Структура полученного УВ/ГО/НЧ Ag/60 включает несколько

слоев ГО и наночастиц серебра, поверхность характеризуется повышенной шероховатостью.

Морфология поверхности образцов также существенно различается. Если у исходных УВ она гладкая, то шероховатая поверхность УВ/ГО/НЧ Ag/60 покрыта выпуклостями (выступающими частицами ГО). Таким образом, отложение ГО повышает шероховатость поверхности УВ, что способствует улучшению смачиваемости и адгезии материала.

Количественный анализ химического состава (поверхности УВ) проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для этого использовали AXIS Ultra DLD, объединяющий иммерсионную линзу, систему компенсации заряда, анализатор со сферическим зеркалом и полусферический анализатор.

На рис. 3 представлены РФЭС-спектры некоторых элементов на поверхности УВ, показывающие изменения в энергии связи возбужденных фотоэлектронов. По сравнению с исходным волокном у УВ/ГО/НЧ Ag/60 наблюдали увеличение доли серебра и кислорода, а отношение углерода к кислороду, напротив, уменьшилось.

Термогравиметрический анализ (см. рис. 3) проводили на оборудовании TGA/DSC. Фиксировали потерю массы (около 2,8 %) в диапазоне 200 – 600 °С, что объясняется разложением групп амидных связей.

Зависимости электропроводности и эффективности экранирования от частоты приведены на рис. 4. Видно, что с увеличением времени электроосаждения электропроводность растет. У УВ/ГО/НЧ Ag/60 она достигает 9,58 См/м при частоте 10 ГГц, что в 2,5 раза больше, чем у исходного УВ. Это связано с тем, что введение восстановленного ГО и наночастиц серебра улучшает дисперсию и увеличивает электропроводящие свойства волокон и текстильных материалов.

Увеличение времени осаждения приводит также к повышению эффективности экранирова-

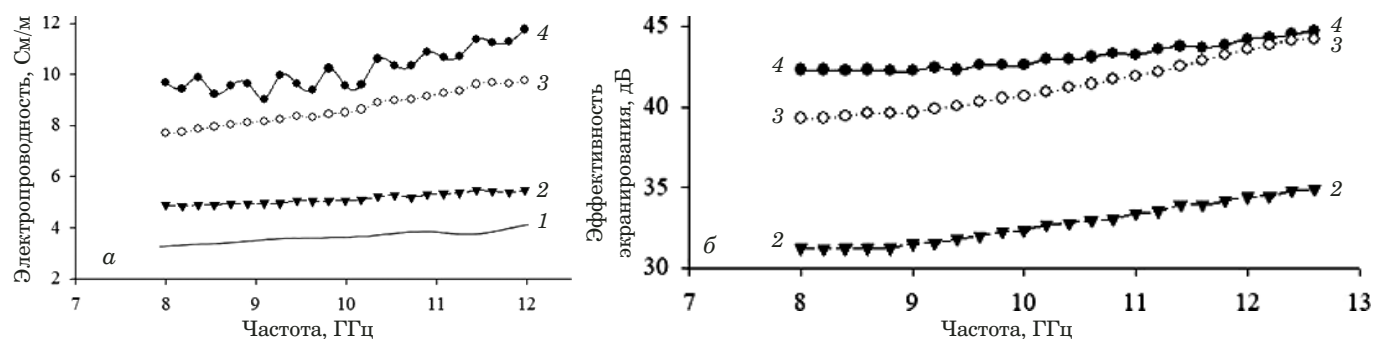


Рис. 4. Частотные зависимости электропроводности (а) и эффективности экранирования (б) для образцов исходного УВ (1), УВ/ГО/НЧ Ag/20 (2), УВ/ГО/НЧ Ag/40 (3) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (4)

Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity (a) and screening efficiency (b) for the samples of CF (1), CF/GO/NP Ag/20 (2), CF/GO/NP Ag/40 (3), CF/GO/NP Ag/60 (4)

ния. Отметим, что у УВ/ГО/НЧ Ag/60 она составляет 42,59 дБ при 10,0 ГГц, что на 24,4 % больше, чем у УВ/ГО/НЧ Ag/20 (32,2 дБ). Таким образом, восстановленный ГО на поверхности УВ с последующим увеличением времени осаждения способствует значительному улучшению экранирующих свойств волокон.

Заключение

Проведенные исследования показали, что метод электрофоретического осаждения ГО и наночастиц серебра позволяет получать волокна и текстильные материалы на их основе с повышенными показателями электропроводности (в 2,5 раза больше, чем у исходных материалов). Одновременно за счет нанесения ГО и наночастиц серебра меняется характер поверхности и химический состав волокон, что отражается в существенном росте шероховатости и поверхностной энергии материалов. Кроме того, введение наночастиц серебра способствует заполнению поверхностных трещин и повышению предела прочности. Модифицированные УВ обладают также высокой термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонов В. В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Ч. 3. Защита полимеров и красителей от фотоизлучения. — М.: МГУДТ, 2015. — 217 с.
2. Сапожников С. В., Сафонов В. В. Инновационные технологии в производстве электропроводящих текстильных материалов / Международная науч.-тех. конф. «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности»: сб. статей. — Витебск: УО «ВГТУ», 2018. С. 69 – 71.
3. Сафронов А. П., Калинин Е. Г., Котов Ю. А. и др. Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности / Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1 – 2. С. 162 – 169.
4. Побежимов Г. Б. Изготовление высокотемпературных сверхпроводящих композитов методом электрофоретического осаждения / Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007». — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2007.
5. Филиппов Н. С., Вандышева Н. В., Парашченко М. А. и др. Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану / Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 7. С. 995 – 1001.
6. Евдокимов В. Д., Клименко Л. П., Евдокимова А. Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: учеб. пособие-справочник. — Киев: Професионал, 2006. — 352 с.
7. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. — М.: Наука, 1976. — 332 с.
8. Zhao H. Fast and facile graphene oxide grafting on hydrophobic polyamide fabric via electrophoretic deposition route / J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. N 13. P 9504 – 9520.
9. Souri H. Electrical conductivity of the graphene nanoplatelets coated natural and synthetic fibres using electrophoretic deposition technique / Int. J. Smart Nano Mater. 2018. Vol. 9. N 3. P 1 – 16.
10. Avcu E. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review / Progr. Mater. Sci. 2019. Vol. 103. P 69 – 108.
11. Mahmood H. Enhancement of interfacial adhesion in glass fiber/epoxy composites by electrophoretic deposition of graphene oxide on glass fibers / Composites Sci. Technol. 2016. Vol. 126. P 149 – 157.
12. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. — М., 2007. — 500 с.
13. Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. — М.: Сайнс-пресс, 2007. — 194 с.
14. Колокольцев С. Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: учеб. пособие. — Долгопрудный: Интеллект, 2012. — 296 с.
15. Губин С. П., Илюшин А. С. Физико-химические проблемы наночастиц, графена, нанопорошков углерода и материалов на их основе. — М.: Физический факультет МГУ, 2015. — 196 с.
16. Чупров П. Н., Зайцев Е. В., Буслаева Е. Ю. и др. Электрофоретическое осаждение оксида графена на цилиндрическую поверхность микроволокон / Наносистемы. 2018. Т. 10. № 1. С. 65 – 70.
1. Safonov V. V. Protective polymer coatings and materials. Part 3. Protection of polymers and dyes from photo-radiation. — Moscow: MGUDT, 2015. — 217 p. [in Russian].
2. Sapozhnikov S. V., Safonov V. V. Innovative technologies in the production of electrically conductive textile materials / International Scientific and Technical Conference “Innovative technologies in the textile and light industry”: collections of articles. — Vitebsk: UO “VGTU”, 2018. P 69 – 71 [in Russian].
3. Safronov A. P., Kalinina E. G., Kotov Yu. A., et al. Electrophoretic deposition of nanopowders on a porous surface / Ross. Nanotekhnol. 2006. Vol. 1. N 1 – 2. P 162 – 169 [in Russian].
4. Bebezimov G. B. Manufacturing of high-temperature superconducting composites by electrophoretic deposition / International Conference of Young Scientists on Basic Sciences “Lomonosov-2007”. Chemistry. — Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2007 [in Russian].
5. Filippov N. S., Vandysheva N. V., Parashchenko M. A., et al. Electrophoretic deposition of colloidal CdS nanoparticles on an amorphous silicon membrane / Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov. 2014. Vol. 48. N 7. P 995 – 1001 [in Russian].
6. Evdokimov V. D., Klimenko L. P., Evdokimova A. N. Technology of hardening machine-building materials. — Kiev: Professional, 2006. — 352 p. [in Russian].
7. Duhin S. S., Deryagin B. V. Electrophoresis. — Moscow: Nauka, 1976. — 332 p. [in Russian].
8. Zhao H. Fast and facile graphene oxide grafting on hydrophobic polyamide fabric via electrophoretic deposition route / J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. N 13. P 9504 – 9520.
9. Souri H. Electrical conductivity of the graphene nanoplatelets coated natural and synthetic fibres using electrophoretic deposition technique / Int. J. Smart Nano Mater. 2018. Vol. 9. N 3. P 1 – 16.
10. Avcu E. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review / Progr. Mater. Sci. 2019. Vol. 103. P 69 – 108.
11. Mahmood H. Enhancement of interfacial adhesion in glass fiber/epoxy composites by electrophoretic deposition of graphene oxide on glass fibers / Composites Sci. Technol. 2016. Vol. 126. P 149 – 157.
12. Varshavsky V. Ya. Carbon fibers. — Moscow, 2007. — 500 p. [in Russian].
13. Meleshko A. I., Polovnikov S. P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. — Moscow: Science-press, 2007. — 194 p. [in Russian].
14. Kolokol'tsev S. N. Carbon Materials. Properties, technologies, applications: Tutorial. — Dolgoprudny: Intellect, 2012. — 296 p. [in Russian].
15. Gubin S. P., Ilyushin A. S. Physico-chemical problems of nanoparticles, graphene, carbon nanoforms and materials based on them. — Moscow: Fiz. Fakul't. MGU, 2015. — 196 p. [in Russian].
16. Chuprov P. N., Zaitsev E. V., Buslaeva E. U., et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide on the cylindrical surface of microfibers / Nanosistemy. 2018. Vol. 10. N 1. P 65 – 70.