

Р.М. РУДЕНКО,¹ О.О. ВОЙЦІХОВСЬКА,¹ В.М. ПОРОШИН,¹ М.В. ПЕТРИЧУК,²
М.О. ОГУРЦОВ,³ Ю.В. НОСКОВ,³ О.А. ПУД³

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: rudenko.romann@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова, 42, Київ 01133)

³ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України

(Харківське шосе, 50, Київ 02160)

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ЕЛЕКТРИЧНУ ПРОВІДНІСТЬ ТЕРНАРНОГО НАНОКОМПОЗИТА ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

УДК 539.2:537.31

У даній роботі представлено результати дослідження електричних властивостей плівки нових тернарних наноконкомпозитів діелектричного полімеру полівініліденфториду (ПВДФ), провідного полімеру поліаніліну, допованого додецилбензолсульфоновою кислотою (ПАНІ), з різним вмістом мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ). На основі результатів досліджень електричного опору наноконкомпозитів у широкому інтервалі температур 4,2–300 К показано, що при низьких температурах для наноконкомпозитів із вмістом МСВНТ 0–15 мас.% перенесення електричних зарядів відбувається за рахунок тунелювання носіїв заряду між локалізованими станами відповідно до механізму стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка $R \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$. Встановлено, що величина характеристичної температури T_0 і температурний інтервал стрибкової провідності залежать від вмісту МСВНТ. Збільшення вмісту МСВНТ у плівках наноконкомпозитів від 0–15 мас.% приводить до зменшення характеристичної температури T_0 на два порядки і звуження температурного інтервалу, в якому спостерігається стрибкова провідність, причому найбільш виражені зміни відбуваються в інтервалі вмісту МСВНТ 5–7,5 мас.%.

Ключові слова: наноконкомпозити, провідні полімери, поліанілін, вуглецеві нанотрубки, електричні властивості.

1. Вступ

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та провідні полімери, зокрема поліанілін (ПАНІ), викликають значний інтерес завдяки унікальним фізичним і хімічним властивостям, не притаманним традиційним напівпровідникам. Комбінування вуглецевих нанотрубок і провідних полімерів дозволяє створювати

ти поліфункціональні провідні композити, які, в свою чергу, набувають синергетичних і навіть, в деяких випадках, унікальних властивостей, придатних для створення нових електронних пристроїв [1–4]. Такі наноконкомпозитні матеріали можуть бути використані в електронних і термоелектронних приладах, акумуляторних батареях, суперконденсаторах, датчиках, антенах та ін. [5–9]. Розширити сферу застосування і поліпшити характеристики композитних матеріалів на основі ВНТ і провідних полімерів можна, додавши як третю компо-

© Р.М. РУДЕНКО, О.О. ВОЙЦІХОВСЬКА,
В.М. ПОРОШИН, М.В. ПЕТРИЧУК,
М.О. ОГУРЦОВ, Ю.В. НОСКОВ, О.А. ПУД, 2022

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 2

ненту непровідний полімер, який буде виконувати функції механічно і хімічно стабільної несучої матриці. Потрійні наноккомпозити можуть бути використані для створення антистатичного захисту, виступати в ролі матеріалу, здатного екранувати електромагнітні випромінювання, антикорозійного покриття, або мембран [10–15].

Незважаючи на те, що існує велика кількість робіт, які детально вивчають властивості бінарних систем з вмістом ПАНІ або ВНТ [1, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 16, 17 та ін.], особливості електричного транспорту в тернарних гібридних наноккомпозитах вивчені недостатньо. На відміну від однокомпонентних матеріалів, механізми переносу носіїв заряду в багатокомпонентних матеріалах, які мають в своєму складі і ВНТ, і провідні полімери, є більш складними [18–23]. Слід враховувати і те, що на результуючі властивості тернарних наноккомпозитів можуть впливати як специфічна взаємодія провідних і непровідних компонент, так і розподіл провідних наповнювачів в діелектричній матриці. Залежно від методу синтезу можливе формування провідної сітки з різною структурою або навіть спостереження подвійної перколяції [7, 11, 14, 16, 17]. В результаті властивості тернарного наноккомпозитного матеріалу можуть істотно відрізнятись від властивостей його компонент.

Раніше нами було досліджено [24] специфічну взаємодію компонентів тернарного наноккомпозита ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ на основі ПАНІ, допованого додецилбензолсульфонову кислоту (ДБСК), і мультістінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ), розподілених в діелектричній матриці полівініліденфториду (ПВДФ). Плівки ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ були отримані пресуванням МСВНТ і попередньо синтезованого бінарного порошку з морфологією “ядро–оболонка”, в якому ядром є субмікронна частинка ПВДФ, а оболонкою – тонкий шар ПАНІ. Було встановлено, що внаслідок взаємодії провідних наповнювачів ПАНІ та МСВНТ проявляються синергетичні властивості наноккомпозита в цілому, які не властиві окремим компонентам. Крім того, зміни морфології та електронної структури компоненти ПАНІ цих наноккомпозитів при збільшенні вмісту МСВНТ супроводжувалися суттєвими змінами їх електричних властивостей.

Як наслідок, виготовлення наноккомпозитів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ із заданими властивостями

ми вимагає вивчення і розуміння механізмів їх електричної провідності в широкому діапазоні температур. Тому в даній роботі ми дослідили і проаналізували вплив широкого діапазону вмісту МСВНТ (0,1, 0,5, 1, 3, 5, 7,5, 10, 15 мас.%) на електричну провідність тернарного наноккомпозита ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ в області низьких температур починаючи від температур рідкого гелію. Аналіз температурних залежностей електричного опору дозволив встановити, що при низьких температурах перенесення зарядів в досліджених зразках відповідає механізму стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка. У той же час варіювання електричних властивостей зі збільшенням вмісту МСВНТ вказує на суттєві якісні та кількісні зміни провідної перколяційної сітки в плівках ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ порівняно з ПВДФ/ПАНІ або МСВНТ.

2. Експеримент

Детальний опис методу отримання тернарних наноккомпозитів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ можна знайти в попередній нашій роботі [24]. Якщо коротко, отримання тернарного наноккомпозита можна розділити на два етапи. Спочатку був синтезований бінарний наноккомпозит ПВДФ/ПАНІ зі структурою “ядро–оболонка”, де ядром є ПВДФ, а в ролі оболонки виступає ПАНІ, допований ДБСК. Вміст провідного наповнювача ПАНІ в досліджених композиціях становить 4,8 мас.%. Після завершення процесу полімеризації дисперсну фазу бінарного наноккомпозита ПВДФ та ПАНІ промивали, а після сушили в динамічному вакуумі при температурі 333–343 К протягом трьох годин.

Підготовлений таким чином порошок наноккомпозита ПВДФ/ПАНІ був використаний для приготування як наноккомпозитних плівок ПВДФ/ПАНІ без додавання вуглецевих нанотрубок, так і плівок з вмістом 0,1 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%, 3 мас.%, 5 мас.%, 7,5 мас.%, 10 мас.%, 15 мас.% МСВНТ (виробництво компанії Arkema, Франція). Плівки були отримані шляхом високотемпературного пресування сумішей вихідних порошків ПВДФ/ПАНІ та МСВНТ за допомогою преса Sresac при навантаженні 3 тони на зразок протягом 1 хв. при 473 К. Товщина досліджуваних плівок становила 0,17 мм. У тексті далі тернарні наноккомпозити позначені як ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ_{xx}, де *xx* – це вміст МСВНТ в мас.%.

Електричні вимірювання проводили в гелієвому кріостаті в широкому діапазоні температур 4,2–300 К. Стабілізацію температури забезпечували за допомогою температурного регулятора UTRECS K43, який дозволяє контролювати температуру всередині кріостата з точністю до 0,01 К. Якісні електричні контакти були отримані шляхом нанесення срібної пасти. Вибір срібної пасти зумовлений тим, що робота виходу електрона з срібла приблизно рівна роботі виходу електрона з електропровідного полімеру поліаніліну та з вуглецевих нанотрубок. При вимірюваннях двох- та чотирьохконтактним методами відмінностей між отриманими значеннями опору не спостерігали. Значення питомого опору, отримані з результатів вимірювання в конфігурації Ван дер Пау, були розраховані шляхом усереднення по чотирьох парах контактів та по двох напрямках струму. Вольт-амперні характеристики (ВАХ), отримані двохконтактним методом, є симетричними та мають лінійний характер при кімнатних температурах. При низьких температурах вони демонструють неомічну поведінку, але залишаються симетричними.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показані вольт-амперні характеристики плівок приготовлених нанокompatивів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ. Для всіх досліджених зразків ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ (з вмістом 0–15 мас.% МСВНТ) ВАХ симетричні, і не залежать від напрямку проходження електричного струму. Крива, що відповідає вмісту МСВНТ 0,5 мас.% (рис. 1, а), демонструє виражений нелінійний характер при температурі 10 К, що проявляється при напругах більше 0,5 В. Подібний характер має крива для зразка із вмістом МСВНТ 15 мас.% при температурі 4,2 К (рис. 1, б). Нелінійність ВАХ може вказувати на те, що при температурах, близьких до гелієвих, перенесення зарядів в нанокompatивах ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ контролюється електричним полем, і має місце кулонівська взаємодія носіїв заряду.

Питомий опір досліджуваного бінарного нанокompatива ПВДФ/ПАНІ, виготовленого з попередньо синтезованих частинок ядро-оболонка, становить $5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м при 300 К. Таке значення менше, ніж відповідні значення аналогічних плівок, отриманих іншими методами [24, 25, 26, 27], однак узгоджується з відомими результатами до-

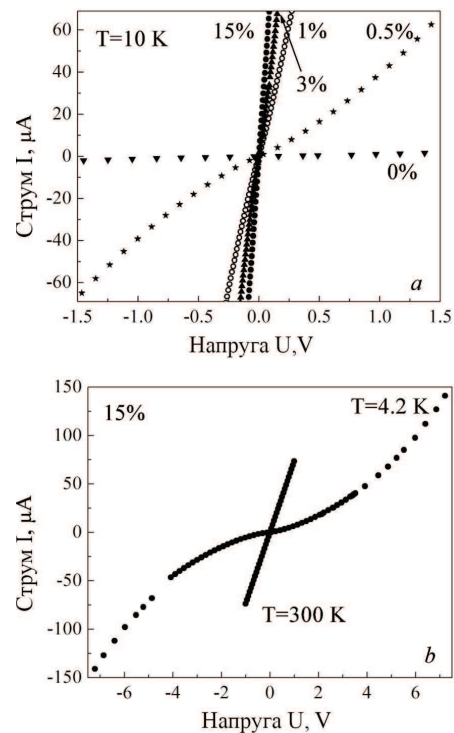


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики тернарних нанокompatивів: ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ з вмістом 0–15 мас.% МСВНТ при 10 К (а), ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 при 4,2 К та 300 К (б)

сліджень електричних властивостей подібних нанокompatивів ПВДФ/ПАНІ-ДБСК з перколяційним порогом $\sim 3,5$ мас.% [28]. Це свідчить про наявність у сформованому нами нанокompatиві якісної електропровідної перколяційної сітки допованого ПАНІ.

Виявилось, що при додаванні вуглецевих нанотрубок до бінарного нанокompatива ПВДФ/ПАНІ питомий електричний опір отриманих тернарних нанокompatивів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ $_{xx}$ при кімнатних температурах слабо залежить від їх вмісту і зменшується лише в кілька разів та становить для ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 $1,1 \cdot 10^{-2}$ Ом·м (рис. 2). Однак, при низьких температурах (4,2 К), питомий опір вихідного бінарного нанокompatива ПВДФ/ПАНІ вище на ~ 8 порядків, ніж при кімнатних температурах, і, відповідно, ефект від додавання МСВНТ проявляється значно сильніше та супроводжується нелінійним падінням питомого електричного опору тернарних нанокompatивів до менших значень, які, втім, дещо вищі, ніж при

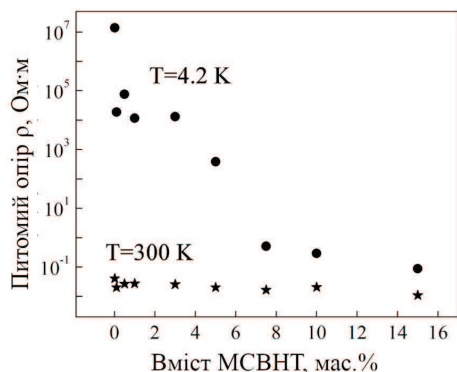


Рис. 2. Залежність питомого опору ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ від вмісту МСВНТ при температурах 4,2 К (кружки) та 300 К (зірочки)

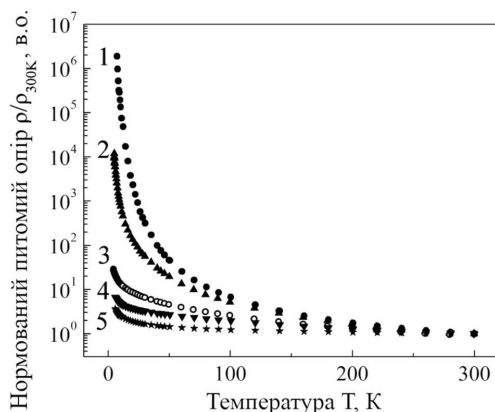


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору, нормовані на його величину при температурі 300 К, для нанокompозитного матеріалу: ПВДФ/ПАНІ (1), ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ5 (2), ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ7.5 (3), ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 (4), пресовані МСВНТ (5)

кімнатній температурі (рис. 2). Так, додавання лише $\sim 0,1$ мас. % вуглецевих нанотрубок знижує питомий опір приблизно на 2 порядки при температурі 4,2 К (для нанокompозита ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ0.1). Подальше збільшення вмісту в діапазоні 0,1–3 мас. % МСВНТ показує певну стабілізацію стану нанокompозитів із незначним зниженням їх питомого опору. Проте, при підвищенні вмісту МСВНТ до 5–7,5 мас. % знову спостерігається суттєве зменшення (близько чотирьох порядків) питомого опору в тернарних нанокompозитах ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ $_{xx}$ з подальшим виходом на асимптоту, типову для перколяційних систем [28]. Така специфічна поведінка досліджуваних нанокompозитів не тільки свідчить, про утво-

рення в них перколяційної сітки вуглецевих нанотрубок, а й дозволяє припустити її якісно різні стани при концентраціях МСВНТ 3 мас. % і 7,5 мас. %. Хоча, для більш глибокого розуміння цієї різниці потрібні подальші дослідження таких нанокompозитів, на цьому етапі можна припустити, що одним з факторів впливу, які спричиняють існування таких станів, є специфічні фізико-хімічні взаємодії обох електропровідних компонент (ПАНІ та МСВНТ) [24].

На рис. 3 показано температурні залежності питомого опору, нормованого на його величину при температурі 300 К, для нанокompозитних матеріалів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ різного складу. Для всіх зразків температурні залежності мають напівпровідниковий характер ($\partial R/\partial T < 0$), для яких, однак, при збільшенні вмісту МСВНТ, спостерігаються поступові зміни. Зокрема, бінарний нанокompозит ПВДФ/ПАНІ (рис. 3, крива 1) демонструє збільшення опору більше ніж на 6 порядків при зниженні до гелієвих температур. Проте при додаванні МСВНТ співвідношення опорів при мінімальній і максимальній температурах вимірювань знижується, і для зразка з максимальним вмістом МСВНТ (15 мас. %) ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 опір при $T = 4,2$ К у порівнянні з $T = 300$ К збільшується у вісім разів (рис. 3, крива 4). Як було показано нами раніше [24], такі зміни в тернарному нанокompозиті можуть бути зумовлені двома факторами, а саме: високим вмістом МСВНТ і специфічною фізико-хімічною взаємодією компонент МСВНТ та ПАНІ. Для порівняння, на рис. 3 (крива 5) показано температурну залежність електричного опору зразка пресованих МСВНТ. Як бачимо, температурна залежність нанокompозита ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 істотно відрізняється від кривої для зразка із пресованих МСВНТ. Зокрема, їх питомий опір при зниженні до гелієвих температур зростає всього лише в 5 разів. Такі відмінності вказують, вірогідно, на різну якість перколяційних сіток в цих зразках.

Раніше нами було показано [24], що в області низьких температур електрична провідність тернарних нанокompозитів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ1 та ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ10 відповідає механізму стрибкової провідності:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (1)$$

Характеристики тернарних нанокомпозитів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ

Зразок	Склад зразка, мас.%			Температурний інтервал для виразу (1), К	Показник p	T_0 , К
	ПВДФ	ПАНІ	МСВНТ			
ПВДФ/ПАНІ	95,2	4,8	0	4,2–300	0,52	2153
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ0,1	95,1	4,8	0,1	4,2–260	0,47	1005
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ0,5	94,7	4,8	0,5	4,2–220	0,48	1234
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ1	94,2	4,8	1	4,2–240	0,48	930
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ3	92,2	4,8	3	4,2–16	0,50	600
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ5	90,2	4,8	5	4,2–20	0,48	376
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ7,5	87,7	4,8	7,5	4,2–20	0,50	21
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ10	85,2	4,8	10	4,2–20	0,50	10
ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15	80,2	4,8	15	4,2–20	0,47	8,5

де ρ_0 – префактор, T_0 – характеристична температура, p – показник ступеня, величина якого визначається механізмом провідності.

Значення показника p , а також межі температурного діапазону, в якому реалізується стрибова провідність згідно з (1), зручно визначати, використовуючи логарифмічну похідну W [22, 29]:

$$W = -\frac{\partial(\ln\rho(T))}{\partial(\ln T)} = p \left(\frac{T_0}{T}\right)^p. \quad (2)$$

Аналіз показує, що температурні залежності опору потрійних нанокомпозитів ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ із вмістом МСВНТ 0–15 мас.% в області низьких температур відповідають залежності (1) при $p = 1/2$ (див. таблицю). Показник $p = 1/2$ властивий двом механізмам стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка, а саме провідності згідно з моделлю Мотта і моделлю Ефроса–Шкловського, які обґрунтовують перенесення зарядів тунелюванням носіїв заряду між локалізованими станами [22, 30]. На відміну від моделі Мотта, в якому щільність станів поблизу рівня Фермі вважається сталою, модель Ефроса–Шкловського передбачає зменшення щільності станів за рахунок кулонівської взаємодії носіїв заряду. Нелінійна поведінка ВАХ (рис. 1, *b*), а також великі зміни питомого опору при зниженні температури від 300 до 4,2 К ($\rho_{5\text{К}}/\rho_{300\text{К}} > 1000$), вказують на те, що в досліджених зразках перенесення зарядів відбувається відповідно до механізму стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка згідно з моделлю Ефроса–Шкловського [29, 30].

Значення характеристичної температури T_0 і верхня межа температурного діапазону стрибкової провідності залежать від вмісту МСВНТ в зразку. Так, для ПВДФ/ПАНІ стрибова провідність спостерігається практично в усьому дослідженому температурному діапазоні 4,2–300 К (рис. 4 *a, b*). При збільшенні вмісту МСВНТ до 3 мас.% верхня температура спостереження стрибкової провідності знижується. Подальше збільшення вмісту до 15 мас.% МСВНТ не веде до звуження діапазону температур, а електрична провідність відбувається при температурах 4,2–20 К відповідно до (1) (рис. 4 *c, d*).

При збільшенні вмісту МСВНТ (від 0,1 мас.% до 15 мас.%) характеристична температура знижується на два порядки (рис. 5). Слід зазначити, що незначна зміна концентрації МСВНТ в тернарному композиті від 5 мас.% до 7,5 мас.% спричиняє найбільш виражені зміни – характеристична температура T_0 знижується майже у 18 разів. Цей факт, разом із відсутністю змін ширини температурного діапазону стрибкової провідності (4,2–20 К) для зразків з вмістом, більш ніж 5 мас.% МСВНТ (див. таблицю), свідчить про сильні якісні зміни в провідній сітці. Отримані результати добре узгоджуються з високим вмістом МСВНТ та/або зі специфічною фізико-хімічною взаємодією компонентів тернарного нанокомпозита ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ, виявленою нами раніше [24], і вказують, що, ймовірно, при вмісті близько 5 мас.% МСВНТ відбуваються сильні перетворення електронної структури досліджених зразків.

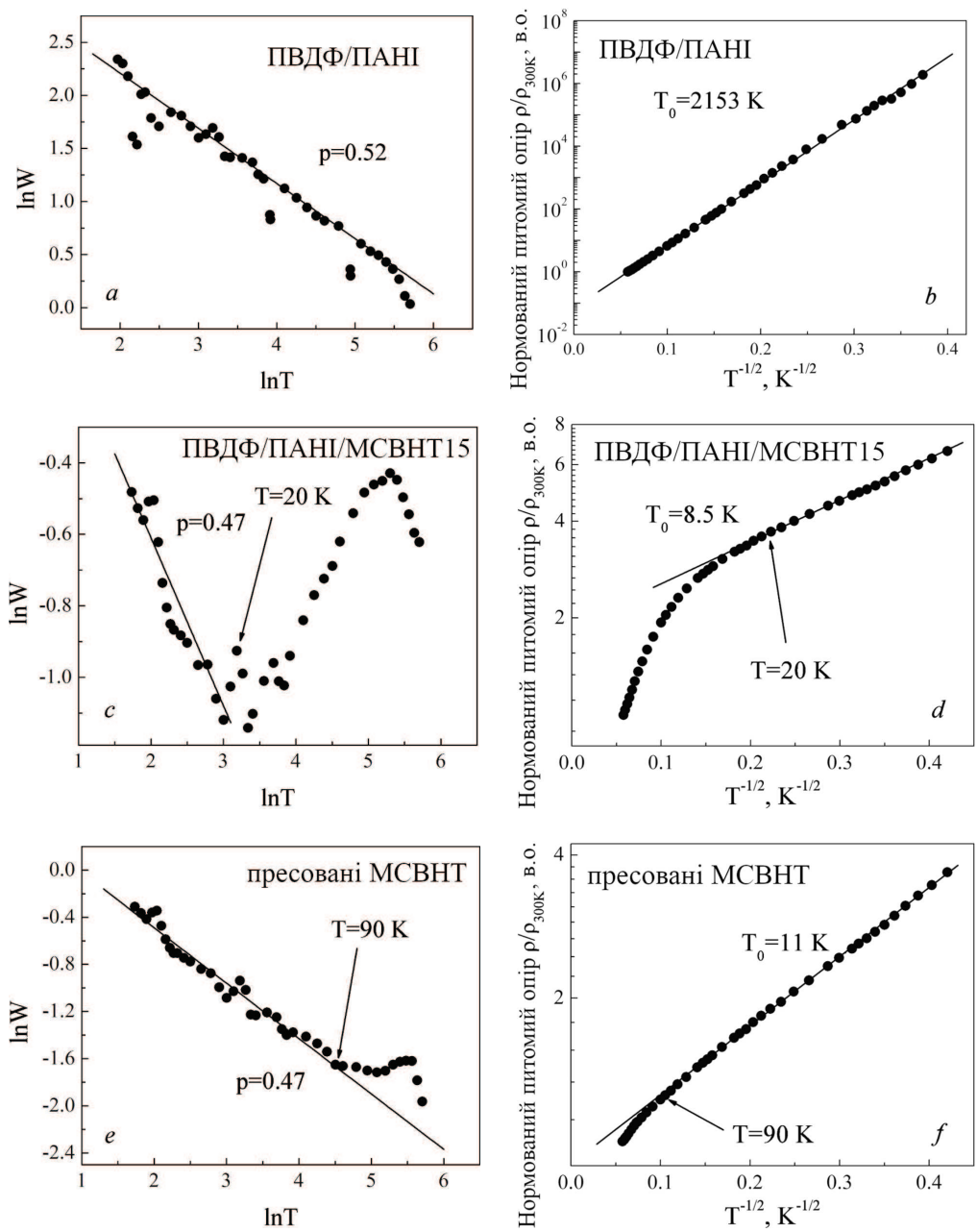


Рис. 4. Визначення значення показника p з виразу (1) як нахилу W в координатах $\ln W(\ln T)$ (а, с, е). Визначення значення характеристичної температури T_0 як нахилу нормованого питомого опору ρ/ρ_{300K} в координатах $\rho/\rho_{300K}(T^{-1/2})$ (b, d, f). ПВДФ/ПАНІ (а, b), ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 (с, d), пресовані МСВНТ (е, f)

Слід також звернути увагу на те, що значення характеристичної температури в нанокompозитах ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ може бути навіть нижче, ніж в зразку, що складається тільки з

вуглецевих нанотрубок (рис. 4 d, f). Так, для ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 характеристична температура $T_0 = 8,5$ К, що нижче, ніж для пресованих МСВНТ, в яких $T_0 = 11$ К. Менше

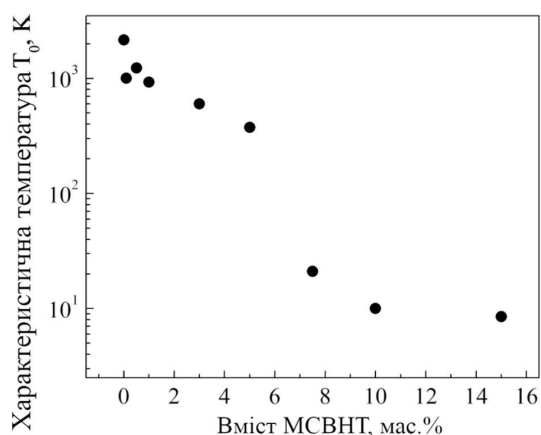


Рис. 5. Залежність характеристичної температури T_0 від вмісту МСВНТ в ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ

значення характеристичної температури свідчить про кращі умови для проходження електричного струму. Крім того, температурний діапазон, в якому має місце стрибова провідність нанокompозита із вмістом 15 мас.% МСВНТ, становить 4,2–20 К, що значно менше, ніж діапазон 4,2–90 К для зразка пресованих МСВНТ. Згідно з нашими попередніми дослідженнями [24], звуження діапазону температур, де спостерігається зазначений стрибоковий механізм провідності для ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ при більшому вмісті МСВНТ, відбувається внаслідок делокалізації носіїв заряду. Делокалізація носіїв заряду при більш низьких температурах також вказує на високу якість провідної мережі ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ. Таким чином, порівняння електричних властивостей зразків ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ15 та МСВНТ показує, що фізико-хімічна взаємодія провідних компонент ПАНІ та МСВНТ приводить до формування перколяційної сітки, яка може демонструвати характеристики, що перевершують властивості однокомпонентних зразків МСВНТ.

4. Висновки

Показано, що при низьких температурах перенесення носіїв заряду в тернарних нанокompозитах ПВДФ/ПАНІ/МСВНТ відбувається у відповідності з механізмом стрибової провідності зі змінною довжиною стрибка згідно з $R \sim \exp[(T_0/T)^{1/2}]$. Внаслідок збільшення вмісту МСВНТ знижується значення характеристичної температури T_0 і звужується температурний інтервал для спостере-

ження стрибової провідності до 4,2–20 К. Найбільш виражені зміни в значеннях характеристичної температури відбуваються, починаючи з інтервалу вмістів МСВНТ 5–7,5 мас.% з виходом на асимптоту. Це вказує на те, що при такому вмісті МСВНТ відбуваються сильні перетворення електронної структури досліджених зразків внаслідок високого вмісту МСВНТ та/або специфічної фізико-хімічної взаємодії МСВНТ з провідним полімером ПАНІ.

Звуження температурного діапазону спостереження стрибової провідності і менше значення характеристичної температури T_0 для тернарних нанокompозитів з високим вмістом МСВНТ, порівняно зі зразком пресованих МСВНТ, вказують на формування в сформованих тернарних нанокompозитах перколяційної сітки МСВНТ, яка демонструє кращі умови для проходження електричного струму та можливість делокалізації зарядів при нижчих температурах, порівняно із однокомпонентними зразками МСВНТ.

1. V.K. Sachdev, S. Bhattacharya, K. Patel, S.K. Sharma, N.C. Mehra, R.P. Tandon. Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon nanotube/polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 40201 (2014).
2. M. Petrychuk, V. Kovalenko, A. Pud, N. Ogurtsov, A. Gubin. Ternary magnetic nanocomposites based on core-shell Fe_3O_4 /polyaniline nanoparticles distributed in PVDF matrix. *Phys. Status Solidi A* **207**, 442 (2010).
3. Y. Long, Z. Chen, X. Zhang, J. Zhang, Z. Liu. Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1796 (2004).
4. Q. Cheng, J. Tang, N. Shinya, L.-C. Qin. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density. *J. Power Sources* **241**, 423 (2013).
5. P. Gajendran, R. Saraswathi. Polyaniline-carbon nanotube composites. *Pure Appl. Chem.* **80**, 2377 (2008).
6. Y. Wang, S. Zhang, Y. Deng. Semiconductor to metallic behavior transition in multi-wall carbon nanotubes/polyaniline composites with improved thermoelectric properties. *Mat. Lett.* **164**, 132 (2016).
7. N.A. Ogurtsov, Y.V. Noskov, V.N. Bliznyuk, V.G. Ilyin, J.L. Wojkiewicz, E.A. Fedorenko, A.A. Pud. Evolution and interdependence of structure and properties of nanocomposites of multiwall carbon nanotubes with polyaniline. *J. Phys. Chem. C* **120**, 230 (2016).
8. N.A. Ogurtsov, Yu.V. Noskov, O.S. Kruglyak, S.I. Bohvan, V.V. Klepko, M.V. Petrichuk, A.A. Pud. Effect of the

- dopant anion and oxidant on the structure and properties of nanocomposites of polypyrrole and carbon nanotubes. *Theor. Experim. Chem.* **54**, 114 (2018).
9. Z. Hamouda, J.-L. Wojkiewicz, A.A. Pud, L. Kone, S. Berghel, T. Lasri. Flexible UWB organic antenna for wearable technologies application. *IET Microwaves, Antennas & Propagation* **12**, 160 (2018).
 10. V. Khandelwal, S.K. Sahoo, A. Kumar, G. Manik. Study on the effect of carbon nanotube on the properties of electrically conductive epoxy/polyaniline adhesives. *J. Mater. Sci: Mater Electron* **28**, 14240 (2017).
 11. J.N. Martins, M. Kersch, V. Altstädt, R.V.B. Oliveira. Poly(vinylidene fluoride)/polyaniline/carbon nanotubes nanocomposites: Influence of preparation method and oscillatory shear on morphology and electrical conductivity. *Polymer Testing* **32**, 1511 (2013).
 12. T. Farrell, K. Wang, C.-W. Lin, R.B. Kaner. Organic dispersion of polyaniline and single-walled carbon nanotubes and polyblends with poly(methyl methacrylate). *Polymer* **129**, 1 (2017).
 13. B. Hudai, V. Gomes, J. Shi, C. Zhou, Z. Liu. Poly(vinylidene fluoride)/polyaniline/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membrane for natural organic matter removal. *Sep. Purif. Technol.* **190**, 143 (2018).
 14. H. Tan, X. Xu. Conductive properties and mechanism of various polymers doped with carbon nanotube/polyaniline hybrid nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* **128**, 155 (2016).
 15. A. Sarvi, U. Sundararaj. Rheological percolation in polystyrene composites filled with polyaniline-coated multiwall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **194**, 109 (2014).
 16. Y. Long, Z. Chen. Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1796 (2004).
 17. N.A. Ogurtsov, Yu.V. Noskov, K.Yu. Fatyeyeva, V.G. Ilyin, G.V. Dudarenko, A.A. Pud. Deep impact of the template on molecular weight, structure and oxidation state of the formed polyaniline. *J. Phys. Chem. B* **117**, 5306(2013).
 18. B.A. Danilchenko, N.A. Tripachko, E.A. Voitsihovska, I.I. Yaskovets, I.Yu. Uvarova, B. Sundqvist, Stability of the Tomonaga-Luttinger liquid state in gamma-irradiated carbon nanotube bundles. *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 475302 (2013).
 19. B.A. Danilchenko, N.A. Tripachko, S. Lev, M.V. Petrychuk, V.A. Sydoruk, B. Sundqvist, S.A. Vitusevich. 1/f noise and mechanisms of the conductivity in carbon nanotube bundles. *Carbon* **49**, 5201 (2011).
 20. S.A. Vitusevich, V.A. Sydoruk, M.V. Petrychuk, B.A. Danilchenko, N. Klein, A. Offenhausser, A. Ural, G. Bosman. Transport properties of single-walled carbon nanotube transistors after gamma radiation treatment. *J Appl Phys.* **107**, 063701 (2010).
 21. H. Gu, J. Guo, X. Yan, H. Wei, X. Zhang, J. Liu, Y. Huang, S. Wei, Z. Guo. Electrical transport and magnetoresistance in advanced polyaniline nanostructures and nanocomposites. *Polymer* **55**, 4405 (2014).
 22. A.B. Kaiser. Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1 (2001).
 23. S.D. Kang, G.J. Snyder. Charge-transport model for conducting polymers. *Nat. Mater.* **16**, 252 (2017).
 24. R.M. Rudenko, O.O. Voitsihovska, V.M. Poroshin, M.V. Petrychuk, S.P. Pavlyuk, A.S. Nikolenko, N.A. Ogurtsov, Yu.V. Noskov, D.O. Sydorov, A.A. Pud. Specific interactions and charge transport in ternary PVDF/polyaniline/MWCNT nanocomposite films. *Compos. Sci. Technol.* **198**, 108284 (2020).
 25. J.N. Martins, M. Kersch, V. Altstädt, R.V.B. Oliveira. Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends under oscillatory and steady shear conditions. *Polymer Test.* **32**, 862 (2013).
 26. S. Radhakrishnan, S.B. Kar. Effect of dopant ions on piezoresponse of polyaniline PVDF blends. *Proc. SPIE* **4934** (Smart materials II), 23 (2002).
 27. J.-K. Yuan, Z.-M. Dang, S.-H. Yao, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, J. Bai. Fabrication and dielectric properties of advanced high permittivity polyaniline/poly(vinylidene fluoride) nanohybrid films with high energy storage density. *J. Mater. Chem.* **20**, 2441 (2010).
 28. V.P. Privalko, S.M. Ponomarenko, E.G. Privalko, S.V. Lobkov, N.A. Rekhteta, A.A. Pud, A.S. Bandurenko, G.S. Shapoval. Structure/property relationships for poly(vinylidene fluoride)/doped polyaniline blends. *J. Macromol. Sci. B* **44**, 749 (2005).
 29. M. Ahlskog, M. Reghu, A.J. Heeger. The temperature dependence of the conductivity in the critical regime of the metal-insulator transition in conducting polymers. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 4145 (1997).
 30. C.O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao, T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke. Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: polypyrrole, polyaniline and poly alkylthiophenes. *Synthetic Metals* **75**, 229 (1995).

Одержано 30.08.21

*R.M. Rudenko, O.O. Voitsihovska,
V.M. Poroshin, M.V. Petrychuk, N.A. Ogurtsov,
Yu.V. Noskov, A.A. Pud*

INFLUENCE OF CARBON
NANOTUBES ON THE ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF PVDF/PANI/MWCNT
NANOCOMPOSITES AT LOW TEMPERATURES

The electrical properties of films of a new ternary nanocomposite – the dielectric polymer polyvinylidene fluoride (PVDF), the conducting polymer polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid (PANI), and multi-walled carbon nanotubes

(MWCNTs, 0–15 wt.%) – have been studied. Based on the results of electrical resistance, R , experiments in a wide temperature, T , interval of 4.2–300 K, it is shown that, at low temperatures, the charge transfer in the nanocomposites with the indicated MWCNT contents takes place via the tunneling of charge carriers between localized states and following the mechanism of variable-range hopping conductivity, $R \sim \exp[(T_0/T)^{1/2}]$. It is found that the characteristic temperature T_0 and the temperature interval of the hopping conductivity depend on the

MWCNT content. In particular, the increase of the MWCNT content in the nanocomposite films lowers the characteristic temperature T_0 by two orders of magnitude and narrows the temperature interval, where the hopping conductivity is observed, with the most pronounced changes occurring within an MWCNT content interval of 5–7.5 wt.%.

Keywords: nanocomposites, conducting polymers, polyaniline, carbon nanotubes, electrical properties.