

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Е.К. ЗАВОЙСКОГО
- ОБОСОБЛЕННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ
ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

Гарипов Ранис Рамисович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Хантимеров С.М.

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	13
1.1. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок.....	13
1.2. Очистка и функционализация углеродных нанотрубок.....	20
1.3. Композиционные материалы на основе полимерных сред и углеродных нанотрубок.....	25
1.4. Электропроводность композиционных материалов на основе полимерных сред, легированных углеродными нанотрубками.....	29
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1. Приборы и методы исследования.....	39
2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	39
2.1.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	39
2.1.3. Рентгеноструктурный анализ.....	39
2.1.4. Инфракрасная спектроскопия.....	40
2.1.5. Оптическая просвечивающая микроскопия.....	40
2.1.6. Сканирующая электронная микроскопия.....	40
2.1.7. ЛОВ-спектроскопия.....	40
2.1.8. Исследование электропроводности образцов полимерного композиционного материала.....	41
2.1.9. Исследование электрофизических свойств композиционного материала, сформированного во внешнем электрическом поле.....	42
2.2. Реактивы.....	43
2.3. Описание образцов, использованных в работе.....	43
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	48

3.1. Экспериментальное исследование морфологии исходных и функционализированных углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии.....	48
3.2. Экспериментальное исследование структурных характеристик исходных и функционализированных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	52
3.3. Экспериментальное исследование фазового состава функционализированных углеродных нанотрубок методом рентгеноструктурного анализа.....	57
3.4. Исследование состояния поверхности функционализированных углеродных нанотрубок методом ИК-спектроскопии.....	62
3.5. Выводы.....	67
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УНТ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	68
4.1. Экспериментальное исследование структуры композиционных материалов.....	68
4.2. Экспериментальное исследование электрофизических свойств композиционных материалов.....	70
4.3. Выводы.....	76
5. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ВО ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.....	77
5.1. Методика термохимической обработки углеродных нанотрубок и получения полимерных композиционных материалов на их основе.....	77
5.2. Порог перколяции в композиционном материале на основе полимера и углеродных нанотрубок.....	78

5.3. Механизм переноса носителей заряда в электропроводящих полимерных композиционных материалов.....	87
5.4. Перколяционная структура композиционного материала, сформированного во внешнем электрическом поле.....	94
5.5. Выводы.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	113
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	116
БЛАГОДАРНОСТИ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Одной из актуальных задач современного материаловедения является синтез и разработка новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. Среди таких материалов особое внимание привлекают композиционные материалы, основанные на использовании полимеров и углеродных наноструктур, особое место среди которых несомненно занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам являются объектами интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Введение в материал даже незначительного количества УНТ позволяет повысить механическую прочность, износостойкость, химическую устойчивость и в широких пределах варьировать электропроводность материала [1]. Так как углеродные нанотрубки преимущественно имеют полупроводниковый тип проводимости, то образуемые ими перколяционные каналы в композиционных материалах на основе диэлектриков будут представлять собой большое количество контактов типа полупроводник-диэлектрик-полупроводник. Углеродные нанотрубки формируются в виде одностенных (ОУНТ) и многостенных (МУНТ) структур. ОУНТ по своим физико-механическим, химическим и электрическим свойствам превосходят МУНТ [2]. С точки зрения фундаментальной науки УНТ представляют собой одномерную структуру, в которой возможна реализация необычных квантовых эффектов. Одной из перспективных областей прикладного применения УНТ все последние годы считается их использование в качестве добавок для направленного изменения свойств материалов.

При введении углеродных нанотрубок в различные среды основной проблемой является сложность получения их равномерного распределения в объеме модифицируемого материала, что обусловлено склонностью УНТ из-за их высокой поверхностной энергии к коагуляции и образованию агломератов [3].

После каталитического синтеза УНТ содержат примеси в виде остаточных частиц катализатора (металлов подгруппы железа) как в чистом виде, так и в виде

карбидов, а также различных форм аморфного углерода. Образование карбидов металлов обусловлено самим механизмом роста УНТ [4].

Для эффективного введения нанотрубок в состав различных материалов необходима их предварительная очистка и функционализация [5, 6]. Существует большое количество способов очистки и функционализации УНТ, например, окисление в газовой фазе [7, 8], окисление в парогазовой фазе [9], окисление в жидкой фазе [10-12]. Наиболее эффективным методом очистки и функционализации УНТ в настоящее время считается термохимическая обработка. Термохимическая обработка нанотрубок позволяет, с одной стороны, снизить количество примесей в образце, с другой - снизить поверхностную энергию УНТ за счет создания дефектов и прививки функциональных групп (функционализация). В зависимости от типа нанотрубок (ОУНТ или МУНТ) применяются различные способы термохимической обработки. Однако, в процессе такой обработки часто имеют место деструктивные процессы, приводящие к разрушению структуры нанотрубок [13].

В зависимости от типа УНТ воздействие термохимической обработки на структуру и физико-химические свойства нанотрубок отличается. В случае МУНТ, нанотрубка содержит несколько графеновых слоев, которые в совокупности определяют свойства УНТ, и окислитель воздействует в основном на внешний слой, что может не приводить к значительным изменениям их физико-механических свойств, однако будет приводит к ухудшению их проводящих свойств. В случае ОУНТ, нанотрубка имеет лишь один графеновый слой, следовательно, любое изменение в структуре будет приводить к значительному изменению их механических и электрофизических свойств. Поэтому существует необходимость применения «щадящих» режимов для обработки УНТ и новых подходов при модификации материалов. Кроме того, важное значение имеет влияние условий обработки углеродных нанотрубок на их структуру и перколяционную структуру композиционных материалов на их основе. Таким образом, задача создания и исследования композитных структур на основе полимеров и углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими

свойствами, несомненно, представляет собой актуальное направление в современном материаловедении.

Актуальность выбранной тематики подтверждается также тем, что настоящая работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № № 18-48-160021 p_a) и индивидуальных грантов Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК 2017» (проект №12765ГУ/2017) и Инвестиционно-венчурного фонда Республики Татарстан в рамках XIV конкурса «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» по направлению «Молодежный инновационный проект» (проект №113/117/2018).

Методология и методы научных исследований

Целью настоящей работы является разработка оригинальных методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и функционализированных углеродных нанотрубок, и установление закономерностей изменения их электрофизических свойств в зависимости от условий функционализации (способов и параметров их обработки) УНТ, а также методов приготовления данных композитов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование влияния различных окислительных составов на структуру и поверхность углеродных нанотрубок и электропроводность полимерных композитов на их основе;
- исследование электропроводящих свойств композиционного материала на основе полимерных сред, легированных функционализированными углеродными нанотрубками на переменном и постоянном токе и определение порога перколяции в образцах композиционного материала;
- исследование температурных зависимостей электропроводности композиционного материала и установление механизмов проводимости;
- исследование электрофизических свойств композиционного материала, полученного в условиях наложения постоянных и переменных электрических полей.

Методы исследования

В диссертационной работе для исследования образцов использовались следующие методы: рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопия, импедансная спектроскопия и исследования электропроводности образцов методом ван дер Пау.

Научная новизна работы

1. Разработана оригинальная методика очистки и функционализации углеродных нанотрубок, которая позволяет термохимическим методом прививать заданные гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность углеродных нанотрубок для их последующего введения в полимерную матрицу. Методом ИК-спектроскопии установлено, что обработка углеродных нанотрубок в органических кислотах позволяет прививать гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность нанотрубок, а присутствие в смеси окислителя пергидроля приводит к значительному снижению количества эфирных групп и увеличению содержания гидроксильных и кетонных групп.

2. Установлено влияние термохимической обработки углеродных нанотрубок в различных окислительных составах на основе органических кислот на электропроводность композиционного материала на основе полимера и функционализированных УНТ. Обнаружено, что в зависимости от состава окислителя электропроводность композиционного материала может быть выше или ниже в несколько раз по сравнению с электропроводностью образцов на основе необработанных УНТ.

3. Исследована концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала на основе полимера и функционализированных углеродных нанотрубок. Определен порог перколяции и механизмы проводимости образцов композиционного материала. Установлено, что перенос носителей заряда в разработанных композиционных материалах осуществляется в соответствии с

моделью туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе.

4. Исследованы электрические свойства композиционного материала на основе функционализированных углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отвержденного в постоянном и переменном электрических полях. Определены динамические характеристики электропроводности при приложении постоянного электрического поля в процессе отверждения. Установлено, что при увеличении напряженности внешнего электрического поля происходит улучшение электропроводящих свойств композиционного материала. Однако при превышении некоторой пороговой величины напряженности происходит разрушение полимерной матрицы из-за большой величины протекающего тока и, соответственно, высокого тепловыделения. Установлено, что эффективность влияния внешнего постоянного и переменного электрических полей возрастает по мере уменьшения концентрации углеродных нанотрубок. Установлено, что переменное электрическое поле более эффективно при создании перколяционной структуры в материале. Установлено, что повышение электропроводности композиционного материала во внешнем электрическом поле достигается за счет перераспределения углеродных нанотрубок и их переориентации вдоль направления электрического поля, а также за счет снижения контактного сопротивления между нанотрубками в перколяционном канале за счет агломерирования.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых знаний о влиянии условий обработки углеродных нанотрубок на их структурные свойства и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе, взаимодействии наполнителя с матрицей модифицируемого материала и механизмах формирования перколяционной структуры в композиционных материалах.

Практическая значимость работы заключается в разработке оригинальных методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и углеродных нанотрубок для получения электропроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий с заданной величиной электропроводности.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика одностадийной жидкофазной очистки и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок без кипения в растворах окислительных сред в течение короткого времени (не более двух часов), обеспечивающая сохранение их структуры.

2. Электропроводность полимерных композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, обработанных в смесях $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, ниже, чем у образцов на основе необработанных нанотрубок, а у образцов, на основе обработанных в смесях $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ и $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$, выше при одинаковых концентрациях наполнителя в полимерной матрице.

3. Оригинальная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, обеспечивающая равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и получение композиционных материалов с заданными электропроводящими свойствами, которая, в отличие от существующих способов (введение углеродных нанотрубок в виде порошка или в виде дисперсий в растворителе), заключается во введении в полимерную матрицу пасты (нанотрубки/растворитель), получаемую путем фильтрации однородной дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе.

4. Перенос носителей заряда в композиционном материале на основе эпоксидной смолы и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок при концентрациях нанотрубок до 1 вес.% осуществляется по перколяционным каналам по механизму туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе.

5. Электрические поля, прикладываемые в процессе отверждения композиционного материала на основе эпоксидной смолы и углеродных

нанотрубок, позволяют повысить электропроводность композиционного материала за счет перераспределения и переориентации углеродных нанотрубок в полимерной матрице с образованием перколяционной структуры.

Соответствие диссертации научной специальности.

Диссертация соответствует специальности 1.3.11 – Физика полупроводников. Представленные в ней результаты соответствуют пункту 1 паспорта специальности «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности», пункту 4 «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления» и пункту 6 «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах».

Достоверность результатов работы определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования, тщательным выбором образцов и всех деталей эксперимента, многократной повторяемостью экспериментальных результатов, теоретическим обоснованием экспериментальных результатов.

Апробация работы

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных и Российских конференциях, форумах и симпозиумах: четвертый и пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018, 2019), Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2020), Международная научная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2021), Международный семинар «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (Казань, 2022).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, из них 4 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, одна статья в журнале, рецензируемой в РИНЦ, а также в материалах и тезисах вышеперечисленных конференций. Список публикаций автора приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора

Участие в обсуждении цели и задач представленной работы; разработка физико-химических основ технологии получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; изготовление образцов функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; разработка и создание специальной установки и исследование электропроводящих свойств образцов композиционного материала; обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных; участие в написании, оформлении и подготовке статей в печать.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 136 страниц текста, включая 57 рисунков и 4 таблицы. Библиография содержит 145 наименований.

1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки представляют собой одномерные цилиндрические структуры, состоящие из одного или нескольких графеновых слоев, свернутых в трубку. Графен состоит из правильных шестиугольников, узлами которых являются атомы углерода в состоянии sp^2 гибридизации. Гибридованные орбитали атомов углерода участвуют в образовании С-С σ -связей, а не гибридованные р-орбитали атомов углерода участвуют в образовании С-С π -связей, причем формируется общее р-электронное облако над и под графеновой плоскостью (Рисунок 1.1). Однако общее р-электронное облако в УНТ деформируется, растягиваясь по внешней поверхности нанотрубок и сжимается во внутренней части, при этом степень деформации электронного облака увеличивается по мере уменьшения диаметра трубок [14].

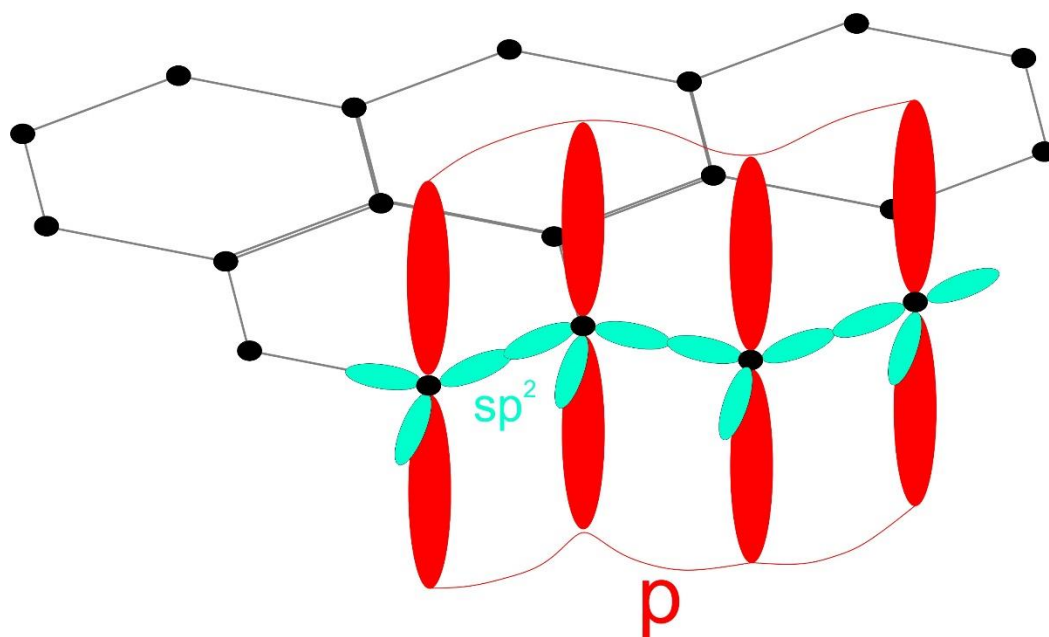


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение графеновой плоскости

Углеродные нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродосодержащих материалов при повышенных температурах и наиболее распространенными методами синтеза (УНТ) являются электродуговой метод [15-16], лазерная абляция [17-18] и химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition) [19-20].

Суть электродугового метода или же метода дугового разряда (Arc discharge) заключается в распылении графитового анода в инертной атмосфере и осаждении углеродного материала на катоде, как и при синтезе фуллеренов. Однако условия процесса синтеза отличаются тем, что синтез УНТ происходит при низких плотностях тока дугового разряда и высоком давлении инертной атмосферы при большем диаметре катода, чем при синтезе фуллеренов [21]. Присутствие в графитовом аноде металлов из группы железа оказывают каталитическое воздействие на формирование углеродных нанотрубок и способствуют увеличению выхода УНТ до 60% [22]. Углеродный депозит, формируемый на катоде и стенках камеры, наряду с углеродными нанотрубками содержит различные формы углеродных частиц (углеродная сажа). Факторами, влияющими на стабильность протекания процесса и на качественные характеристики УНТ, являются напряжение, плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих устройств, природа и чистота материала электродов, соотношение их геометрических размеров, а также ряд параметров, которым трудно дать количественную оценку, например, скорость охлаждения углеродных паров, и др. [23]. Отличительной особенностью рассматриваемого способа синтеза УНТ является то, что именно с его помощью получают наиболее качественные нанотрубки длиной до нескольких микрометров с близкими морфологическими показателями и диаметром от 1 до 5 нм. Вместе с тем следует отметить, что достижение такого высокого качества сопряжено с большими технологическими трудностями, связанными, в первую очередь, с необходимостью осуществления многостадийной очистки продукта от сажевых включений и других примесей [24].

Метод лазерной абляции (Laser ablation) основан на испарении в высокотемпературном реакторе мишени, содержащей графит. В процессе синтеза в нагретой атмосфере инертного газа лазерный луч фокусируется на мишень, содержащую металл и графит. Образованные в процессе синтеза углеродные частицы осаждаются на охлаждаемой поверхности реактора и на коллекторе. Данным методом синтезируются в основном одностенные углеродные нанотрубки. По сравнению с методом дугового разряда, прямое испарение позволяет обеспечить более детальный контроль условий роста и производить нанотрубки высокого качества. Кроме того, выход УНТ составляет порядка 70%. Фундаментальные же принципы, лежащие в основе производства одностенных УНТ методом лазерного испарения такие же, как и в методе дугового разряда: атомы углерода начинают скапливаться и образовывать соединение в месте нахождения частиц металлического катализатора [25].

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) основан на пиролизе углерод содержащих газов, паров, жидкостей и твердых веществ (например, полимеры). Углеродные нанотрубки осаждаются на подложку с частицами металлического катализатора и размеры таких металлических частиц определяют диаметр нанотрубок. Механизм роста УНТ в данном методе заключается в термическом разложении углеродсодержащего прекурсора и растворении полученного углерода в наночастице металла. По мере повышения концентрации углерода в металлической частице-катализаторе создаются условия, при которых энергетически более выгодным становится выделение излишнего углерода в полуфуллерен, который и является концом УНТ. Далее избыточный углерод расходуется на образование углерод-углеродных связей, и полусфера поднимается от расплава преобразуясь в цилиндрическую структуру. Современные методы синтеза позволяют получать материал с большим содержанием УНТ, до 90-95% по массе. Следует отметить, что УНТ, синтезированные CVD методом сильно отличаются от тех, что получены дуговым и абляционным методами. Как правило, они содержат большее количество дефектов, имеют широкий разброс по диаметрам и длинам, большие межслоевые расстояния. Поэтому, несмотря на кажущуюся

простоту технологии, пиролизические методы синтеза требуют тщательного подхода к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса [26-29].

Структура углеродных нанотрубок

Идеальные УНТ представляют собой протяженные цилиндрические структуры, образованные из графеновых листов. Графен представляет собой двумерную структуру толщиной в один атом, образованную из атомов углерода, лежащих в узлах шестиугольников. При сворачивании графена в цилиндр разными способами можно получить три формы цилиндрических УНТ: кресельные (две С-С связи шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси нанотрубки), зигзагообразные (две С-С связи шестиугольника ориентированы параллельно оси нанотрубки) и хиральные (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси нанотрубки под углом, отличным от 0 или 90°) (Рисунок 1.2) [30].

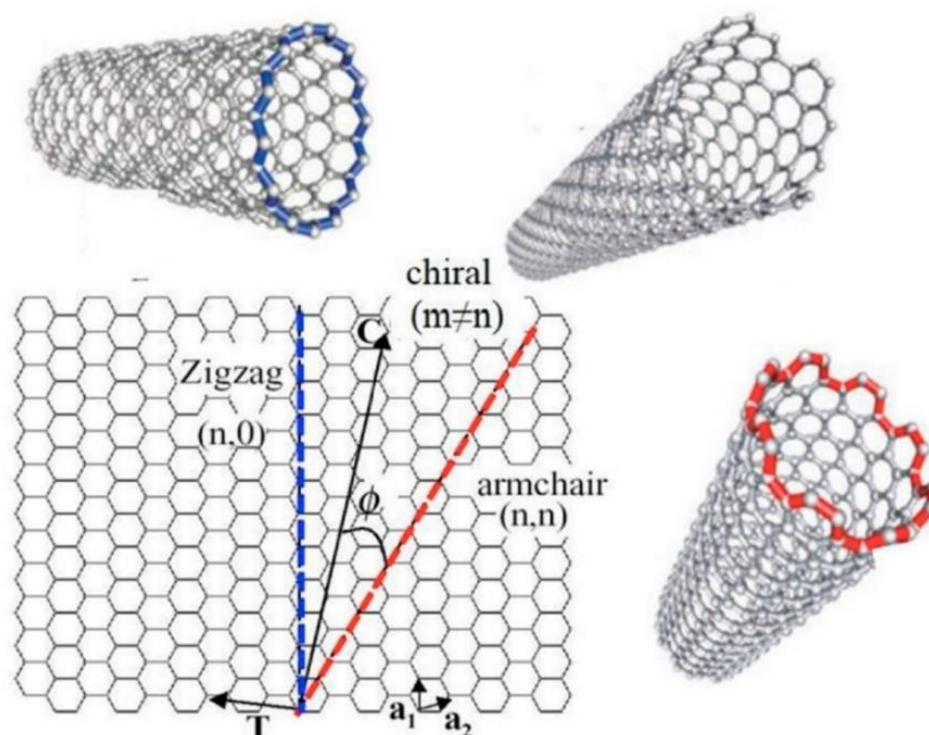


Рисунок 1.2 – Модель преобразования графеновой плоскости в нанотрубку [30]

Взаимная ориентация гексагональной сетки графена и продольной оси нанотрубки определяет важную структурную характеристику – хиральность. Хиральность определяется двумя целыми числами (m, n) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником в начале координат. Сумма этих чисел m и n равняется числу шестиугольников, составляющих диаметр цилиндра. Как видно из Рисунка 1.2 хиральность зигзагообразных углеродных нанотрубок $(n, 0)$, кресельных (n, n) . Вектор c , на рисунке, определяет направление сворачивания графенового листа для образования углеродной нанотрубки и определяется как $c = na_1 + ma_2$, где n, m – действительные числа, a_1, a_2 – единичные вектора в графитовой плоскости. Исходя из этого диаметр углеродных нанотрубок может быть определена из формулы:

$$d = \frac{c}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.1)$$

где $a = \sqrt{3} \cdot d_{C-C}$ – постоянная решетки.

Угол, под которым располагаются C-C связи гексагональной ячейки углерода к оси нанотрубки, может быть определен из формулы:

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n+m} \right] \quad (1.2)$$

Хиральность углеродных нанотрубок определяет электрофизические свойства углеродных нанотрубок. В зависимости от хиральности углеродные нанотрубки могут иметь металлический или полупроводниковый типы проводимости с разной величиной запрещенной зоны. Это обусловлено деформацией p-электронного облака [31, 32].

Следует отметить, что идеальные углеродные нанотрубки на концах имеют «шапочку» в виде половины фуллерена. А как известно, фуллерены в основном состоят из пентагонов и гексагонов [33-35], что считается дефектом структуры

УНТ. Часто концентрация дефектов на двух концах УНТ больше, чем других типов дефектов и их комбинаций, присущих нанотрубкам. Активные концы УНТ вносят основной вклад в окисление нанотрубок, что отражается в профилях, получаемых при термогравиметрическом анализе, и исключает прямое наблюдение активности других присутствующих дефектов [36].

В реальных углеродных нанотрубках наряду с концевыми дефектами появляются дефекты вращения связи и дефекты, содержащие не гексагональные кольца. Из-за дефектов вращения связи не нарушается связь между углеродными атомами и sp^2 –гибридизация, но происходит преобразование четырех соседних гексагонов в два пятиугольника и два семиугольника. Такая конфигурация известна как дефект Стоуна-Уэльса (Stone-Wales defect - SW) [37-39]. Данный тип дефекта является долгоживущим, так как нахождение в графеновой сетке препятствует их диссоциации. SW дефекты приводят к сгибу углеродной нанотрубки и изменению ее хиральности, что может приводить к различной проводимости по обе стороны изгиба и соответственно возникает гетеропереход.

В зависимости от количества графеновых слоев выделяют одностенные [40-42] и многостенные [43-45] углеродные нанотрубки. Однако, нередко в отдельную категорию относят двух и трехслойные углеродные нанотрубки, которые по своим свойствам занимают промежуточное положение. Кроме того, УНТ могут быть строго цилиндрическими или представлять собой структуру типа «свиток». В некоторых случаях углеродные нанотрубки могут формировать не цилиндрическую структуру, а структуру типа «шестигранная призма» или более сложные структуры близкие по строению к углеродным нановолокнам. В многостенных углеродных нанотрубках расстояние между графеновыми слоями чаще всего близко к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм) [46]. Однако в многостенных УНТ появляется новый тип дефектов, связанный с упаковкой графеновых слоев и с увеличением числа слоев количество дефектов возрастает. Суть дефекта аналогичен дислокации в твердом теле и заключается в том, что в процессе роста МУНТ возможно прекращение роста графенового слоя.

Физико-химические свойства УНТ

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическими свойствами такими как высокая удельная поверхность, химическая и термическая стойкость, механическая прочность и электропроводность. Данные свойства обусловлены sp^2 – C–C связями и высокой долей поверхностных атомов по отношению к числу всех атомов [47]. Благодаря высокой доле поверхностных атомов УНТ имеют высокую поверхностную энергию, что приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию между отдельными углеродными нанотрубками, которое при параллельном расположении УНТ может составлять величины порядка 0,5-0,75 эВ на 1 нм длины [48]. Из-за электростатического взаимодействия углеродных нанотрубок происходит их агломерирование. ОУНТ имеют более высокую поверхностную энергию по сравнению с МУНТ и поэтому в исходном виде синтезируются в виде переплетенных пучков [49], при этом взаимодействие происходит по всей поверхности нанотрубок. Благодаря образованию пучков достигается снижение их поверхностной энергии. В МУНТ благодаря большому количеству графеновых слоев, как и в случае с пучками из ОУНТ, достигается снижение поверхностной энергии.

По механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга одностенных УНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа. [50].

Проводимость углеродных нанотрубок в значительной степени определяется их хиральностью и структурными особенностями (наличие дефектов, длина, диаметр) [51-53]. В зависимости от угла сворачивания графенового листа, при образовании нанотрубки могут проявляться металлический и полупроводниковый тип проводимости [54]. Основным носителем заряда в углеродных нанотрубках, которые вносят основной вклад в проводимость, являются электроны. Следует отметить, что в углеродных нанотрубках существует значительная анизотропия проводимости вдоль и перпендикулярно оси нанотрубки разница в электропроводности может составлять несколько порядков.

1.2. Очистка и функционализация углеродных нанотрубок

Существующие методы синтеза не позволяют получать углеродные нанотрубки в чистом виде без примесей [55-57]. Это связано с механизмом образования углеродных нанотрубок, суть которого заключается в накоплении углерода в определенной локации до концентрации, при которой энергетически выгодным становится переход углерода в упорядоченную каркасную структуру (цилиндр, замкнутый полусферой). В данном процессе образуется большое количество разупорядоченного углерода – углеродная сажа. Для снижения количества углеродной сажи и увеличения выхода углеродных нанотрубок целесообразно применение дополнительных частиц, которые будут служить центрами накопления углерода и снижать требуемую концентрацию углерода, после которой энергетически выгодным становится переход углерода в упорядоченную периодическую структуру. Такие частицы называют катализаторами, в качестве которых (в зависимости от способа синтеза УНТ) применяют металлические частицы из подгруппы железа и их сплавы [58-60].

Таким образом, продуктом синтеза углеродных нанотрубок является смесь углеродных нанотрубок, углеродной сажи и карбонизированных частиц катализатора. Для выделения из полученной массы УНТ и удаления примесей применяется процедура их очистки.

Удаление аморфного углерода может достигаться путем высокотемпературного отжига как в инертной атмосфере, так и в присутствии газов, которые способствуют окислению (в кислородсодержащей атмосфере) или восстановлению (в атмосфере водорода) углерода [61-63]. Следует отметить, что чаще всего применяется окисление углерода. Существует так же и более сложные способы очистки, такие как магнитная сепарация и микрофльтрация [64, 65]. Однако они обладают низкой производительностью.

В процессе высокотемпературного отжига происходит одновременное окисление УНТ и углеродных образований, но скорость окисления при разных температурах отличается. При температурах порядка 400 – 500°C

преимущественно окисляется аморфный углерод. Скорость окисления УНТ увеличивается при температурах выше 500°C. Окисление углерода происходит в местах структурных дефектов и в местах с ослабленными углерод-углеродными связями, а именно полуфуллереновая «шапочка», которой замыкается углеродная нанотрубка. Наряду с удалением аморфного углерода происходит декарбонизация частиц металлического катализатора, благодаря чему они могут быть легче удалены при дальнейшей обработке. Кроме того, некоторая часть катализатора может находиться в инкапсулированном состоянии внутри углеродной нанотрубки и в данном случае благодаря отжигу частицы катализатора также могут быть удалены.

Для удаления остаточных частиц металлического катализатора применяют кислотную промывку. Для этого в основном применяют сильные кислоты такие как HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , а также их смеси. Выбор кислоты для проведения очистки от катализатора обусловлен типом катализатора [66-70]. В зависимости от типа металлического катализатора более эффективными могут быть и щелочи [71]. Эффективность очистки углеродных нанотрубок от остаточных частиц катализатора можно повысить путем ультразвукового или микроволнового воздействия.

Процедура очистки углеродных нанотрубок неизбежно приводит к появлению дефектов и изменению физико-химических, электронных и механических свойств углеродных нанотрубок. В частности, при кислотной обработке УНТ наблюдается их укорочение [72]. Данный эффект связан с так называемой «активацией» углеродных нанотрубок за счет окисления полусферических концов УНТ и окисления углерода в областях с ослабленными С-С связями (в местах изгиба нанотрубки). Эффект укорочения в значительной степени проявляется при применении ультразвукового воздействия. При этом появляется большое количество оборванных химических связей, которые могут образовывать химические связи с окружающими веществами [73-76].

Из данных литературы видно, что в основном для очистки углеродных нанотрубок применяют комбинации вышеперечисленных методов. В этом плане,

довольно эффективным представляется окисление углеродных нанотрубок в жидкой фазе при ультразвуковом воздействии с нагревом смеси. В отличие от вышеизложенных подходов, данная методика может позволить проводить очистку УНТ от примесей за одну стадию. В частности, ряд окислителей, применяемых для удаления остаточных частиц катализатора, могут окислять и углерод, а нагрев будет способствовать ускорению окисления. При этом, ультразвуковое диспергирование наряду с разделением УНТ на отдельные нанотрубки или пучки также будет способствовать повышению эффективности очистки. Кроме того, в процессе очистки углеродных нанотрубок от примесей, УНТ могут быть также ковалентно функционализированы. Однако остается открытым вопрос о влиянии такой обработки на структуру и физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Таким образом, в качестве перспективного метода предварительной обработки углеродных нанотрубок можно рассматривать комбинированный метод термохимической обработки. При этом, актуальным вопросом является влияние такой обработки на структуру углеродных нанотрубок и материалов на их основе, в частности проводящих полимерных композиционных материалов. Также важной задачей является поиск оптимальных условий обработки углеродных нанотрубок для их дальнейшего введения полимерные среды.

Агломерация углеродных нанотрубок является основной проблемой для их применения в качестве наполнителей в различные материалы для получения композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами [77, 78]. Так как в композиционных материалах важное значение имеет равномерность распределения легирующих добавок, а физические методы не всегда эффективны, целесообразно изменить химические свойства поверхности нанотрубок путем функционализации, т.е. путем прикрепления к поверхности углеродных нанотрубок различных молекулярных образований, которые позволят снизить поверхностную энергию углеродных нанотрубок. Функционализация поверхности УНТ может быть ковалентной и нековалентной.

Нековалентная функционализация происходит благодаря адсорбции катионных, анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), биомолекул и полимеров на поверхности УНТ и приводит к получению стабильных дисперсий в водных и органических средах. Условиями эффективной нековалентной функционализации является образование стабильных мицеллярных структур вокруг углеродных нанотрубок. При этом ПАВ должно способствовать преодолению сил, связывающих УНТ друг с другом. Поэтому необходимо, чтобы ПАВ имел разветвленный и длинный «хвост», помогающий образованию протяженной сольватной оболочки [79-80]. Кроме того, эффективность функционализации в значительной степени зависит от соотношения УНТ/растворитель/ПАВ.

Для проведения нековалентной функционализации углеродных нанотрубок чаще всего применяют простые ПАВ, такие как додецилсульфат натрия ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) [81], лития ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Li}$) [82] и додецилбензолсульфонат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) [83].

Основным преимуществом данного метода функционализации углеродных нанотрубок по сравнению с ковалентной функционализацией – это сохранение проводящей π -электронной структуры нанотрубок и простота реализации. Механизм нековалентной функционализации УНТ основан на адсорбции неполярной части молекулы ПАВ на поверхности нанотрубок посредством электростатического, $\text{CH}-\pi$ и других форм взаимодействий, при этом полярная часть молекулы способствует коллоидному растворению нанотрубок в растворителе. Основным недостатком данного метода является необходимость соблюдения соотношений УНТ/растворитель/ПАВ, из-за чего по мере увеличения концентрации нанотрубок в растворе возникает необходимость увеличения жидкой составляющей. Это приводит к тому, что при получении полимерных композиционных материалов с высокой концентрацией углеродных нанотрубок, соотношение полимер/дисперсия сдвигается в сторону увеличения массовой доли дисперсию. Это приводит к необходимости удаления жидкой составляющей

дисперсии из композиционного материала после введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу.

Ковалентная функционализация в основном достигается взаимодействием углеродных нанотрубок с химически активными веществами, при которой происходит ковалентное присоединение кислородсодержащих функциональных групп в местах, где присутствуют оборванные химические связи [84, 85].

Самым распространенным методом ковалентной функционализации является реакция окисления, которое может происходить в газовой, парогазовой и жидкой средах и может достигаться в процессе очистки УНТ. В результате окислительной обработки на поверхности нанотрубок формируются различные кислородсодержащие функциональные группы (Рисунок 1.3), которые могут быть преобразованы в другие виды функциональных групп путем дополнительной обработки. Пришивка функциональных групп к поверхности УНТ способствует снижению сил Ван-дер-Ваальса между нанотрубками, что способствует деагломерации до отдельных нанотрубок или пучков. Так же улучшается растворимость УНТ в водных или полярных органических растворителях и улучшается взаимодействие с различными материалами, в частности с полимерной матрицей [86, 87].

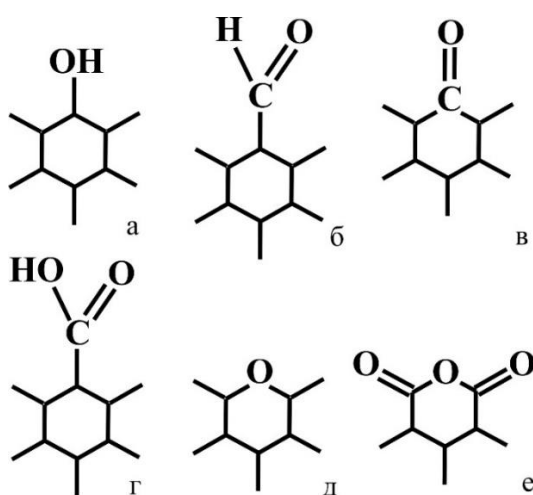


Рисунок 1.3 – Типы функциональных групп на поверхности УНТ: а – гидроксильная (фенольная); б – альдегидная; в – кетонная; г – карбоксильная; д – эфирная; е – ангидридная

Наиболее распространенным и достаточно эффективным методом ковалентной функционализации углеродных нанотрубок является жидкофазное окисление в кислородсодержащих кислотах и смесях на их основе. Жидкофазное окисление обычно представляет собой длительный процесс кипячения нанотрубок в реакционной смеси [88, 89]. Усиление эффективности функционализации при жидкофазном окислении может достигаться путем приложения ультразвукового воздействия на реакционную массу. Эффективность окисления часто связывают с количественным содержанием функциональных групп, которое оценивают либо в процентах от общей массы, либо посредством величины степени функционализации (число или количество в молях функциональных групп, приходящихся на единицу массы УНТ) [90, 91].

Преимущества ковалентной функционализации по сравнению с нековалентной заключается в возможности ее достижения в процессе очистки. Кроме того, благодаря ковалентному присоединению функциональных групп к поверхности УНТ появляется возможность легирования различных сред большой концентрацией нанотрубок. Основным недостатком ковалентной функционализации является изменение морфологии и структуры УНТ что может негативно сказываться на механических и электронных свойствах углеродных нанотрубок.

1.3. Композиционные материалы на основе полимерных сред и углеродных нанотрубок

Полимеры и композиционные материалы на основе полимерных сред, легированных различными мелкодисперсными частицами, представляют собой гетерогенные системы, состоящие из нескольких фаз, отличающихся по своим свойствам и химическому составу. При легировании полимерной матрицы различными мелкодисперсными частицами появляется возможность получения композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами, и диэлектрическая среда может приобретать перколяционную электрическую проводимость [92-94].

При создании композиционных материалов важное значение имеет соотношение энергий взаимодействия между системами полимер - добавка (E_{p-d}) и добавка - добавка (E_{d-d}). В случае $E_{p-d} < E_{d-d}$, т.е. когда энергия взаимодействия между частицами наполнителя выше энергии взаимодействия с полимерной матрицей, наблюдается агломерирование частиц наполнителя (Рисунок 1.4 а) или, в некоторых случаях, образование сегрегированной каркасной структуры (Рисунок 1.4 б). Первый эффект представляет собой образование отдельных кластеров из частиц наполнителя. В данном случае неравномерность распределения добавки будет приводить к высокому порогу перколяции (концентрация наполнителя, при которой образуется бесконечный проводящий кластер) и снижению механической прочности композиционного материала. Второй эффект тоже связан с агломерированием частиц наполнителя, однако частицы связаны между собой и образуется каркасная структура, которая пронизывает всю полимерную матрицу. В данном случае, несмотря на неравномерность распределения наполнителя, порог перколяции оказывается низким и проводимость наблюдается не по всей поверхности и объему композиционного материала. Одним из подходов, применяемых для создания таких сегрегированных проводящих структур в полимерной диэлектрической матрице, является воздействие магнитного и электрических полей на смесь полимер/УНТ в процессе формирования композиционного материала [95].

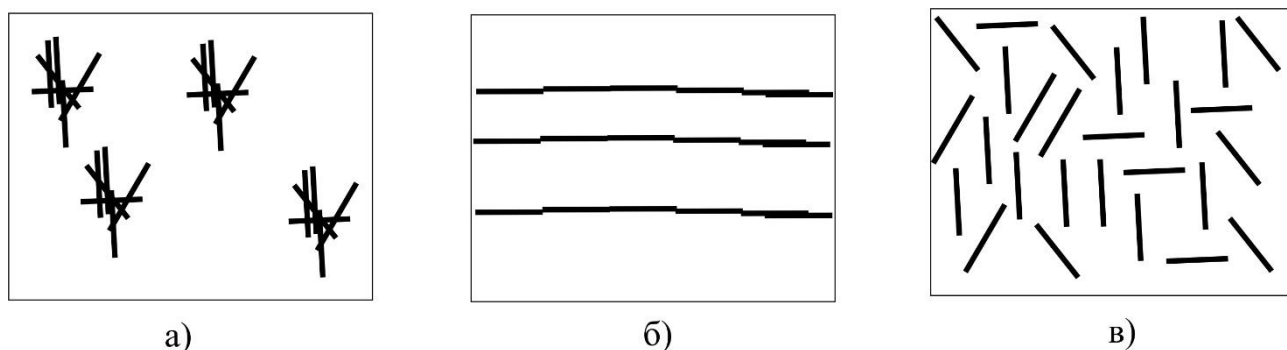


Рисунок 1.4 – Структуры композиционных материалов и распределения наполнителя: а) агломерирование наполнителя; б) образование каркасной структуры; в) равномерное распределение наполнителя

В случае $E_{p-d} > E_{d-d}$, т.е. когда энергия взаимодействия между частицами наполнителя ниже энергии взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей, частицы наполнителя могут быть равномерно распределены в полимерной матрице (Рисунок 1.4 в). Однако в данном случае при низких концентрациях наполнителя из-за низкой энергии взаимодействия частиц наполнителя возникает сложность образования перколяционных каналов. Соответственно порог перколяции возрастает. Поэтому эффективное легирование полимерных сред различными добавками с целью создания электропроводящих композиционных материалов является фундаментальной проблемой.

В качестве легирующих добавок в полимерные среды вводят металлические микро и нано частицы, металлические нанопровода, углеродную сажу, мелкодисперсный графит и углеродные нанотрубки. Наиболее перспективными наполнителями в полимеры из перечисленных добавок являются углеродные нанотрубки, за счет своих уникальных физико-химических свойств и высокого аспектного соотношения, т.е. отношения длины к диаметру нанотрубок. Однако, для эффективного введения и распределения УНТ в полимерной матрице требуется их предварительная обработка [96].

При создании полимерных композиционных материалов важное значение имеет методика введения и распределения частиц наполнителя, которая зависит от выбранной полимерной матрицы и наполнителя.

Полимеры условно можно разделить на термопласты, полимеры в твердом состоянии, которые размягчаются при нагреве, и реактопласты, полимеры, отверждаемые за счет взаимодействия с отвердителем, за счет нагрева или за счет облучения оптическим излучением. В зависимости от типа полимера существуют свои особенности в методике введения добавки [97-99].

В случае термопластов, основным методом создания композиционного материала является «сухое» смешивание полимерных гранул и УНТ, с последующим экструдированием или прессованием [100, 101]. При таком подходе диспергирование и распределение УНТ происходит в полимерном расплаве. Однако так же выделяются методики, в которых полимер растворяется

растворителем и перемешивается с УНТ, с последующей сушкой [102]. Методика, основанная на растворении полимера и жидкофазном смешивании с углеродными нанотрубками по сравнению с сухим смешиванием в расплаве, имеет ряд преимуществ: 1) углеродные нанотрубки могут вводиться в раствор полимера в виде дисперсии с высокой степенью диспергированными нанотрубками (при этом появляется больше возможностей для нековалентной функционализации УНТ); 2) благодаря жидкофазному смешиванию, углеродные нанотрубки могут быть более равномерно распределены в полимерной матрице. Однако, данный подход имеет и ряд серьезных недостатков: 1) для получения композиционного материала требуется большой объем растворителя; 2) в процессе сушки смеси растворенного полимера с УНТ в полимере могут оставаться пары растворителя, что будет негативно сказываться на характеристиках конечного материала и соответственно потребуются дополнительная дегазация и на стадии сушки и на стадии экструдирования. В этом отношении методика «сухого» смешивания является более практичным, экономичным и более перспективным с точки зрения масштабирования. Однако, по сравнению с жидкофазным смешением в данном случае для получения электропроводящих полимерных композиционных материалов может потребоваться более высокая концентрация углеродных нанотрубок.

В случае реактопластов получение полимерных композиционных материалов происходит в жидкой фазе за счет чего для таких материалов порог перколяции оказывается ниже, чем для термопластов [103]. Для получения композиционных материалов на основе реактопластов углеродные нанотрубки в полимерную матрицу могут вводиться в виде предварительно приготовленных дисперсий или в «сухом» виде. В первом случае УНТ диспергируются в растворителе совместимом с модифицируемым полимером или смеси воды с ПАВ, или в полимере. При введении УНТ в виде дисперсий в растворителе или смеси воды с ПАВ, растворитель удаляется из смеси полимер/УНТ путем сушки. При модификации полимера смесью полимер/УНТ сушка не требуется. При введении нанотрубок в «сухом» виде, УНТ диспергируются в самой полимерной матрице.

Следует также отметить, что введение УНТ в виде дисперсий на основе смеси воды с ПАВ и смеси полимер/УНТ чаще всего подразумевает нековалентную функционализацию углеродных нанотрубок. В случае введения УНТ в «сухом» виде или в виде дисперсии в растворителе может предполагать введение не функционализированных или ковалентно функционализированных нанотрубок.

При сравнении композиционных материалов на основе реактопластов и термопластов, более интересным с точки зрения исследования и дальнейшего применения являются композиционные материалы на основе реактопластов. Это связано с тем, что отверждение композиционного материала осуществляется путем полимеризации, а функционализированные углеродные нанотрубки могут влиять на данный процесс. Кроме того, в реактопластах, находящихся в жидкой фазе, легче манипулировать распределением и ориентацией углеродных нанотрубок, например, путем воздействия внешним электрическим полем.

1.4. Электропроводность композиционных материалов на основе полимерных сред, легированных углеродными нанотрубками

В последнее время в мире широко ведутся работы по применению углеродных нанотрубок в качестве электропроводящих добавок в полимерные среды с целью создания электропроводящих композиционных материалов [104]. При введении в диэлектрическую полимерную матрицу небольшого количества проводящих частиц, полимерный материал приобретает перколяционную проводимость [105-108]. В композиционных материалах с низкой концентрацией проводящих частиц образуются изолированные друг от друга проводящие кластеры. По мере повышения концентрации добавки количество и размеры кластеров увеличиваются. При достижении определенной концентрации проводящих частиц в полимерной матрице множество проводящих кластеров объединяясь образуют бесконечный перколяционный кластер (проводящий канал), который пронизывает всю полимерную матрицу. Минимальная концентрация проводящих частиц в диэлектрической среде, при которой образуется проводящий

канал определяет порог перколяции [109]. По мере роста концентрации наполнителя, проводимость композиционного материала будет возрастать и выходить на насыщение, приближаясь к проводимости самих частиц наполнителя.

Из литературных данных [110-112] следует, что концентрационные зависимости электропроводности композиционных материалов на постоянном токе могут быть достаточно точно описаны выражением:

$$\sigma_{dc}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (1.3)$$

где σ_{dc} – удельная проводимость композиционного материала при определенной концентрации наполнителя; σ_0 – проводимость частиц наполнителя; p и p_c – концентрация наполнителя и порога перколяции соответственно; t – критический индекс. Так, например, значение индекса $t = 1.6 \div 2$ отвечает трехмерному распределению наполнителя, $t = 1 \div 1.3$ – соответствует двумерной системе. Однако в случае исследования проводимости образцов композиционного материала на основе полимеров и углеродных нанотрубок, значения t могут значительно превышать данные значения. Это говорит о том, что система имеет более сложный механизм переноса носителей заряда, чем описывается в классической теории перколяции. При отсутствии непосредственного контакта между частицами наполнителя проводимость может осуществляться путем туннелирования [113-115]. Поэтому в композиционных материалах особую роль имеют контактные явления между проводящей частицей наполнителя и диэлектрической полимерной матрицей.

В процессе синтеза углеродных нанотрубок формируются нанотрубки с различной хиральностью. Как было упомянуто ранее в Главе 1.1, в зависимости от хиральности углеродные нанотрубки могут иметь металлический или полупроводниковый тип проводимости. Кроме того, УНТ с металлическим типом проводимости могут отличаться друг от друга величиной работы выхода электрона, а УНТ с полупроводниковым типом проводимости иметь разную ширину запрещенной зоны и величину работы выхода. Таким образом, при

введении в диэлектрическую полимерную матрицу углеродных нанотрубок концентрацией выше порога перколяции образуется большое количество контактов типа металл-металл, метал-полупроводник, метал-диэлектрик и полупроводник-диэлектрик, что приводит к сложной зонной структуре материала. В литературе контактные явления в композиционных материалах принято рассматривать как контакт металл-диэлектрик-металл. В частности, в работе R. Zhang et al. [116] исследуя температурные зависимости электропроводности пленок композиционных материалов на основе углеродных нановолокон и свехвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности при объяснении механизмов переноса носителей заряда ссылается на работу J.G. Simmons [117]. В работе J.G. Simmons представил обобщенную формулу для электрического туннельного эффекта между аналогичными электродами, разделенными тонкой диэлектрической пленкой. Рассмотрим зонную структуру, образованную контактом металл-диэлектрик более детально (Рисунок 1.5).

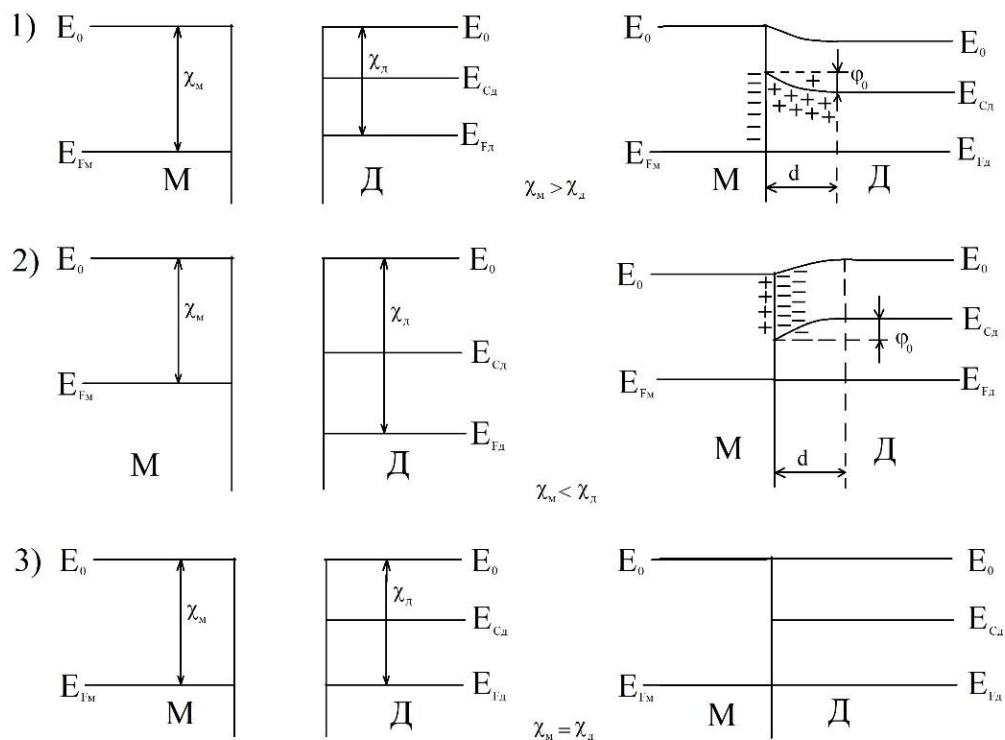


Рисунок 1.5 – Зонные диаграммы в области контакта металл-диэлектрик: 1 – запирающий контакт; 2 – омический контакт; 3 – нейтральный контакт

При образовании контакта металла с диэлектриком из-за эффекта близости будет наблюдаться изменение зонной структуры в области контакта. В случае, когда величина работы выхода электрона у металла выше, чем у диэлектрика до образования контакта ($\chi_m > \chi_d$), то при контакте электроны из диэлектрика будут переходить в металл, т.к. уровень Ферми диэлектрика перед контактом находился выше, чем у металла (Рисунок 1.5 1). Переход электронов будет продолжаться до тех пор, пока электрическое поле образующегося двойного слоя не станет достаточным для компенсации диффузионного тока, обусловленного существованием градиента концентрации электронов. Это приводит к образованию в слое диэлектрика обедненной области пространственного заряда с толщиной:

$$d = \left[\frac{\varepsilon(\varphi_n - \chi_d)}{2\pi N e^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

где e – заряд электрона, N – концентрация ионизованных доноров, ε – диэлектрическая постоянная вещества.

В случае $\chi_m < \chi_d$ (Рисунок 1.5 2) при контакте металла с диэлектриком образуется омический контакт, т.е. электроны могут инжектироваться в диэлектрик создавая обогащенную область пространственного заряда. При $\chi_m = \chi_d$ образуется нейтральный контакт и в диэлектрике не образуется область пространственного заряда. При приложении разности потенциалов к нейтральному контакту металл будет способен снабжать диэлектрик электронами в количестве, достаточном для компенсации уходящих из него электронов и контакт можно рассматривать как омический. В таком контакте ток будет ограничен величиной тока насыщения электронной эмиссии Ричардсона через барьер. При достижении насыщения контакт перестает быть омическим.

Присутствие в диэлектрике поверхностных состояний приводит к возникновению поверхностного барьера еще до непосредственного контакта металла с диэлектриком. В этом случае контактный барьер почти не зависит от величины работы выхода используемого проводника.

При образовании структуры метал-диэлектрик-метал (МДМ) зонная структура диэлектрика будет в значительной степени деформироваться и в зависимости от толщины диэлектрика и качества контактов с металлом область пространственного заряда может иметь толщину порядка толщины диэлектрика. Если рассмотреть МДМ структуру с двумя омическими контактами (Рисунок 1.6 1), то видно, что образуется барьер, приближенный к параболической форме. При приложении разности потенциалов форма барьера изменяется на более трапецевидную форму (Рисунок 1.6 2). Однако для упрощения расчетов преимущественно форма барьера принимается параболической.

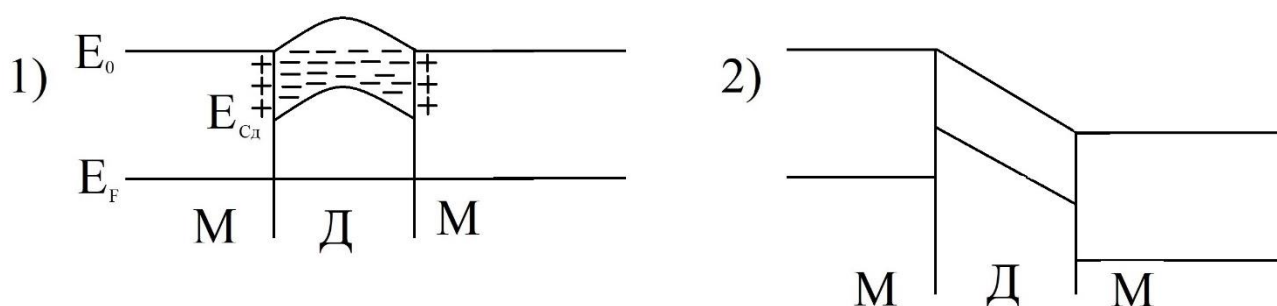


Рисунок 1.6 – Зонные диаграммы МДМ структуры с двумя омическими контактами: 1 – равновесное состояние; 2 – приложена разность потенциалов

В структурах, представляющие собой два проводника / полупроводника, разделенных диэлектриком, в зависимости от толщины диэлектрической прослойки прохождение электронов сквозь потенциальный барьер может осуществляться за счет нескольких механизмов: 1) при толщине диэлектрической прослойки менее 0,01 мкм – туннелирование; 2) при толщине диэлектрической прослойки порядка 0,01-0,5 мкм – эмиссия электронов по механизму Шоттки или Френкеля-Пула.

В композиционных материалах на основе полимеров и углеродных нанотрубок в зависимости от концентрации наполнителя нанотрубки могут быть отделены друг от друга тонкой диэлектрической прослойкой или могут иметь непосредственный контакт друг с другом. Поэтому в композиционных материалах различные участки перколяционного канала могут иметь различные механизмы

переноса носителей заряда. Так как в случае наличия между нанотрубками диэлектрического слоя появляется потенциальный барьер, имеющий разную высоту на различных участках перколяционного канала, то можно предположить, что перенос носителей заряда через барьер может осуществляться за счет прыжков с переменной длиной прыжка (действительно в реальности мы имеем различные расстояния между УНТ в матрице) (VRH – variable range hopping) [118, 119] или за счет туннелирования индуцированного флуктуациями (FIT – fluctuation induced tunneling) [120].

В VRH модели электропроводность зависит от температуры следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+N}} \quad (1.5)$$

где T_0 – характеристическая температура, которая является аналогом энергии активации, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, N – определяет размерность системы ($N=1, 2, 3$ – для одномерных, двумерных и трехмерных систем соответственно).

В композиционных материалах на основе полимеров (диэлектриков) и углеродных нанотрубок (проводников) из-за эффекта близости на границах УНТ-полимер-УНТ образуется потенциальный барьер, высота и размеры которого определяются толщиной полимерной прослойки между нанотрубками и энергиями выходов электронов нанотрубок и полимера. Это позволяет предположить, что в таких системах перенос носителей заряда может осуществляться в соответствии с VRH моделью проводимости.

Одним из примеров применения VRH для объяснения температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов является работа S. Shekar et al. [121] в которой исследовались образцы композиционного материала на основе поливинилхлорида (ПВХ) и наночастиц, размерами менее 100 нм. Наночастицы представляли собой углеродную сажу с карбидами железа и

поверхность наночастицы состояла из нескольких слоев графена. В ПВХ концентрация наночастиц составляла от 15,4 вес. % до 36,4 вес.%. Полученные в этой работе температурные зависимости были описаны, используя закон Эфроса-Шкловского (Формула 1.6):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

Также VRH модель применялась в работе К. Choi et al. [122] для объяснения температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов на основе двух видов полимеров (поливинилацетат (ПВА) и поли(3,4-этилендиокситиофен):полистиролсульфонат (PEDOT:PSS)) и разных типов углеродных нанотрубок, покрытых и не покрытых золотом. Образцы композиционного материала содержали углеродные нанотрубки в концентрации 60 об.%.

Е. Kymakis [123] в своей работе исследовал электропроводящие свойства пленок одностенных углеродных нанотрубок и композитов на их основе. Е. Kymakis получил температурные зависимости электропроводности для обработанных и необработанных углеродных нанотрубок и показал, что в пленках из углеродных нанотрубок перенос носителей заряда осуществляется по модели VRH.

Исходя из результатов, рассмотренных работ можно сделать вывод о том, что в композиционных материалах при высокой концентрации наполнителя, а также в пленках из проводящих частиц перенос носителей заряда может осуществляться за счет прыжковой проводимости. Также можно предположить, что в случае низкой концентрации наполнителя в полимерной матрице между частицами имеется диэлектрическая прослойка и перенос носителей заряда имеет несколько иной механизм.

Р. Sheng в своей работе [120] для неупорядоченных материалов предложил модель, названную Fluctuation-induced tunneling (туннелирование индуцированное

флуктуациями). Р. Sheng вводит в свою модель проводимости такой параметр, как тепловые флуктуации. Если рассмотреть перколяционный канал как множество контактов проводников, отделенных диэлектриком, то тепловые флуктуации будут приводить к неоднородности распределения электронов на различных участках перколяционного канала на границах проводник-диэлектрик-проводник, что приводит к увеличению разности потенциалов на границах диэлектрика. Увеличение разности потенциалов на границах диэлектрика приводит к увеличению вероятности перехода электрона с одной проводящей частицы к другой. Тепловые флуктуации ослабляются по мере снижения температуры. Суть FIT заключается в следующем, при низких температурах электроны могут туннелировать сквозь диэлектрический слой от одной проводящей частицы к другой, а по мере постепенного повышения температуры возрастает количество электронов с более высокой энергией, для которых высота туннельного барьера ниже, при этом возникают флуктуации напряжения на туннельных переходах. При дальнейшем повышении температуры электроны приобретают достаточно тепловой энергии для преодоления потенциального барьера. При высоких температурах флуктуационное туннелирование может быть описано активационными зависимостями, но при низких температурах электропроводность будет иметь температурно-независимый характер. А при промежуточных температурах электропроводность будет определяться свойствами туннельного барьера. Температурная зависимость электропроводности композиционного материала, в котором между проводящими частицами образуется параболический потенциальный барьер, будет определяться следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T_0+T}\right) \quad (1.7)$$

где σ_0 – функция, слабо зависящая от температуры, T_0 – является аналогом энергии активации и соответствует энергии барьера $E_0 \sim k_B T_0$. T_1 – характеристическая температура, при которой возможен перенос носителей заряда за счет

надбарьерной проводимости. Выше T_0 наблюдается флуктуационное туннелирование. Соотношение T_0/T_1 характеризует вероятность туннелирования при низких температурах в отсутствие флуктуаций, т.е. когда перенос носителей заряда осуществляется за счет классического квантового туннельного эффекта.

P. Sheng в своей работе [120] показал, что данный механизм переноса носителей заряда наблюдается в композитах на основе углеродной сажи и поливинилхлорида, сильно легированного арсенида галлия (GaAs) и полиацетилена.

Довольно интересными являются результаты, представленные в работе Z. Samir et al. [124]. В данной работе было показано, что температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала на основе полиэстера и углеродных нанотрубок соответствуют механизму VRH и не могут быть описаны при помощи FIT. И напротив, в работе E. Logakis et al. [125] в композитах на основе многостенных углеродных нанотрубок и полиамида температурные зависимости электропроводности соответствуют механизму FIT и не могут быть описаны по VRH. В работе же E. Kymakis [123] применялась FIT модель для параболического потенциального барьера, при анализе температурных зависимостей электропроводности композиционного материала. Однако, наблюдались некоторые расхождения в теоретических и экспериментальных результатах при температурах ниже 125 К. При температурах ниже 125 К электропроводность образцов по экспериментальным данным почти не зависела от температуры. По мнению автора, ниже данной температуры в их образцах перенос носителей заряда осуществляется за счет туннелирования электронов по углеродным нанотрубкам с металлическим типом проводимости, при этом ОУНТ с полупроводниковым типом проводимости вымораживаются и не участвуют в процессе переноса заряда.

Елецкий А.В. и др. [126] в своей обзорной работе провели обзор исследований, посвященных электропроводящим полимерным композиционным материалам и сделали некоторые заключения наиболее полезные из которых:

1) Если электропроводность композиционного материала при заданной концентрации ниже, чем $\sigma=500\rho^{2.7}$ См/м, то основной механизм переноса носителей заряда связан с туннелированием электронов сквозь диэлектрический барьер;

2) Порог перколяции выше 1 вес.% является показателем неоднородности распределения УНТ в полимерной матрице, а порог перколяции ниже 1% свидетельствует о том, что углеродные нанотрубки однородно распределены в полимерной матрице.

Кроме того, в работе Елецкого А.В. и др. [126] делаются выводы о том, что в основном в композиционных материалах на основе полимеров и углеродных нанотрубок температурные зависимости электропроводности в основном определяются механизмом туннелирования индуцированного флуктуациями.

Литературный обзор показал, что в композиционных материалах на основе полимеров и углеродных нанотрубок, в случае наличия диэлектрической прослойки между нанотрубками, перенос носителей заряда соответствует механизму туннелирования индуцированного флуктуациями. Однако при высоких концентрациях углеродных нанотрубок, когда между большей частью углеродных нанотрубок нет диэлектрических прослоек, перенос носителей заряда может осуществляться за счет прыжковой проводимости.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Приборы и методы исследования

2.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования морфологии и структуры углеродных нанотрубок проводились на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-500 (ускоряющее напряжение 90 кВ), позволяющем получить 100-тысячекратное увеличение.

2.1.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследование структурных свойств УНТ проводилось методом Рамановской спектроскопии на спектрометре ДФС-52 в режиме счета фотонов с шагом сканирования 1 cm^{-1} при комнатной температуре в геометрии "на отражение". Источник излучения - лазер с длиной волны 532 нм, мощностью 150 мВт [A1].

2.1.3. Рентгеноструктурный анализ

Исследование образцов углеродных нанотрубок проводилось на дифрактометре ДРОН-7 в обычной геометрии Брегга-Брентано ($\theta - 2\theta$) с излучением CuK α (с бета-фильтром, режим трубки 40 кВ/20 мА) [A1, A2]. В геометрии Брегга-Брентано снималась сначала дифрактограмма в диапазоне 5-165° (обзорная), а затем дифрактограмма в диапазоне углов 5-100° с шагом 0.02° и экспозицией в точке 5с, сканировалась 4 раза. Данные 4-х измерений суммировались (усреднялись). Обработка спектров проводилась с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) v.2.33 [127]. В качестве базы данных кристаллографических структур использовалась открытая база данных [128].

2.1.4. Инфракрасная спектроскопия

Исследование состояния поверхности образцов углеродных нанотрубок [А3] проводилось методом ИК-спектроскопии на инфракрасном (ИК) Фурье-спектрометре Vector-22 (Bruker), с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 32 сканов в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$.

2.1.5. Оптическая просвечивающая микроскопия

Исследование распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице при низкой концентрации наполнителя проводилось на оптическом микроскопе, расположенном в лабораторном комплексе сканирующего зондового микроскопа Solver Bio (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Исследование образцов композиционного материала полученных при воздействии электрических полей, были исследованы просвечивающим оптическим микроскопом Биолам Р-17 совместно с 5 мегапиксельной цифровой камерой YW-500.

2.1.6. Сканирующая электронная микроскопия

Исследование распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице при высокой концентрации наполнителя проводилось на сканирующем электронном микроскопе «EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа «INCA Energy – 350» (Oxford Instruments).

2.1.7. ЛОВ-спектроскопия

Для исследования экранирующих свойств образцов композиционного материала применялся метод ЛОВ-спектроскопии (лампа обратной волны). Схема экспериментальной установки представлена на Рисунке 2.1.

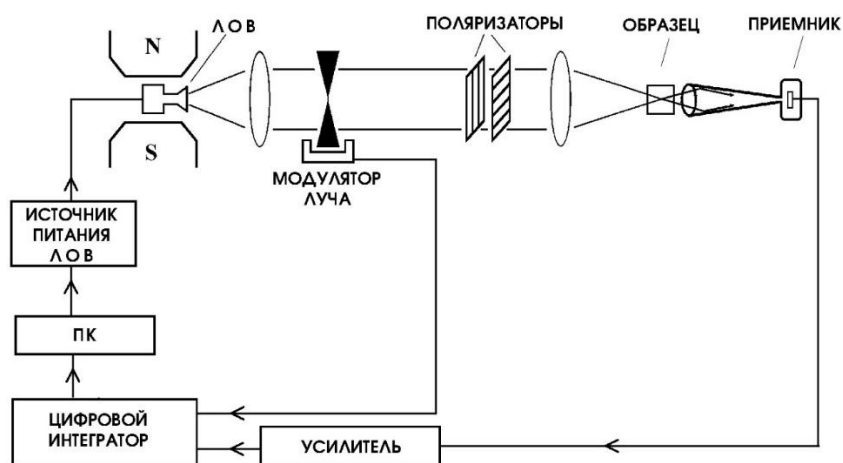


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для исследования экранирующих свойств образцов композиционного материала

2.1.8. Исследование электропроводности образцов полимерного композиционного материала

Исследование электропроводности образцов композиционного материала проводилось на постоянном и переменном токе. Измерения на постоянном токе проводились методом ван дер Пау, для чего применялись следующие приборы и оборудование:

1. Источники напряжения Master HY30001E и HY3010.
2. Высокоточные цифровые мультиметры фирмы Mastech MS 8050 и UniTrend Group (UNI-T) UT803.
3. Соединительные провода.

Для проведения измерений серебряные провода к образцам крепились при помощи серебряной пасты. Измерение импеданса и электропроводности образцов композиционного материала на переменном токе осуществлялось по двух контактной методике при помощи измерителя иммитанса TETPON-RLC 200.

2.1.9. Исследование электрофизических свойств композиционного материала, сформированного во внешнем электрическом поле

Для исследования поведения электропроводности образцов композиционного материала под действием постоянного и переменного электрического поля в процессе отверждения эпоксидной смолы были изготовлены специальные ячейки (Рисунок 2.2) с медными контактами [А4]. Образцы представляли собой конденсатор с исследуемым материалом толщиной 3 мм и площадью контакта с электродами 100 мм².

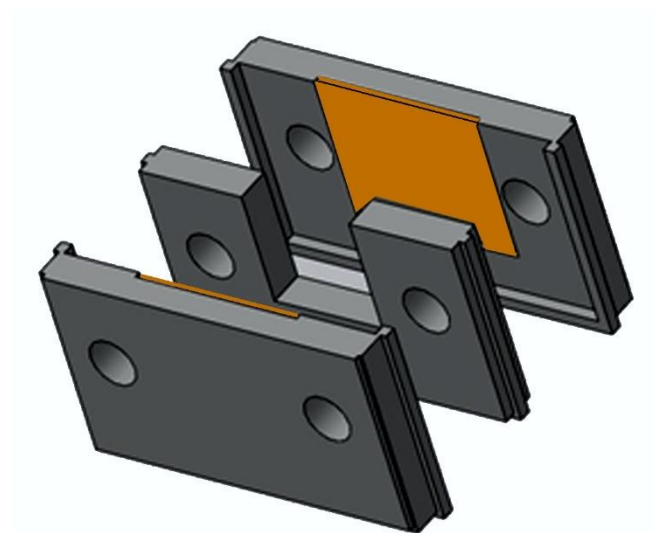


Рисунок 2.2 – Модель ячейки получения образцов композиционного материала, отвержденного в электрическом поле

При получении образцов композиционного материала в постоянном электрическом поле проводились измерения динамики электропроводности в процессе отверждения и электропроводности после отверждения. Для этого применялись приборы, описанные в Главе 2.1.4.

Для получения образцов композиционного материала, отвержденного в переменном поле, использовался генератор сигналов G3-112, который был дополнен лабораторным повышающим трансформатором для усиления амплитуды

напряжения с максимальным синусоидальным выходом 100 В в диапазоне 50-200 кГц [А].

В случаях получения образцов композиционного материала и в постоянном и в переменном электрическом поле время воздействия составляло 1 час.

2.2. Реактивы

Кислота азотная (хч, Сигма Тек), кислота соляная (хч, Сигма Тек), кислота серная (хч, Сигма Тек), перекись водорода 30% (пергидроль) (осч, Химреактив), изопропиловый спирт (хч, Экос-1), трихлорметан (хлороформ) (хч, Экос-1). Для приготовления растворов и для иных применений использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью дистилляторов ДЭ-4-2 и Ливам АЭ-5. В качестве полимерной матрицы использовались эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем триэтиленetetрамин (ТЕТА) и полиметилметакрилат (ПММА).

2.3. Описание образцов, использованных в работе

В работе были использованы одностенные углеродные нанотрубки марки TUBALL. Ниже представлены основные технические характеристики ОУНТ (Таблица 2.1) и микрофотографии (Рисунки 2.3 и 2.4).

Таблица 2.1 – Основные технические характеристики ОУНТ марки TUBALL [129]

	Единица измерения	Значение	Метод оценки
Содержание углерода	вес.%	85	ТГА, озоление
Содержание углеродных нанотрубок	вес.%	80	ТГА, озоление
Количество стенок	единица	1	ПЭМ

Средний диаметр	наружный	нм	$1,6 \pm 0,4$	Оптическое поглощение
Длина		мкм	5	АСМ
Металлические примеси		вес. %	<15	ТГА, озоление
Влага		вес. %	<5	ТГА

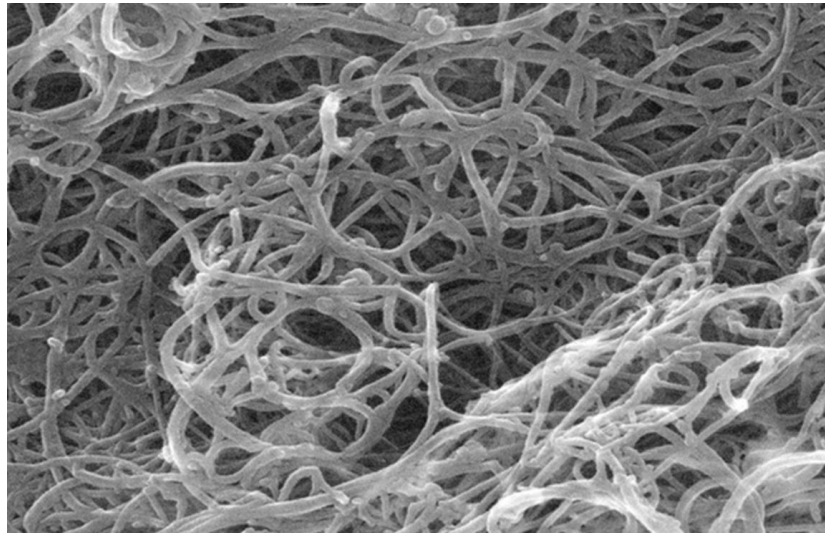


Рисунок 2.3 – СЭМ-фотография ОУНТ TUBALL [129]

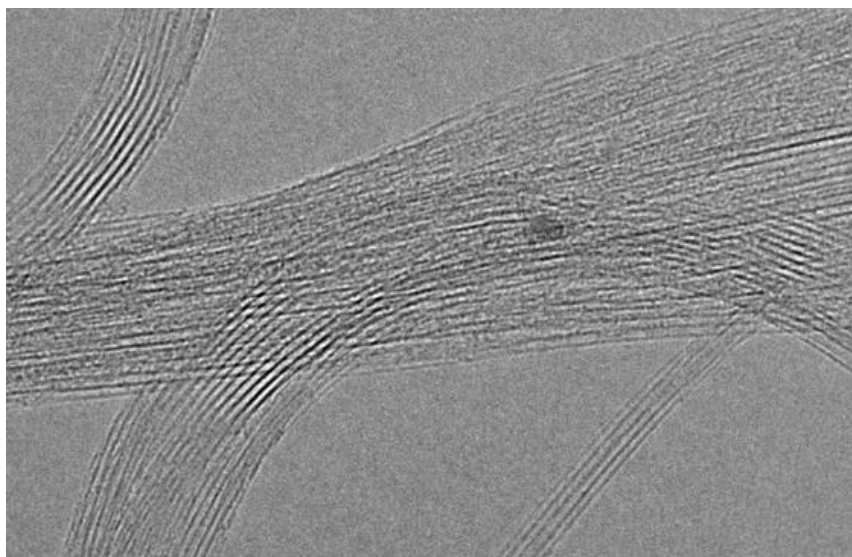


Рисунок 2.4 – ПЭМ-фотография ОУНТ TUBALL [129]

Из таблицы 2.1 видно, что исходный материал содержал ~15 вес.% катализатора и ~5 вес. % не нанотрубного углерода.

В работе также были использованы многостенные углеродные нанотрубки марки "LUCAN BT 1001M" компании LG. По технической документации диаметр углеродных нанотрубок составлял около 20 нм, а длина - несколько микрон, а содержание катализатора составляло менее 5,5%.

Кроме МУНТ "LUCAN BT 1001M" в работе также были использованы конические углеродные нанотрубки. Синтез конических углеродных нанотрубок был произведен методом химического парового осаждения на созданной в институте экспериментальной установке. В качестве источника углерода использовался гранулярный полиэтилен. Синтез проводился при температуре 800°C в атмосфере гелия, который использовался как несущий газ. В процессе синтеза образуются УНТ конического типа. Углеродные нанотрубки имеют в длину несколько микрон, внешний диаметр 40 – 50 нанометров и размер внутренних каналов от 9 до 20 нанометров. Межплоскостное расстояние в таких конических трубках совпадает с межплоскостным расстоянием, характерным для графитовых плоскостей и составляет 0,34 нанометра. Наибольший размер внутреннего канала коррелирует с размером наночастиц никеля, наблюдаемых на концах некоторых нанотрубок. Данный тип нанотрубок состоит из объединенных конических сегментов с открытыми концами и описана в работе [130].

Процесс жидкофазного окисления образцов нанотрубок осуществлялся в различных окислителях в течение 1.5 часов при температуре 70°C при ультразвуковом воздействии в ультразвуковой ванне PSB-14035-05 с частотой 35 кГц и мощностью озвучивания 300 Вт, после чего окисленные нанотрубки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали путем выпаривания остатков жидкости. Соотношение ОУНТ к окислителю составляло 1 мг нанотрубок на 10 мл окислителя.

Таблица 2.2 – Образцы ОУНТ и применяемый окислитель. В скобках указано объемное соотношение компонент

№	1	2	3	4	5	6
Окислитель	Исходные ОУНТ	HNO ₃ :HCl:H ₂ O (1:3:7)	HNO ₃ :HCl (1:3)	HNO ₃ :H ₂ O ₂ (1:1)	HCl:H ₂ O ₂ (1:1)	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ (1:1)

Для приготовления образцов композиционного материала, термохимически обработанные ОУНТ диспергировались в изопропиловом спирте в соотношении 1 мг нанотрубок на 10 мл изопропилового спирта в течение 1 ч. Диспергирование ОУНТ проводилось при помощи ультразвукового генератора И10-0,63 на частоте 22 кГц с мощностью озвучивания 300 Вт. Полученная дисперсия отфильтровывалась до состояния пасты и вводилась в эпоксидную смолу ЭД-20. Перемешивание углеродных нанотрубок с эпоксидной смолой осуществлялось магнитной мешалкой при начальной скорости 200 оборотов в минуту с постепенным повышением до 2000 оборотов в минуту в течение 20 минут. Удаление остатков изопропилового спирта осуществлялось в вакуумной камере в течение 20 часов при температуре 40°C и давлении 0.05 МПа. После удаления изопропилового спирта полученная смесь перемешивалась с отвердителем ТЕТА, дегазировалась и заливалась в ячейку размерами 10x10x10 мм.

Для визуализации распределения углеродных нанотрубок в композиционном материале методом оптической микроскопии были изготовлены образцы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и функционализированных углеродных нанотрубок. Для этого, ПММА растворялась в хлороформе и смешивалась с дисперсией функционализированных УНТ в хлороформе. Полученную смесь наносили на стеклянную пластину и устанавливали на оси электродвигателя так, чтобы его поверхность была перпендикулярна оси вращения и на несколько секунд включалось вращение (до 3000 оборотов/мин). Образцы представляли собой равномерные по толщине тонкие пленки на поверхности стеклянных пластин. Полученные пленки ПММА имели среднюю квадратичную шероховатость 0.23 нм.

ПММА толщиной 50 нм и стекло в оптическом диапазоне прозрачны, поэтому они хорошо подходили для визуализации распределения УНТ в полученной матрице.

Для визуализации распределения углеродных нанотрубок в композиционном материале методом сканирующей электронной микроскопии применялась аналогичная методика приготовления образца, однако в качестве подложки применялась кремниевая пластина.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Результаты автора изложены в работах: А1 - А3, А5, А7, А8.

3.1. Экспериментальное исследование морфологии исходных и функционализированных углеродных нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии

Углеродные нанотрубки в исходном виде содержат примеси в виде остаточных частиц металлического катализатора и различных форм аморфного углерода. Для очистки углеродных нанотрубок от примесей в основном применяют отжиг и обработку сильными окислителями. В некоторых методиках отжиг и кислотная обработка может повторяться несколько раз. Однако вопрос влияния такой многостадийной обработки на морфологию и структуру УНТ остается открытым.

На Рисунке 3.1 представлены микрофотографии с разрешениями 8000х и 32000х необработанных (а) и обработанных (б) в концентрированной азотной кислоте по методике, описанной в Главе 2.3. Микрофотографии были получены методом просвечивающей электронной микроскопии. Для проведения исследования образцы ОУНТ марки Tuball диспергировались в изопропиловом спирте при помощи ультразвукового диспергатора и наносились на медную сетку.

Из микрофотографий видно, что при обработке углеродных нанотрубок в концентрированной азотной кислоте большая часть примесей удаляется. Кроме того, наблюдается некоторое уменьшение толщины пучков ОУНТ.

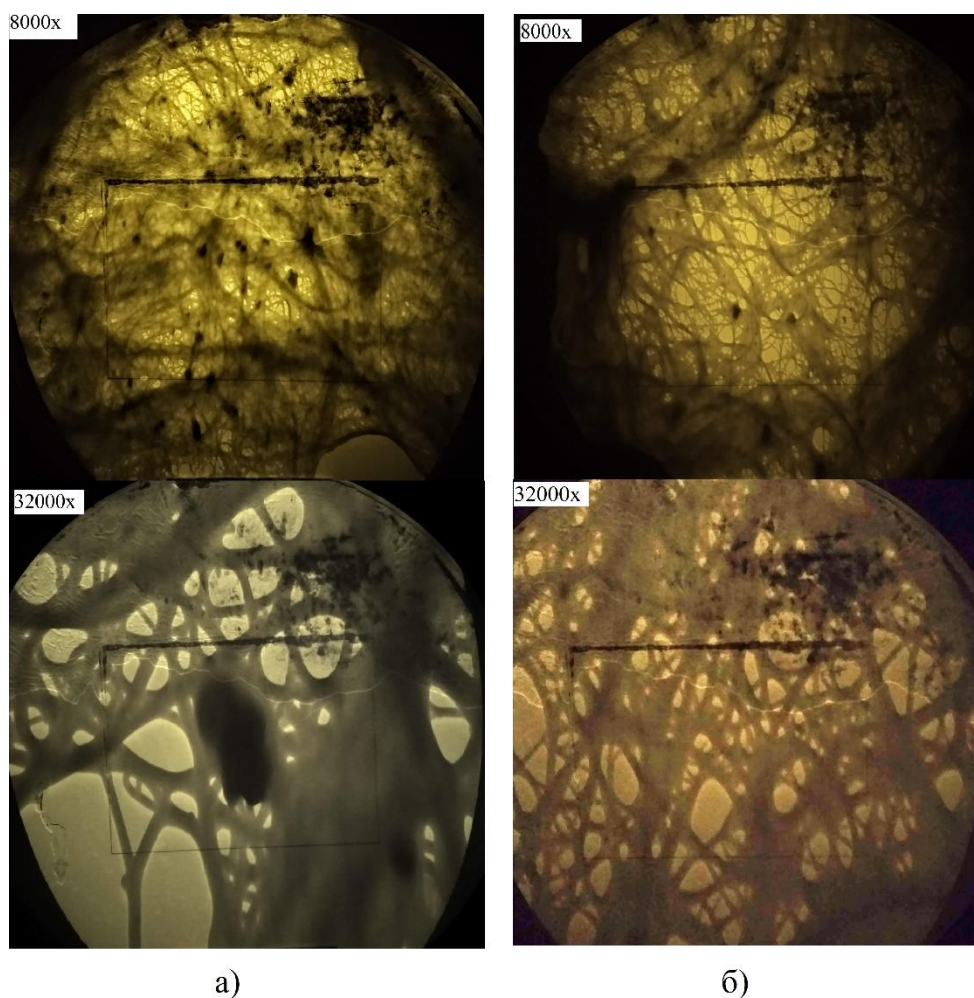


Рисунок 3.1 – Микрофотографии образцов ОУНТ, диспергированных в изопропиловом спирте при помощи ультразвукового диспергатора: а) необработанные ОУНТ; б) обработанные в водном растворе смеси азотной и соляной кислот

Для следующего эксперимента одностенные углеродные нанотрубки проходили стадию отжига при температуре 450°C в муфельной печи в течение 1,5 часов. Далее, часть образцов обрабатывалась в растворах окислителей, указанных в Таблице 2.2 для образцов 2 и 4. После этого, все 3 образца диспергировались при помощи ультразвукового диспергатора в изопропиловом спирте и наносились на медную сетку. Полученные микрофотографии образцов представлены на Рисунке 3.2.

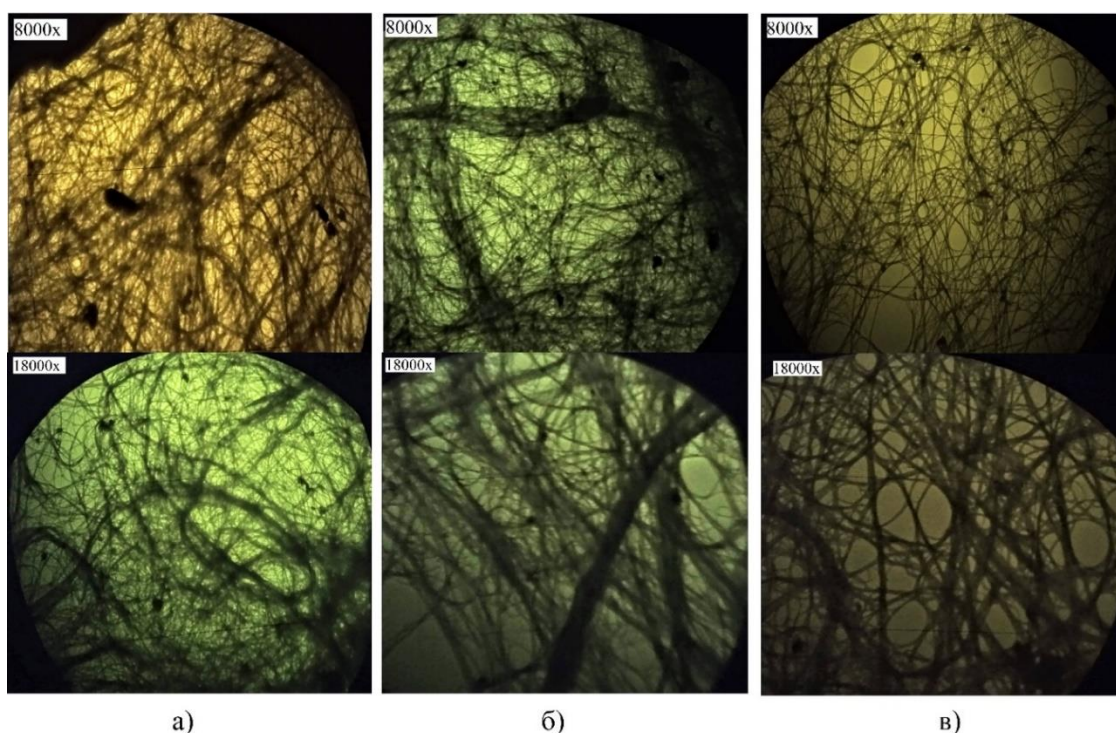


Рисунок 3.2 – Микрофотографии образцов ОУНТ после отжига диспергированных в изопропиловом спирте при помощи ультразвукового диспергатора: а) без дополнительной обработки; б) обработка в смеси азотной кислоты с пергидролем; в) обработка в водном растворе смеси азотной и соляной кислот

Из рисунка видно, что процедура отжига и ультразвуковая обработка немного эффективнее разделяет массивы углеродных нанотрубок. Также заметно снижение содержания мелкодисперсных частиц, представляющих из себя примеси. Кроме того, сравнивая микрофотографии на Рисунках 3.2 б и 3.2 в можно заметить, что водный раствор $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ более эффективен для удаления примесей. При проведении дополнительного отжига и дополнительной кислотной промывки наблюдается довольно интересная картина (Рисунок 3.3).

Из рисунка 3.3 б видно, что после дополнительного отжига и жидкофазного окисления в образце, обработанном в $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, произошли значительные деструктивные процессы, которые, несомненно, могут привести к ухудшению свойств композиционного материала на их основе.

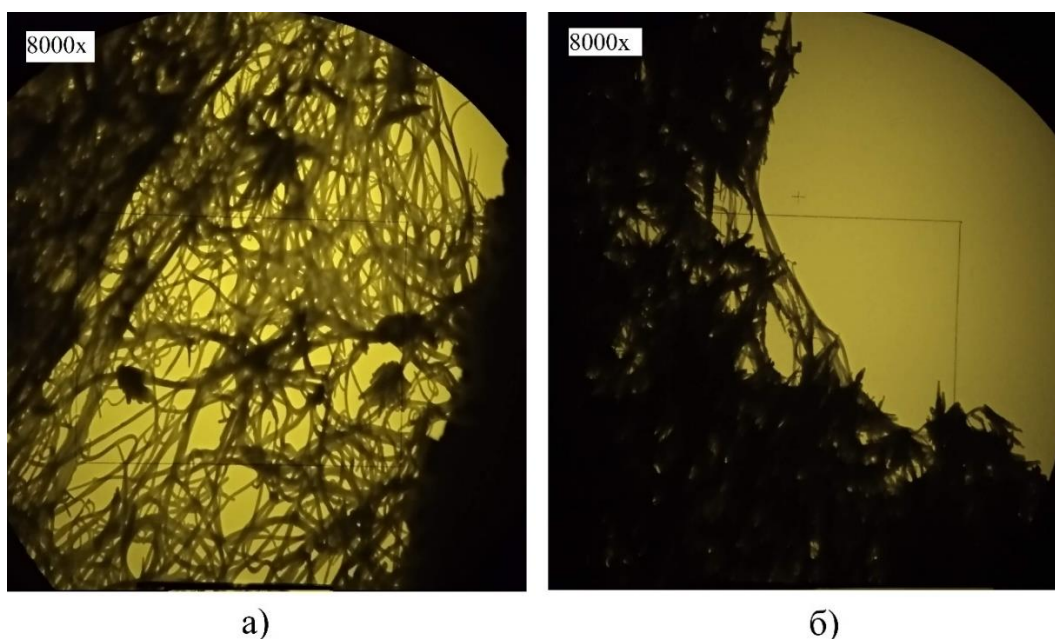


Рисунок 3.3 – Микрофотографии образцов ОУНТ после двух стадий отжига и жидкофазного окисления, диспергированных в изопропиловом спирте при помощи ультразвукового диспергатора: а) обработка в $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$; б) обработка в $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, существует необходимость создание методики очистки углеродных нанотрубок от примесей, которая позволяет сохранять структурную целостность УНТ, при этом обеспечивающая приемлемую степень их чистоты и высокие характеристики получаемых на их основе композиционных материалов в частности, электропроводности. Результаты экспериментов показали, что очистка углеродных нанотрубок может осуществляться путем одностадийного жидкофазного окисления без отжига. Такой подход позволяет в меньшей степени влиять на структуру углеродных нанотрубок и требует меньших затрат времени и ресурсов. Кроме того, было показано, что при применении определенных составов окислителей и двух стадий жидкофазного окисления и отжига может приводить к значительным структурным изменениям в образцах УНТ.

3.2. Экспериментальное исследование структурных характеристик исходных и функционализированных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) широко используется для исследования углеродных наноструктур и позволяет получить информацию о структурных особенностях нанотрубок (наличие дефектов, наличие примесей, диаметр нанотрубок и их хиральность). При облучении светом углеродных нанотрубок происходит поглощение фотонов, что вызывает фоновые колебания атомов углерода в решетке, направленных вдоль и перпендикулярно оси УНТ. На Рисунке 3.4, в качестве примера, приведены колебательные моды атомов углерода одностенных углеродных нанотрубок.

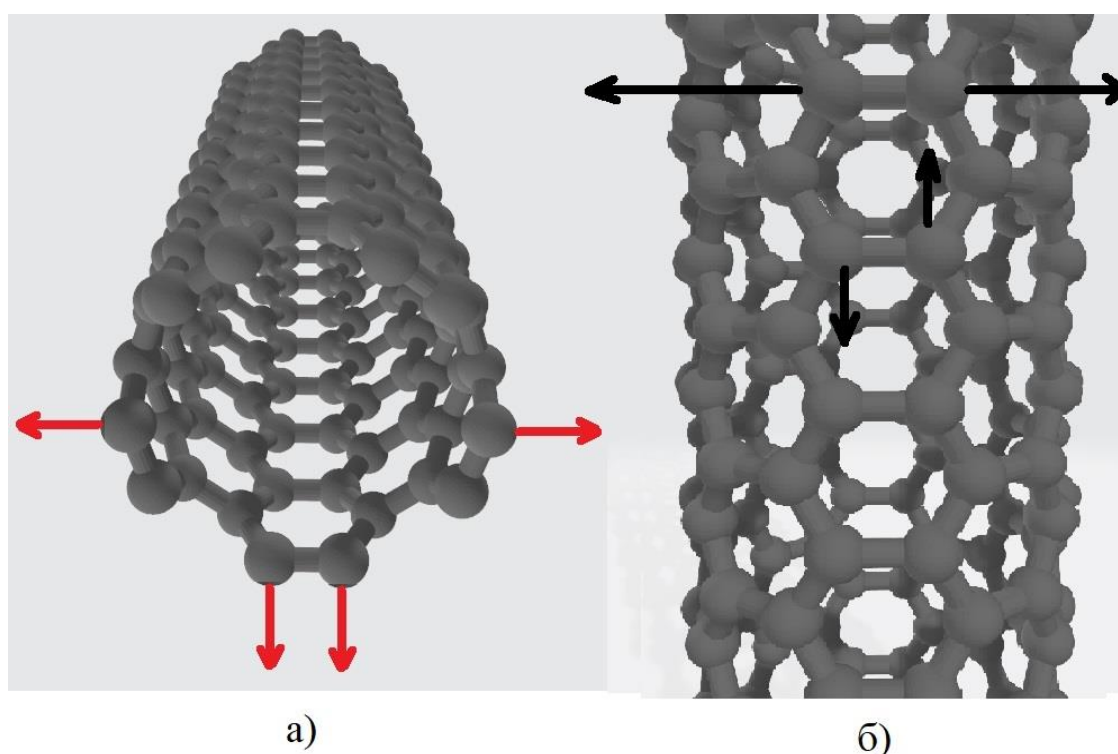


Рисунок 3.4 – Колебания атомов в решетке ОУНТ: а – радиальные моды; б – тангенциальные моды.

Данные колебания фиксируются на спектрах комбинационного рассеяния света как G-полоса (тангенциальная мода) ($1578-1592 \text{ см}^{-1}$), определяющая

колебания атомов углерода (sp^2) и отражает степень кристаллизации. Из-за локализации и искривления графеновых слоев УНТ G-полоса приобретает асимметричный вид в многостенных углеродных нанотрубках и расщепляется на две полосы G^+ и G^- для одностенных. По характеру расположения пиков можно судить о типе проводимости УНТ [131]. На Рисунке 3.5 показан характерный спектр комбинационного рассеяния света для одностенных углеродных нанотрубок, обладающих полупроводниковым и металлическим типами проводимости для нанотрубок с различным диаметром.

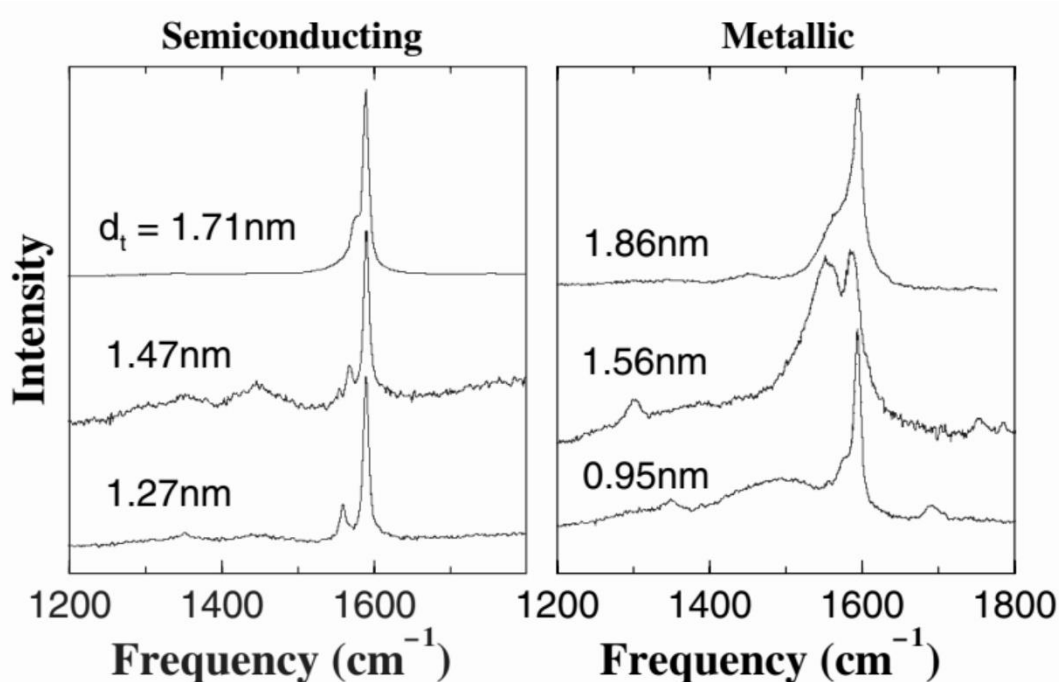


Рисунок 3.5 – Спектр комбинационного рассеяния света для одностенных углеродных нанотрубок с полупроводниковым (слева) и металлическим (справа) типами проводимости [131]

При нарушении кристалличности и снижении симметричности появляется D-полоса ($1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$), которая отображает степень неупорядоченности. Кроме данных пиков также могут наблюдаться RBM-полоса ($50\text{-}760\text{ cm}^{-1}$) (radial breathing mode), которая определяет радиальные колебания атомов углерода (наблюдается в одностенных углеродных нанотрубках) и полосы G^- и 2D ($2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), которые

отображают количество графеновых слоев, порядок укладки слоев, а также для характеристики диаметра и хиральности углеродных нанотрубок.

На Рисунке 3.6 приведен спектр комбинационного рассеяния света исходного образца ОУНТ, т.е. образца который не подвергался очистке и функционализации поверхности [A1].

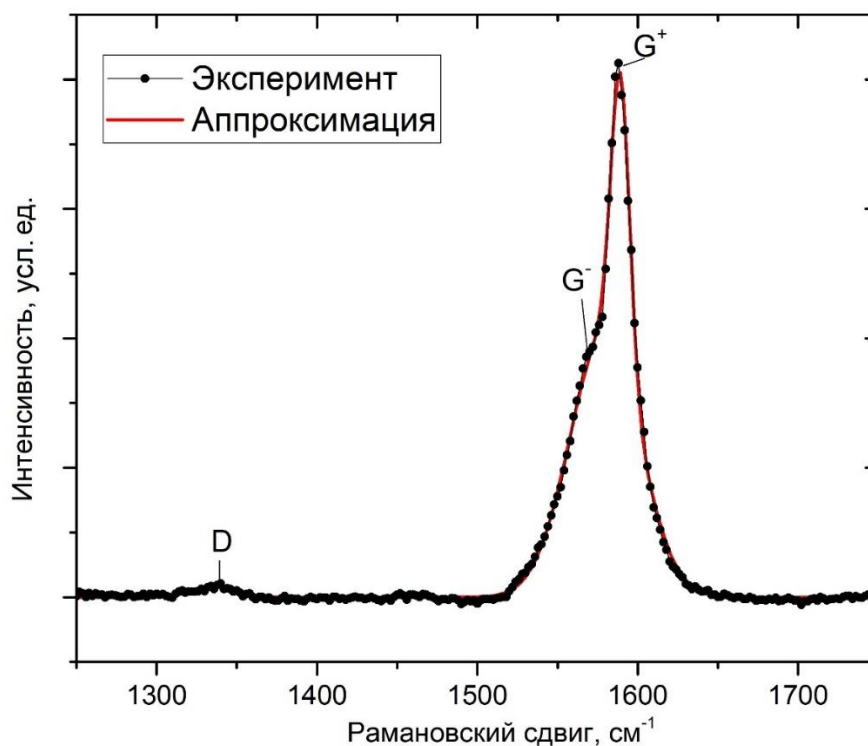


Рисунок 3.6 – Спектр комбинационного рассеяния света исходного образца ОУНТ

Как видно из рисунка, наблюдается 2 пика, соответствующих разупорядоченной (D-полоса в области $1320\text{-}1350\text{ см}^{-1}$) и упорядоченной фазам (G^- полоса в области $1540\text{-}1590\text{ см}^{-1}$). Также наблюдается расщепление G^- полосы на G^+ и G^- . По форме полученного спектра комбинационного рассеяния света можно предположить, что в исследуемом образце преобладают ОУНТ с полупроводниковым типом проводимости.

Наиболее важным параметром спектра комбинационного рассеяния света, применяемым при анализе структуры УНТ, является соотношение интенсивностей G и D-полосы (I_G/I_D). Чем больше значение I_G/I_D , тем менее дефектна структура УНТ. Ниже приведены спектры комбинационного рассеяния света окисленных

образцов ОУНТ (Рисунок 3.7). Спектр исходного образца без обработки приведен для сравнения [A5, A7].

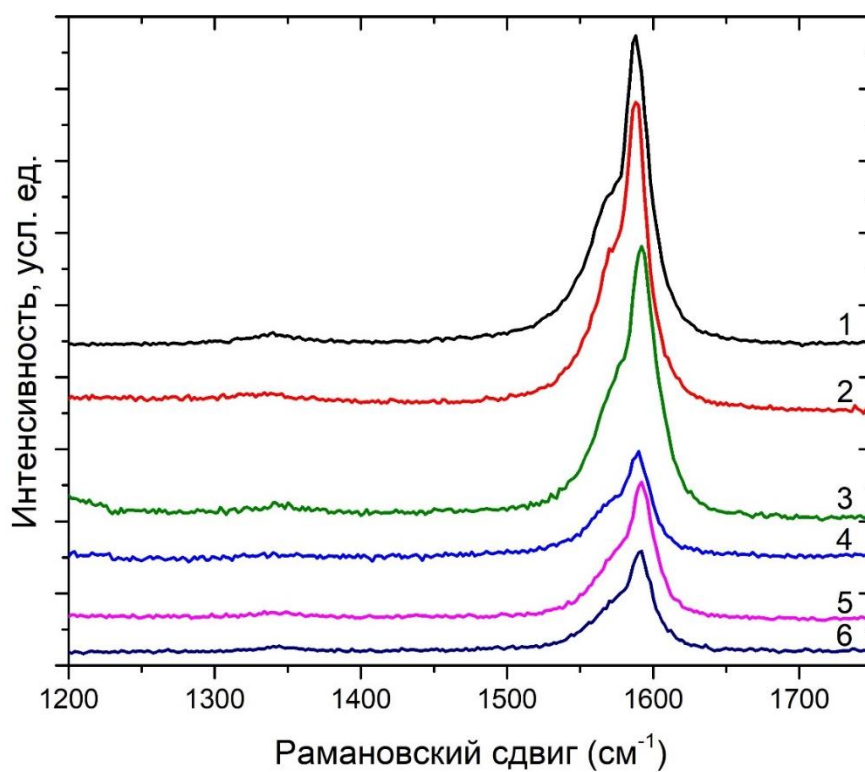


Рисунок 3.7 – Спектры комбинационного рассеяния света исследованных образцов ОУНТ (обозначения образцов соответствуют Таблице 2)

Для определения степени структурных изменений, происходящих в образцах в результате термохимической обработки, было проведено сравнение соотношений интенсивностей полос G и D всех образцов. На Рисунке 3.8 показана гистограмма изменения соотношений интенсивностей G и D полос каждого образца относительно исходного (α). Уравнение 3.1 было использовано для расчета относительного изменения коэффициентов (относительно необработанного образца 1). Видно, что самое высокое значение I_G/I_D соответствует исходной выборке ОУНТ. Применение окислительной обработки приводит к снижению величины коэффициента интенсивности.

$$\alpha = \frac{I_{G_n}/I_{D_n}}{I_{G_{исх.}}/I_{D_{исх.}}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где I_{G_n}/I_{D_n} – соотношение интенсивностей G и D полос n-го образца УНТ, $I_{G_{исх.}}/I_{D_{исх.}}$ – соотношение интенсивностей G и D полос исходного образца УНТ.

Снижение соотношения I_G/I_D в окисленных образцах демонстрирует определенное увеличение дефектности структуры нанотрубок. При этом также ожидается присоединение к поверхности нанотрубок функциональных групп, конкретный тип которых зависит от применяемого реагента-окислителя.

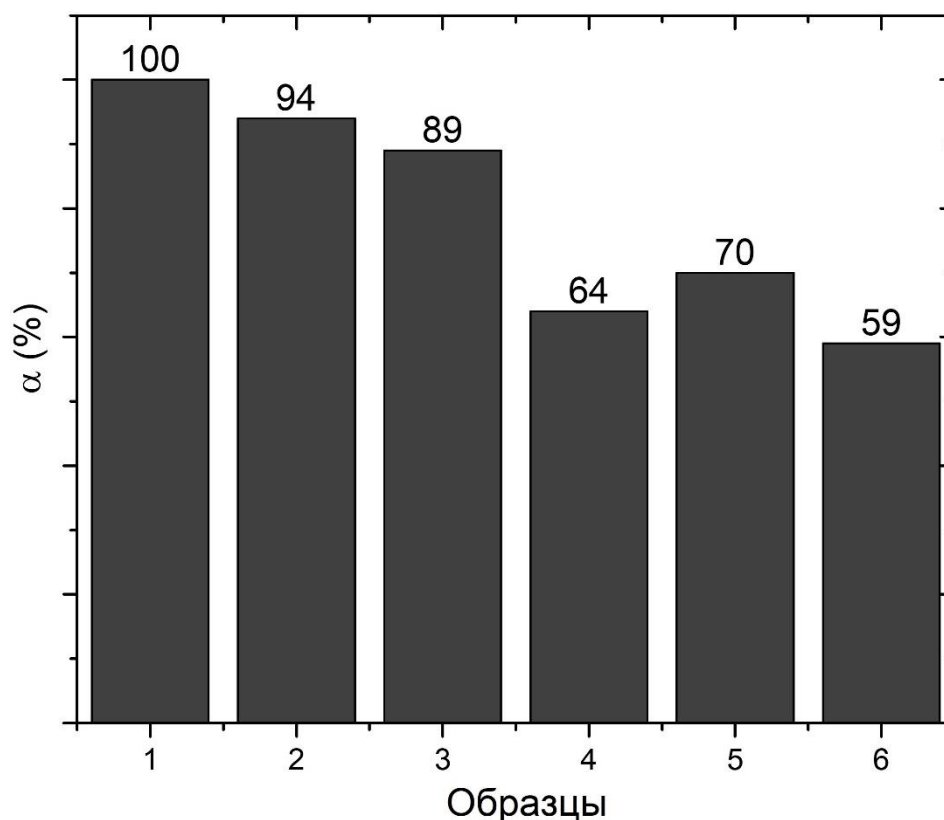


Рисунок 3.8 – Гистограмма соотношений интенсивностей D и G-полос образцов

Из использованных в смесях окислителей с углеродом могут взаимодействовать только HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 . HCl хорошо реагирует с металлическим катализатором. Следовательно, в случае образцов 2 и 3 одновременно происходят реакции взаимодействия азотной кислоты с углеродом и

взаимодействие азотной кислоты с соляной кислотой, поэтому окислительная реакция продолжается до полного расхода азотной кислоты. В случае образца 2 применяется разбавленная смесь кислот, что дает меньшее изменение в соотношениях I_G/I_D . В случае образца 5 активным окислителем углерода выступает перекись водорода, которого в объемном соотношении было использовано больше, чем азотной кислоты в случае образца 3. Образцы 4 и 6 характеризуются наименьшим соотношением I_G/I_D , что связано с применением смеси раствора, состоящего из активных по отношению к углероду окислителей.

Таким образом, из полученных данных видно, что в процессе окислительной обработки углеродных нанотрубок происходят структурные изменения, которые могут быть связаны как с изменением фазового состава порошков УНТ в процессе их обработки, так и с разрывом углерод-углеродных связей.

3.3. Экспериментальное исследование фазового состава функционализированных углеродных нанотрубок методом рентгеноструктурного анализа

Для оценки изменения в фазовом составе ОУНТ после термохимической обработки были записаны рентгеновские дифрактограммы исходного и обработанных образцов углеродных нанотрубок (Рисунок 3.9) [A8]. Была сделана попытка прояснить картину дифракции образцов в области небольших углов, учитывая вклад кварцевой подложки, для которой характерен широкий рефлекс при 20° , аппроксимируемый достаточно хорошо лоренцевой линией на фоне экспоненциального спада. Рисунок 3.9 демонстрирует область дифрактограмм $5-70^\circ$ после вычета вклада подложки, которая давала широкий рефлекс в области $2\theta \sim 20^\circ$.

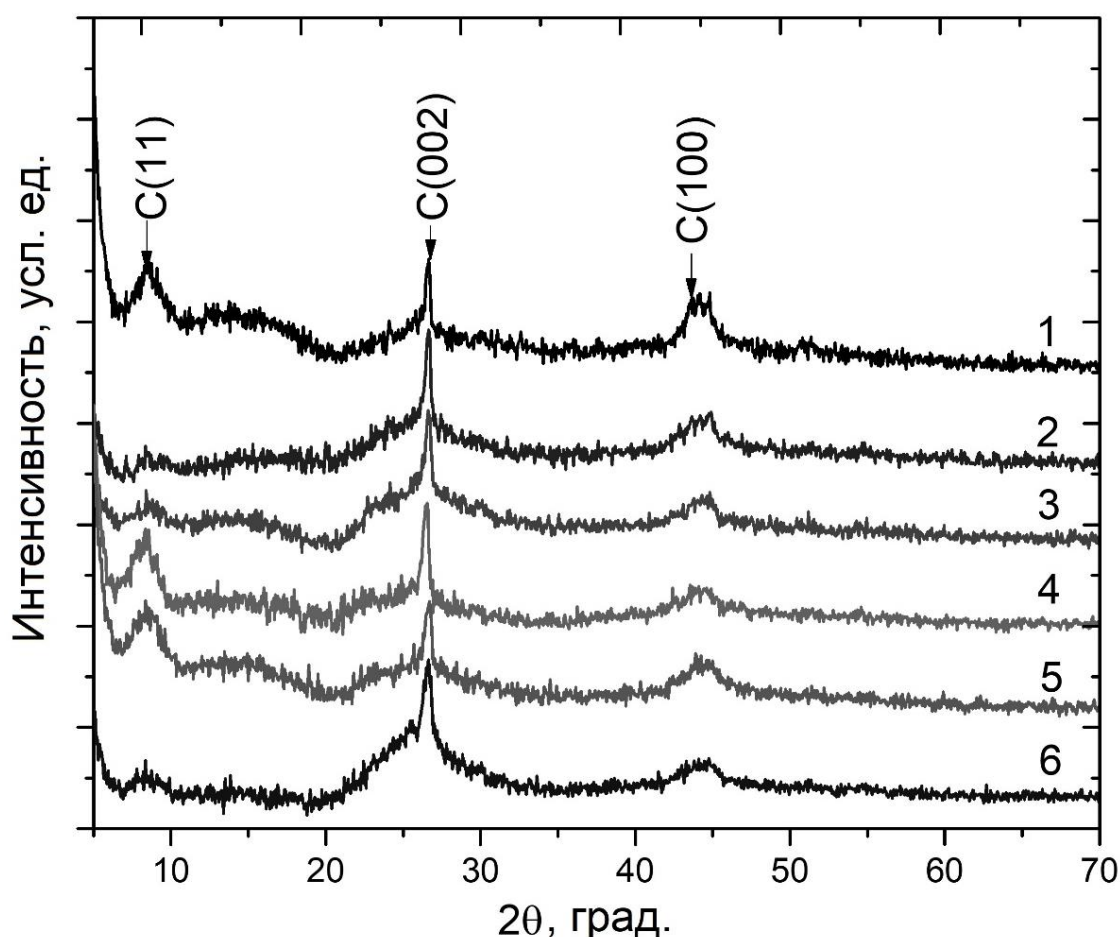


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы исходного и обработанных образцов ОУНТ

Из рисунка видно, что все дифрактограммы характеризуются широкими максимумами при небольших углах (менее 26°), узким пиком на $2\theta \sim 26^\circ$, обычно связываемой с графитоподобным углеродом, и набором рефлексов в области 45° и выше. Высокоугловые (45° град и выше) рефлексы имеют преимущественно примесную природу.

Как известно [132], дифрактограмма ОУНТ может содержать информацию о совершенстве как самих ОУНТ, так и образуемых ими пучков (bundles). При представлении ОУНТ как плотноупакованных цилиндров, образующих двумерную треугольную решетку [133, 134], которая и определяет малоугловое рассеяние в дифракционной картине в начальном диапазоне углов $5\text{-}20^\circ$, наиболее интенсивный пик $C(10)$ ожидается на 5° , которому соответствует начальный спад в полученных дифрактограммах. Пик на $2\theta \sim 8.6^\circ$ относят к рефлексу $C(11)$, соответствующему межплоскостному расстоянию 10.27 \AA . При этом, отсутствие в

исследованных образцах рефлексов C(20), C(30) и C(40), наблюдаемых в случае ориентированных ОУНТ высокой плотности (HDPА-SWNT) [135], может указывать на существенную разориентацию большинства ОУНТ-волокон и разброс в их диаметрах как в исходном, так и в обработанных образцах. Рефлекс на $2\theta \sim 26.65^\circ$ соответствует (002) графита, однако также, как правило, приписывается формируемой в пучках ОУНТ плотноупакованной углеродной структуре. В нашем случае это значение соответствует межтрубному расстоянию 3.34 Å.

В случае образцов 2, 3 и 6 (Рисунок 3.9) интенсивность пика С (11) существенно понижена по сравнению с исходным, что может свидетельствовать об окончательном разрушении двумерной треугольной решетки в пучках ОУНТ. В случае образцов 4 и 5 интенсивность пика С (11) сохраняется, а основные изменения в дифракционной картине наблюдаются в области $2\theta \sim (42^\circ - 45^\circ)$.

По полученным дифрактограммам можно заметить некоторое снижение интенсивности сигнала в области $2\theta \sim (42^\circ - 45^\circ)$, что свидетельствует об удалении примесей после термохимической обработки ОУНТ. С целью установления изменения фазового состава образцов ОУНТ после термохимической обработки был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программы MAUD v2.33 [A1]. Ранее такая методика применялась при исследовании структуры конических углеродных нанотрубок, использованных в качестве анода литий-ионной ячейки, в исходном, литированном и делитированном состоянии, т.е. после процессов заряда/разряда [A2]. Полученные результаты продемонстрировали возможность применения рентгеноструктурного анализа и полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программы MAUD v2.33 для исследования структуры углеродных нанотрубок.

На Рисунке 3.10 в качестве примера представлена дифрактограмма для исходных образцов ОУНТ с разложением на компоненты (более подробно на Рисунке 3.11).

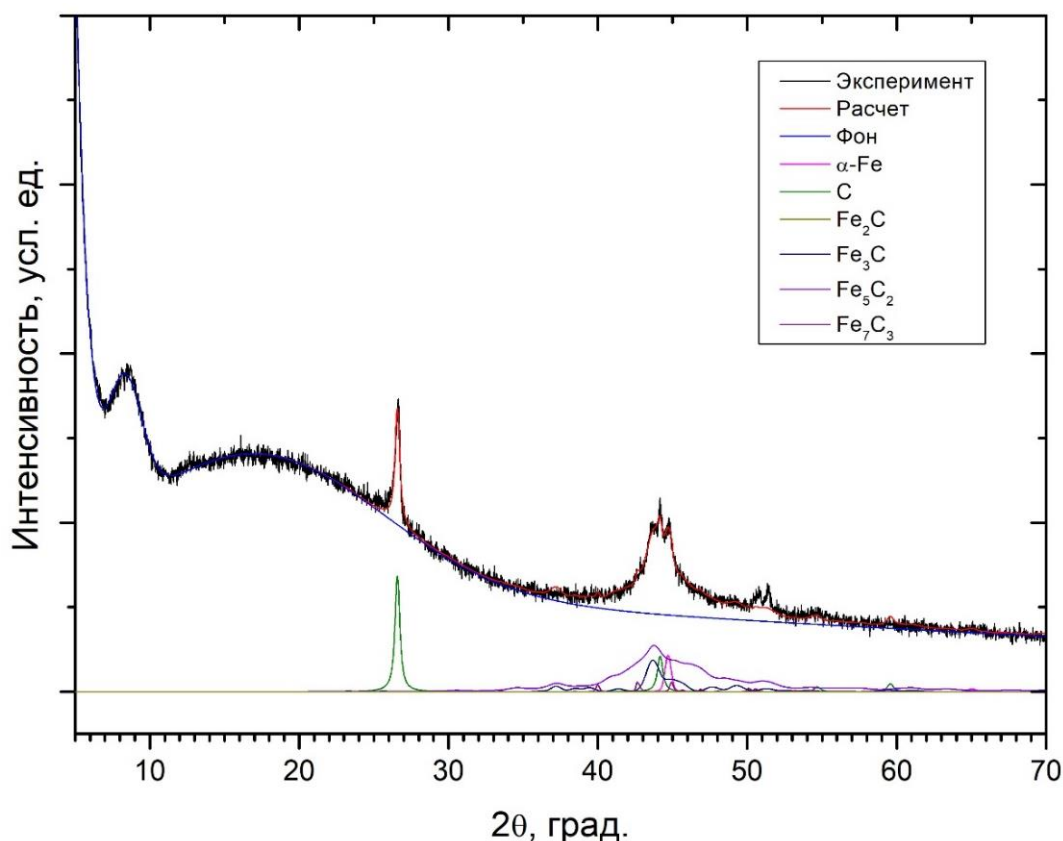


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма исходных ОУНТ, полученная после полнопрофильного анализа

Из Рисунка видно, что область углов 2θ слева от углеродного пика на $\sim 26^\circ$ трактовалась как фоновая компонента. Это связано с тем, что на дифрактограммах отсутствуют данные по низкоугловой дифракции (2θ менее 5°), в которой ожидается основной сигнал от ОУНТ. Поэтому анализировалась область дифрактограммы $2\theta \sim (26^\circ-45^\circ)$. Так как основная часть сигнала от углеродной фазы не учитывалась, то оценивалось изменение соотношений сигналов от металлического катализатора и его карбидов.

На Рисунке 3.11 в качестве примера представлена область дифрактограммы $2\theta \sim (42^\circ-45^\circ)$ исходного образца ОУНТ с разложением на компоненты. Данная группа пиков описывается комбинацией рефлексов графита (C), альфа-железа (α -Fe), а также карбидов железа (Fe_2C , Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3). Расчетные данные, полученные путем полнопрофильного анализа области $2\theta \sim (42^\circ-45^\circ)$, по составу

компонентов в исходных и обработанных образцах ОУНТ, представлены в Таблице 3.1.

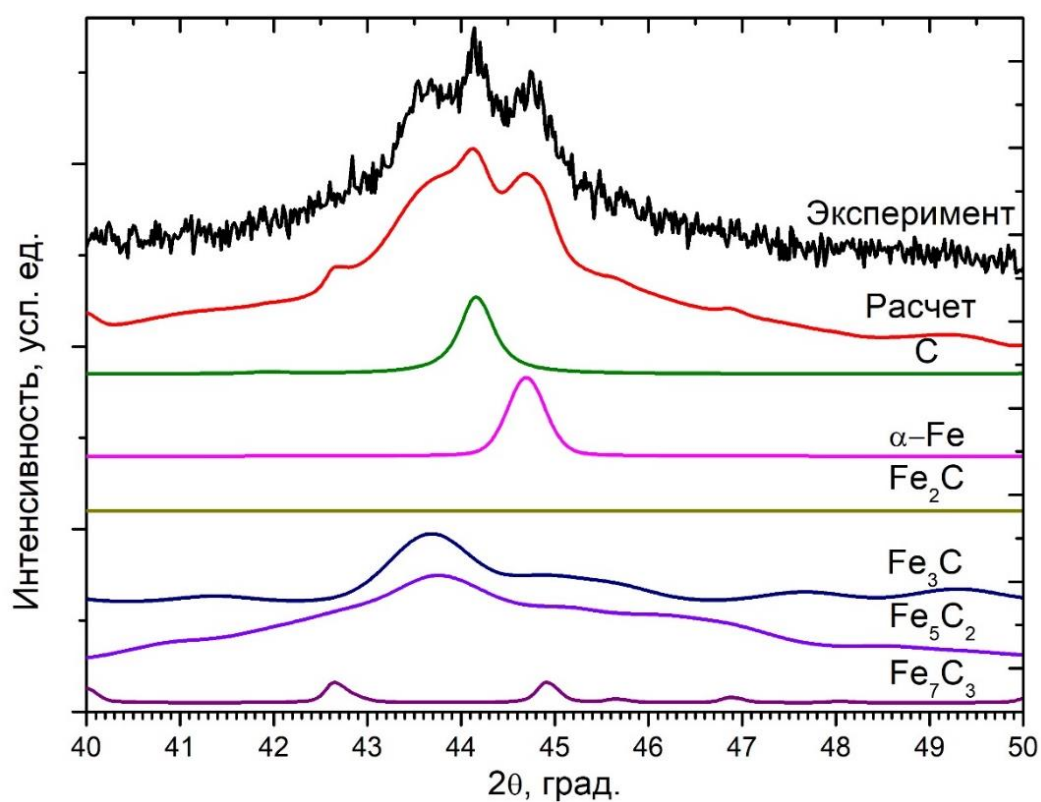


Рисунок 3.11 Область дифрактограммы $2\theta \sim (42^\circ-45^\circ)$ исходного образца ОУНТ с разложением на компоненты

Таблица 3.1 – Компоненты фазового состава по результатам полнопрофильного анализа в области дифрактограммы $2\theta \sim (42^\circ-45^\circ)$

Образец	Содержание (%)				
	α -Fe	Fe_2C	Fe_3C	Fe_5C_2	Fe_7C_3
1. Исходные ОУНТ	4,3	–	19,4	73	3,3
2. $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$	22,7	5,1	21,3	47,2	3,7
3. $\text{HNO}_3:\text{HCl}$	6,8	1,7	69,2	21,5	0,8
4. $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$	0,3	–	78,6	21,1	–
5. $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$	4,8	1	23,6	70,6	–
6. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$	3,3	1,5	86,4	7,3	1,5

Из Таблицы 3.1 видно, что термохимическая обработка углеродных нанотрубок приводит, к изменению соотношений различных фаз в образцах. При этом, можно заметить, что в зависимости от состава окислителя меняется и эффективность удаления определенного типа примеси. Например, в образце 3 наблюдается снижение относительного содержания Fe_7C_3 и Fe_5C_2 , при этом содержание Fe_3C и α -Fe увеличивается, а в образце 4 наблюдается увеличение содержания Fe_3C и снижение содержания α -Fe и Fe_5C_2 . Кроме того, можно заметить, что в образцах 2, 3, 5 и 6 появляется фаза Fe_2C , которая отсутствует в образцах ОУНТ до обработки. Это может свидетельствовать о том, что при обработке ОУНТ сложные карбиды могут распадаться до более простых.

Известно [136], что карбиды железа термодинамически неустойчивы в отношении разложения их на железо и углерод. Однако, подобные эффекты наблюдаются лишь при повышенных температурах. Поэтому для удаления карбидов металлов в основном применяют отжиг. В данной же работе обработка УНТ проводилась при температуре $70^\circ C$ и применялось жидкофазное окисление. Поэтому можно предположить, что применение сильных окислителей и их водных растворов также способствует удалению карбидов железа, при этом, возможно, через стадию распада сложных соединений до более простых.

3.4. Исследование состояния поверхности функционализированных углеродных нанотрубок методом ИК-спектроскопии

Образцы для исследования состояния поверхности функционализированных многостенных углеродных нанотрубок методом ИК-спектроскопии были приготовлены в соответствии с ранее описанной методикой (Глава 2.3). В Таблице 3.2 представлены наименования образцов и состав окислителя.

Таблица 3.2 – наименования образцов, с описанием состава окислителей

№	1	2	3	4	5	6
Окислитель	Исх. МУНТ	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:2)	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:1)	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:1)

Образцы для регистрации приготавливались в виде таблеток с KBr: растирались в ступке, а затем прессовались в пресс-форме под давлением 10 атмосфер (процедуру с одной таблеткой повторяли до 10 раз для достижения однородности). На Рисунке 3.12 представлен ИК-спектр исходного образца УНТ.

На ИК-спектрах исходных образцов УНТ присутствуют полосы поглощения, обусловленные наличием С-Н связи ($2933, 2854, 800 \text{ см}^{-1}$), эфирных (С-О-С) (1085 см^{-1}), гидроксильных (С-О-Н) (3450 см^{-1}) и кетонных (С=О) (1630 см^{-1}) функциональных групп [А3]. Присутствие в образцах С-Н связи может свидетельствовать о неполном разложении углеродсодержащего сырья, используемого для синтеза УНТ при производстве. Присутствие эфирных и кетонных функциональных групп на поверхности УНТ может быть так же связана с методикой и процессом синтеза нанотрубок и дополнительной их обработкой на производстве. Гидроксильные функциональные группы могут представлять собой адсорбированную воду и ковалентно связанное с поверхностью УНТ молекулярное образование.

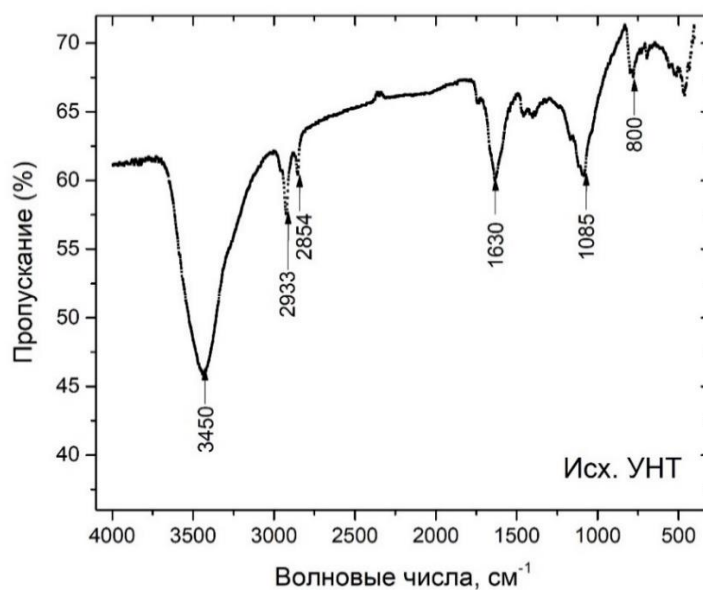


Рисунок 3.12 – ИК-спектр исходных УНТ

На Рисунке 3.13 представлен ИК-спектр УНТ, обработанных в смесях кислот с пергидролом.

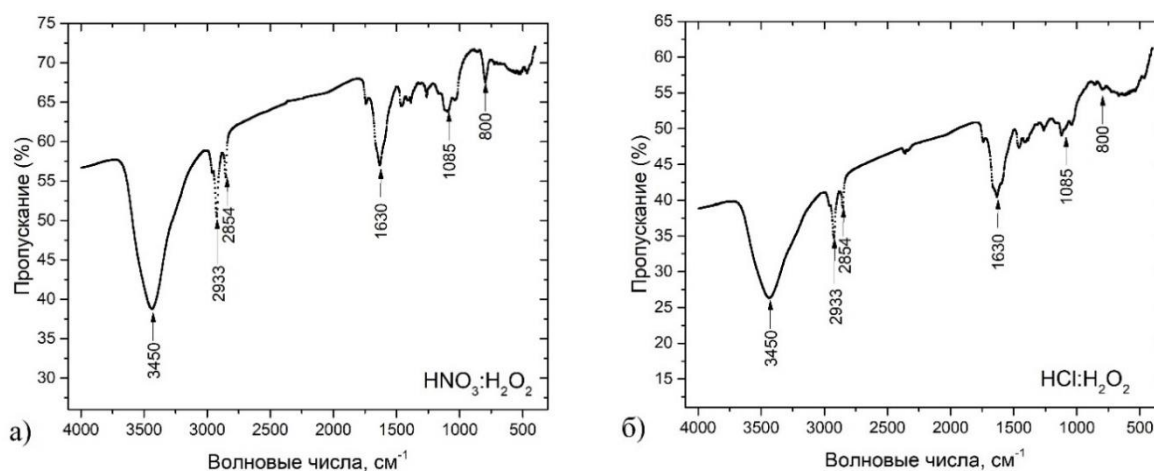


Рисунок 3.13 – ИК-спектры функционализированных УНТ: а – образец 5; б – образец 6

Из спектров пропускания видно, что обработка образцов углеродных нанотрубок в окислителях на основе H₂O₂ (образцы 5 и 6) приводит к снижению коэффициента пропускания при 1630 см⁻¹ в большей мере чем при 1085 см⁻¹, которые в исходном образце находились на одном уровне. Также наблюдается

снижение коэффициента пропускания при 3450 см^{-1} . Кроме того в случае образца 6 коэффициент пропускания для всего исследуемого волнового диапазона снижается в большей мере чем в образце 5. Данный результат может быть обусловлен тем, что реакция взаимодействия соляной и азотной кислот с пергидролом является экзотермической и в процессе реакции происходит нагрев смеси раствора, при этом в случае соляной кислоты и пергидроля выделяется больше тепловой энергии, что подтверждается закипанием раствора.

В случае обработки УНТ в смесях аналогичных кислот без присутствия пергидроля наблюдается несколько иная картина (Рисунок 3.14).

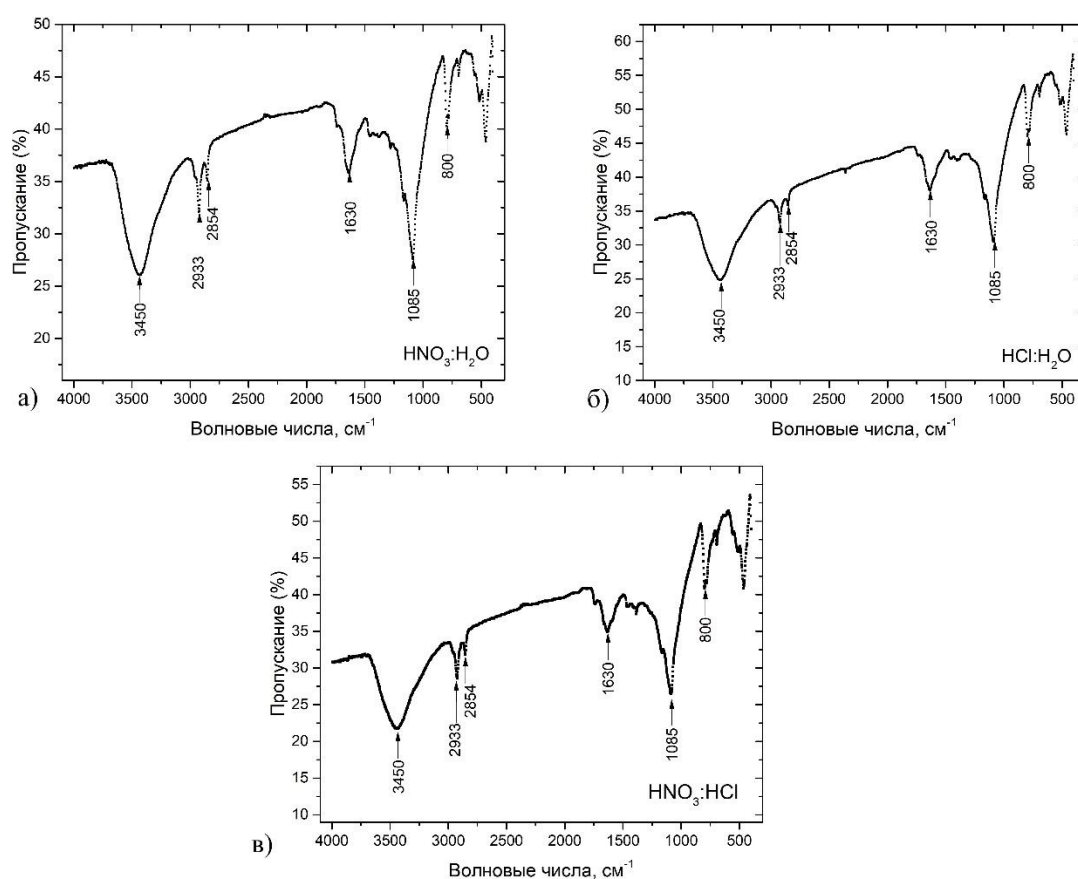
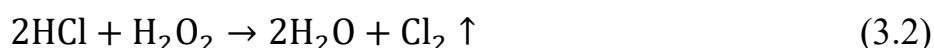


Рисунок 3.14 – ИК-спектры функционализированных УНТ: а – образец 2;
б – образец 3; в – образец 4

На ИК-спектрах образцов 2, 3 и 4 наблюдается общее снижение коэффициента пропускания. Также можно заметить значительное снижение коэффициента пропускания при 1085 см^{-1} , что соответствует эфирным

функциональным группам. При сравнении спектров для образцов УНТ, обработанных в водных растворах азотной и соляной кислот, можно заметить, что при обработке нанотрубок раствором на основе HNO_3 наблюдается большее снижение коэффициента пропускания, что говорит о более высокой степени функционализации УНТ. В случае смеси концентрированных азотной и соляной кислот, наряду с эфирными функциональными группами возрастает количество гидроксильных групп.

При сравнении 2 групп образцов (смеси с пергидролом и без него), можно заметить, что в случае применения смесей кислот с пергидролом эффективность функционализации ниже, чем в других образцах (образцы 2, 3 и 4). Это может быть связано с тем, что в процессе обработки нанотрубок в смесях кислот с пергидролом в растворе окислителя и так проходят окислительно-восстановительные реакции, что ограничивает в некоторой мере воздействие на углеродные нанотрубки. В частности, при взаимодействии соляной кислоты с пергидролом происходит реакция с выделением хлора и воды, после чего хлор, взаимодействует с пергидролом и продуктом реакции являются вода и кислород, что показано ниже:



Таким образом, было установлено, что применение даже водных растворов кислот при термохимической обработке УНТ позволяет проводить ковалентную функционализацию нанотрубок. Кроме того, в образцах, обработанных в растворах на основе H_2O_2 наблюдается рост преимущественно кетонных и гидроксильных функциональных групп. Было показано, что растворы окислителя без пергидроля более эффективны при функционализации УНТ.

3.5. Выводы

Разработана методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок и получены образцы функционализированных одностенных и многостенных углеродных нанотрубок. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что удаление большей части примесей может осуществляться уже в пределах одной стадии термохимической обработки. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света было установлено, что в процессе окислительной обработки углеродных нанотрубок происходят структурные изменения, которые могут быть связаны как с изменением фазового состава порошков УНТ в процессе их обработки, так и с разрывом углерод-углеродных связей. При этом данные структурные изменения существенно зависят от состава применяемого окислителя. Методом рентгеноструктурного анализа были получены дифрактограммы исходных и обработанных образцов ОУНТ. Проведенный полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда показал, что остаточные частицы катализатора представляют собой железо и карбиды железа. Было показано, что одностадийная термохимическая обработка углеродных нанотрубок позволяет удалять не только железо в чистом виде, но и его карбиды. При этом, в зависимости от состава окислителя меняется и эффективность удаления определенного типа примеси. Методом ИК-спектроскопии установлено, что обработка углеродных нанотрубок в органических кислотах позволяет прививать гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность нанотрубок, а присутствие в смеси окислителя пергидроля приводит к значительному снижению количества эфирных групп и увеличению содержания гидроксильных и кетонных групп.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УНТ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Результаты автора изложены в работах: А1, А9.

4.1. Экспериментальное исследование структуры композиционных материалов

При создании композиционных материалов путем легирования полимерных сред мелкодисперсными наполнителями основной проблемой является равномерное распределение наполнителя по всему объему материала.

Для исследования структуры и распределения углеродных нанотрубок в композиционном материале были изготовлены образцы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и функционализированных углеродных нанотрубок. Для визуализации распределения УНТ в полученной матрице использовался оптический микроскоп, расположенный в лабораторном комплексе Solver Bio (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Полученные снимки с использованием данного прибора представлены на Рисунке 4.1.

Как видно из рисунка, используемая методика обработки углеродных нанотрубок обеспечивает деагломерирование УНТ и их равномерное распределение в полимерной матрице. Для наблюдения распределения углеродных нанотрубок в композиционном материале, их концентрация составляла 0,1 вес%.

Исследование распределения функционализированных углеродных нанотрубок в композиционном материале на основе ПММА при большей степени легирования проводилось методом сканирующей электронной микроскопии. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе «EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа «INCA Energy – 350» (Oxford Instruments). Исследуемый образец представлял собой кремниевую подложку с нанесенным композиционным материалом на основе ПММА и

функционализированных углеродных нанотрубок (1 вес.%). На Рисунке 4.2 представлены электронные микрофотографии данного образца.

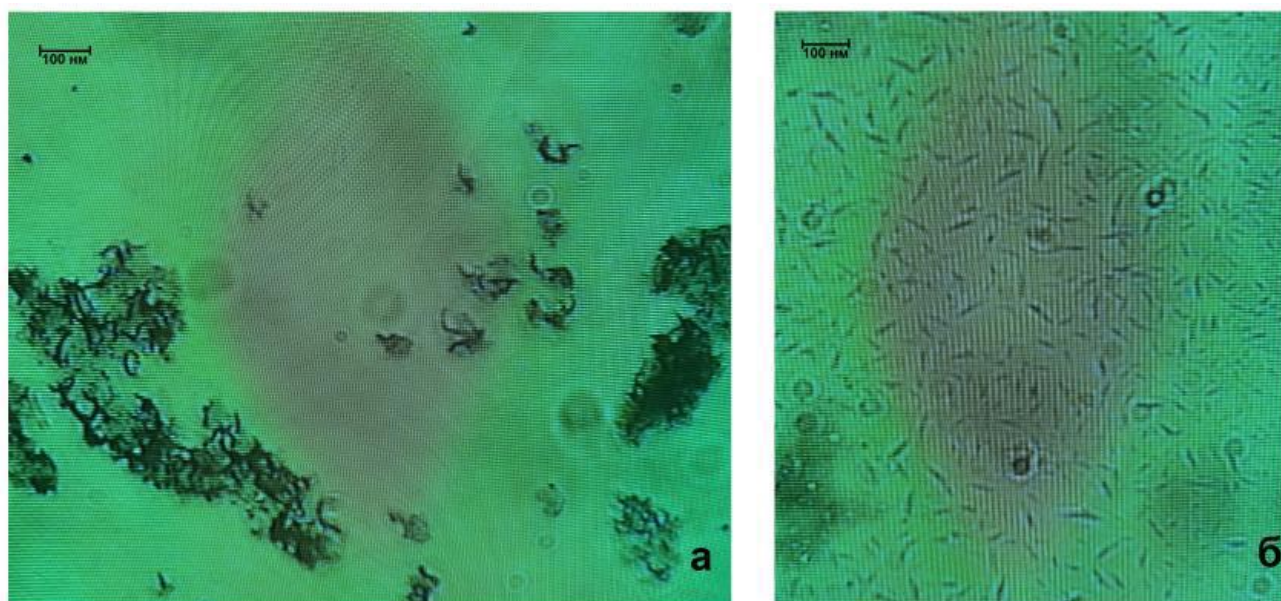


Рисунок 4.1 – Микрофотографии композиционного материала на основе исходных (необработанных) УНТ (а), функционализированных УНТ (б)

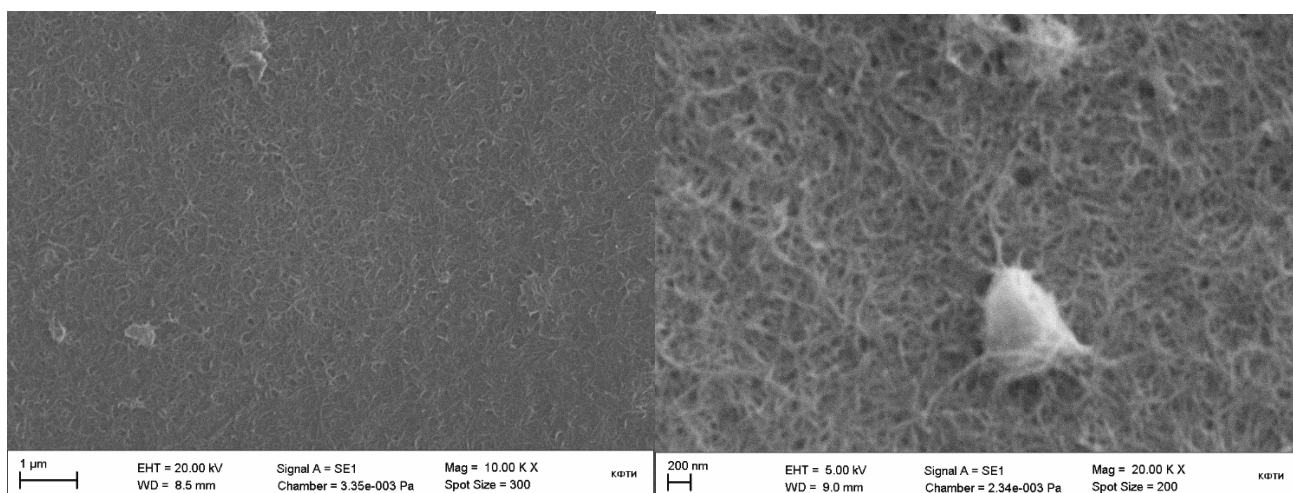


Рисунок 4.2 – Электронная микрофотография образца композиционного материала с концентрацией УНТ 1 вес.%

Как видно из рисунка, при высокой концентрации УНТ в полимерной матрице часть углеродных нанотрубок остается в агломерированном состоянии, при этом высокая степень легирования приводит к тому, что углеродные

нанотрубки занимают всю площадь поверхности пластины. Существует несколько причин сохранения УНТ в агломерированном состоянии. Во-первых, по мере повышения концентрации частиц наполнителя усложняется процесс диспергирования и распределения нанотрубок в полимерной среде. Во-вторых, для растворения ПММА применялся хлороформ (CHCl_3), который имеет достаточно низкую температуру кипения и высокую скорость испарения, что ограничило время и мощность ультразвукового воздействия.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что по мере повышения концентрации углеродных нанотрубок в полимерной матрице процесс диспергирования и распределения наполнителя усложняется и небольшая часть УНТ сохраняется в агломерированном состоянии.

4.2. Экспериментальное исследование электрофизических свойств композиционных материалов

Для исследования влияния различных способов обработки углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства композиционных материалов на их основе были изготовлены образцы на основе эпоксидной смолы, легированной образцами одностенных и многостенных углеродных нанотрубок. Методика функционализации и составы окислительных сред описаны в главе 2.3. Измерения электропроводности проводились методом ван дер Пау [137]. На Рисунке 4.3 представлены концентрационные зависимости электропроводности композитов на основе ОУНТ и эпоксидной смолы [A1].

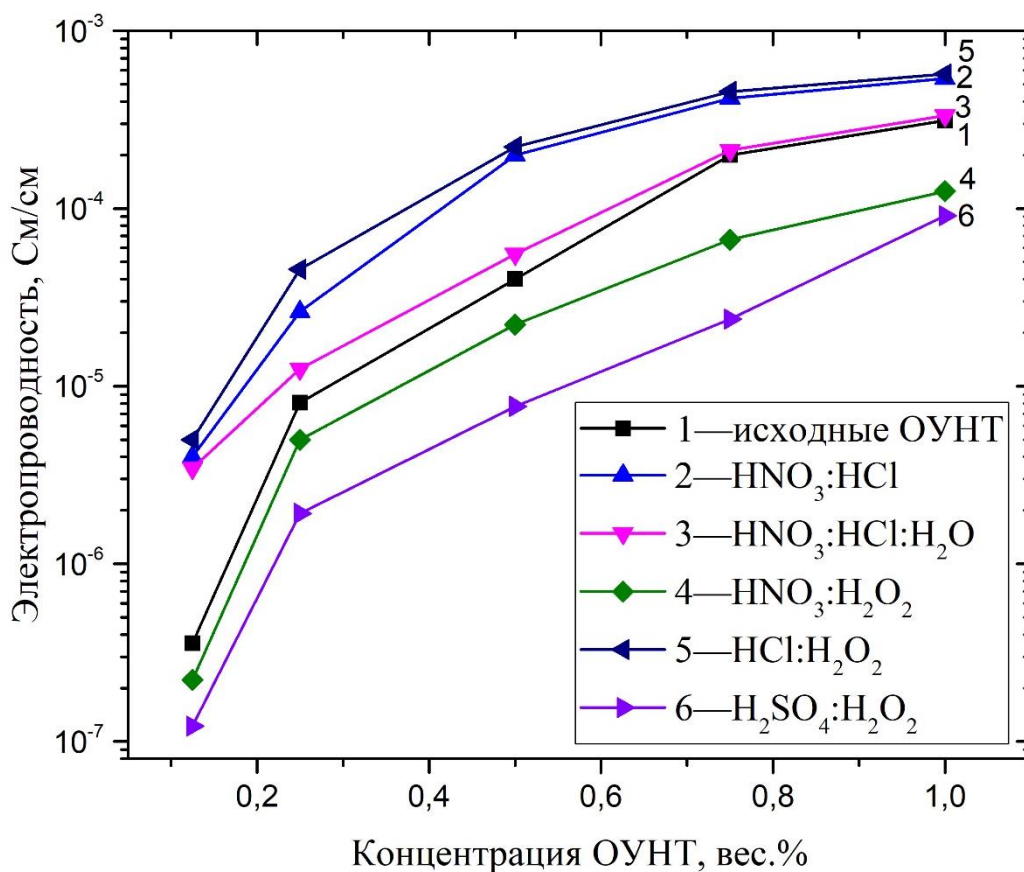


Рисунок 4.3 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и одностенных углеродных нанотрубок

Из представленной зависимости видно, что концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала в диапазоне концентраций наполнителя ОУНТ от 0,1 до 1 вес.% имеет нелинейный характер. Кроме того, при концентрации 0,1 вес.% ОУНТ электропроводность образцов композиционного материала достаточно высокая и составляет порядка 10^{-4} - 10^{-2} См/см в зависимости от образца. Это свидетельствует о том, что порог перколяции композиционного материала лежит ниже исследуемого диапазона концентраций наполнителя.

Из концентрационной зависимости электропроводности можно заметить, что для концентрации 0,1 вес.% ОУНТ разница в электропроводности образцов между минимальным и максимальным значением составляет почти два порядка. По мере повышения концентрации углеродных нанотрубок разница в электропроводности для части образцов снижается, но остается все еще значительной. При сравнении

электропроводностей образцов композиционного материала относительно образца, полученного на основе необработанных ОУНТ, можно заметить, что электропроводность образцов напрямую зависит от способа обработки нанотрубок. В частности, в случае образцов композиционного материала на основе ОУНТ, обработанных в $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, то при минимальной концентрации ОУНТ электропроводность ниже на 38% и 66% соответственно, а при концентрации 1 вес.% – 60% и 71%.

Уменьшение электропроводности в образцах 4 (обработка в $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$) и 6 (Обработка в $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$) по сравнению с образцом на основе исходных ОУНТ может быть обусловлено высокой реакционной способностью окислительных сред, что приводит к нарушению проводящих слоев УНТ, о чем косвенно свидетельствуют данные, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в Главе 3.2, где было показано, что данные образцы обладают самыми низкими из исследуемых образцов соотношениями интенсивностей I_G/I_D . Ухудшение электропроводящих свойств композиционного материала может свидетельствовать об укорочении ОУНТ и возможно об увеличении содержания ненанотрубного углерода в образцах.

Для образцов 3 (обработка в $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) и 5 (обработка в $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$) наблюдается иная картина. При сравнении электропроводностей с образцами на основе исходных ОУНТ, электропроводность при концентрации нанотрубок в полимере 0,1 вес.% выше на 91% и 93% соответственно, а при концентрации 1 вес.% – на 42% и 45%. В случае образца 3 на спектрах комбинационного рассеяния света наблюдалось достаточно высокое соотношение I_G/I_D (Рисунок 3.8). Поэтому можно предположить, что при обработке ОУНТ с целью очистки и функционализации сохраняется большая часть проводящей структуры нанотрубок и они могут легко образовывать перколяционные каналы в полимерной матрице. В случае образца 5, не смотря на снижение соотношение I_G/I_D на 30%, электропроводность образцов композиционного материала на основе данных УНТ даже выше, чем у образца 3 на 6%. Это может свидетельствовать о том, что структурные и фазовые изменения, которые происходят в ОУНТ в процессе

термохимической обработки в растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ не нарушают проводящую структуру нанотрубок и при введении в полимерную матрицу не оказывают негативного влияния на процесс образования перколяционных каналов [А7]. Кроме того, немаловажную роль могут играть функциональные группы, которые образуются на поверхности углеродных нанотрубок в процессе их термохимической обработки, что продемонстрировано в Главе 3.4 на примере многостенных УНТ.

Интересная картина наблюдается при сравнении электропроводностей композитов на основе необработанных ОУНТ и обработанных в $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (образец 2). При концентрации ОУНТ 0,1 вес.% электропроводность образца 2 выше на 90 %, а при концентрации 1 вес.% всего лишь на 7%. Если взглянуть на результаты, полученные методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, можно заметить, что образец ОУНТ 2 имеет соотношение I_G/I_D довольно близкое к значениям для необработанных (разница 9%), но при этом наблюдается снижение содержания катализатора. Это может говорить о том, что при малой концентрации ОУНТ в полимерной матрице они достаточно хорошо распределяются и образуют перколяционные каналы. По мере повышения концентрации ОУНТ разница в электропроводности снижается и стремится к значениям электропроводности образцов на основе необработанных ОУНТ, что может быть связано с низкой степенью функционализации нанотрубок из-за применения разбавленного окислителя.

При сравнении концентрационных зависимостей электропроводности композитов на основе ОУНТ и МУНТ, функционализированных в идентичных условиях (Рисунок 4.4), можно заметить, что результаты коррелируют между собой, т.е. обработка в смеси $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ приводит к улучшению электропроводности композиционного материала, а обработка в $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ к ухудшению. Образцам на основе МУНТ 1, 2 и 3 соответствуют образцы на основе ОУНТ 1, 4 и 3 соответственно. Также можно заметить, что электропроводность образцов композиционного материала на основе ОУНТ выше, чем у образцов на основе МУНТ при одинаковых концентрациях наполнителя. Это связано с тем, что

масса отдельной ОУНТ меньше чем МУНТ и поэтому они обладают большей удельной площадью поверхности и при введении в полимерную матрицу одинаковой концентрации УНТ количество частиц в случае одностенных больше чем в случае многостенных и вероятность образования перколяционных каналов выше.

В Главе 3 обсуждалось взаимодействие смесей окислителей с углеродными нанотрубками и их реакционная активность по отношению к углероду, что и подтверждается концентрационными зависимостями электропроводности образцов композиционного материала.

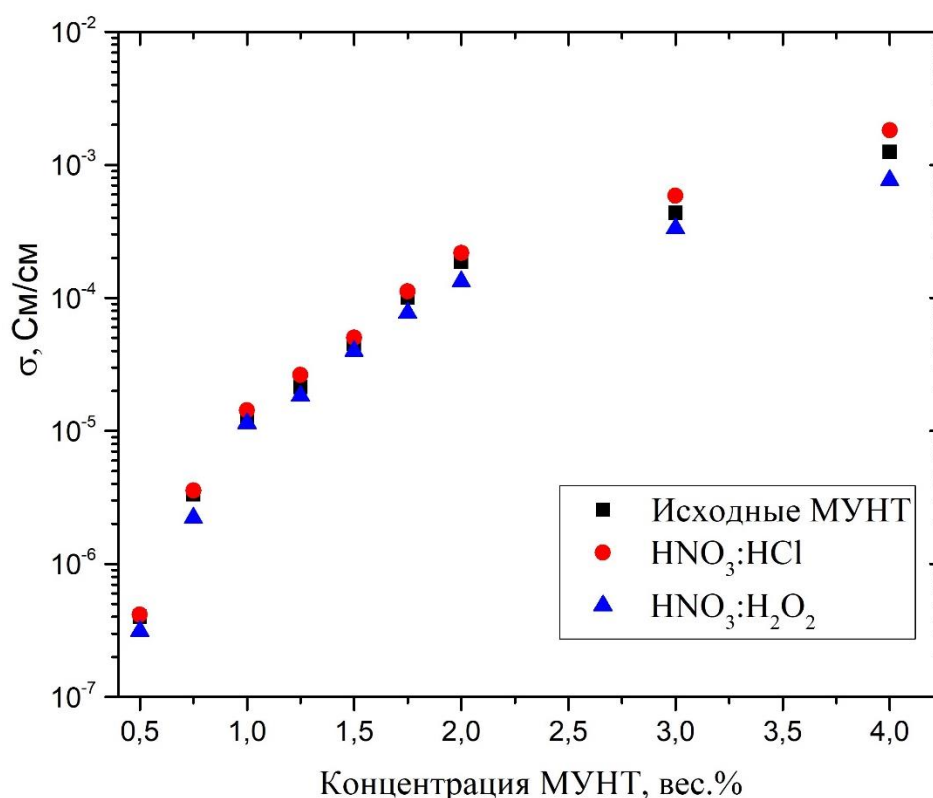


Рисунок 4.4 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и МУНТ

Полимерные материалы легированные углеродными нанотрубками на ряду с проявлением электропроводящих свойств, так же имеют и экранирующие свойства. Для исследования экранирующих свойств композиционного материала применялся метод ЛОВ – спектроскопии (лампа обратной волны) на трех образцах:

1 - эпоксидная смола без УНТ; 2 – эпоксидная смола + 0,25 вес. % УНТ; 3 - эпоксидная смола + 0,5 вес. % УНТ [А9]. На Рисунке 4.5 представлены спектры пропускания образцов композиционного материала.

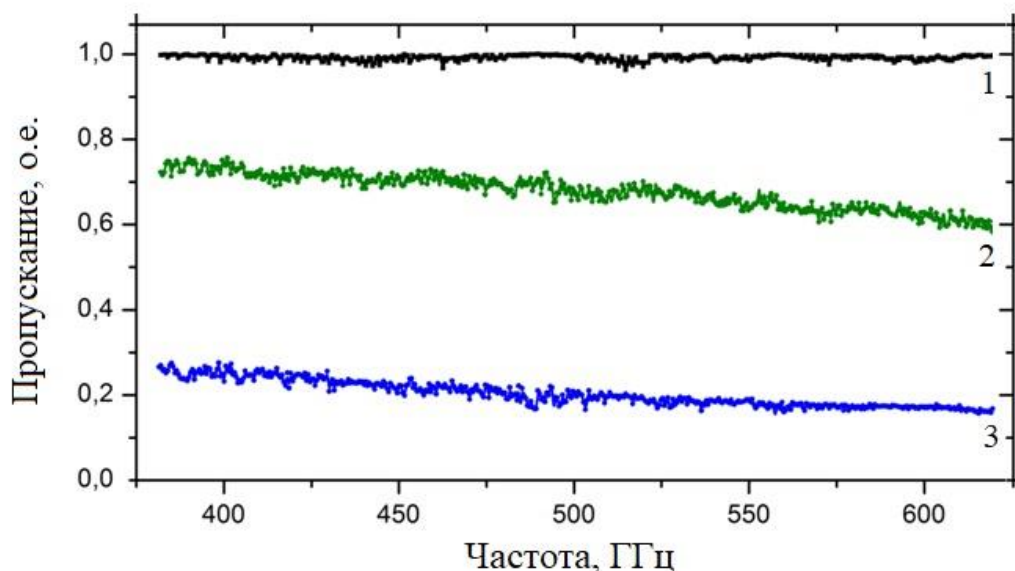


Рисунок 4.5 – Спектры пропускания образцов композиционного материала (1- без УНТ; 2 – 0,25 вес. % УНТ; 3 - 0,5 вес. % УНТ)

Из спектров пропускания видно, что композиционный материал способен экранировать определенную дозу излучения, при этом, с повышением частоты электромагнитного излучения наблюдается небольшое снижение коэффициента пропускания. В диапазоне частот 350-650 ГГц для образца с содержанием УНТ 0,25 вес. % коэффициент пропускания снижается в 1,3-1,6 раз, а для образца с содержанием УНТ 0,5 вес. % снижается в 4-5 раз.

Механизм экранирования электромагнитных волн определяется отражением и поглощением. Кроме того, важную роль играет диэлектрическая проницаемость полимерного связующего, электропроводность материала и его толщина. Из литературы известно, что с повышением частоты ЭМИ потери на отражение снижаются, однако потери на поглощение увеличиваются [138]. Поэтому на низких частотах предпочтительно применение материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, а на высоких частотах важную роль играет электропроводность

материала. Данный эффект наблюдается и в полученных результатах. Кроме того, по мере повышения концентрации УНТ в полимерном связующем наряду с увеличением электропроводности повышается и поглощательная способность материала. Это может быть связано с тем, что благодаря большому количеству мелкодисперсных частиц происходит многократное отражение внутри самого материала. Однако данная методика позволяет оценить лишь величину прошедшего излучения, но не величину отраженного излучения. Поэтому невозможно оценить величину поглощения излучения материалом.

Таким образом, установлено влияние термохимической обработки углеродных нанотрубок на электропроводность композиционных материалов на их основе. Было показано, что такой композиционный материал способен экранировать электромагнитное излучение.

4.3. Выводы

Разработана методика введения и распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Методами оптической и электронной спектроскопии была продемонстрирована эффективность разработанной методики для получения полимерных композиционных материалов на основе ОУНТ. Четырехзондовым методом исследованы концентрационные зависимости электропроводности образцов композиционного материала на основе одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, обработанных в разных окислительных составах. Установлено, что в зависимости от состава окислительной среды, применяемой в процессе термохимической обработки углеродных нанотрубок, меняется электропроводность композиционных материалов на их основе. При этом, электропроводность может возрастать или снижаться относительно образцов на основе нефункционализированных углеродных нанотрубок. Методом ЛОВ-спектроскопии было показано, что полученные образцы композиционного материала обладают экранирующими свойствами, которые усиливаются по мере повышения концентрации УНТ.

5. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ВО ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Результаты автора изложены в работах: А4, А6, А10, А11.

5.1. Методика термохимической обработки углеродных нанотрубок и получения полимерных композиционных материалов на их основе

На основе результатов, полученных в ходе выполнения исследований, представленных в главах 3 и 4, использованная в работе методика обработки углеродных нанотрубок и приготовления образцов композиционного материала на их основе была усовершенствована и заключается в следующем. Углеродные нанотрубки (одностенные или многостенные) обрабатываются в смесях окислителей или их водных растворах в течение 1-1,5 часов при температурах ниже температуры кипения смеси окислителя при ультразвуковом воздействии. По окончании процедуры обработки УНТ проводится фильтрация и промывка нанотрубок дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученная в ходе промывки и фильтрации паста УНТ/вода разбавляется растворителем, совместимым с полимерной матрицей, в соотношении 1/10 соответственно и диспергируются сначала на лабораторном блендере в течение 10-30 минут, а потом при помощи ультразвукового воздействия в течение 1-2 часов. Путем фильтрации полученной дисперсии получается проводящая паста УНТ/растворитель, которая может применяться для получения электропроводящих композиционных материалов с заданной величиной электропроводности.

Изготовление электропроводящего полимерного композита с углеродными нанотрубками происходило следующим образом. Смешивали растворенный полимер с полученной пастой из функционализированных углеродных нанотрубок и перемешивали полученную смесь быстроходным смесителем в течение 10-60 минут с последующей термообработкой композита в вакуумной печи при максимально допустимых для полимера температурах в течение 60-360 мин до

полного испарения растворителя и получают однородную смесь полимер/УНТ с концентрацией углеродных нанотрубок 0,1-5 вес.%. Затем при необходимости полученную смесь смешивали с отвердителем и получали композиционный материал с однородным содержанием УНТ.

На основе данной усовершенствованной методики были изготовлены образцы композиционного материала, исследование которых описано в разделах 5.2, 5.3. В разделе 5.4 образцы композиционного материала изготавливались по данной методике, но отверждение композиционного материала осуществлялось по методике, описанной ранее в разделе 2.1.9.

5.2. Порог перколяции в композиционном материале на основе полимера и углеродных нанотрубок

Исследуемый полимерный композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, в которой проводящие углеродные нанотрубки распределены в диэлектрической полимерной матрице. В таких системах возможен перенос носителей заряда через механизм перколяции, который осуществляется по небольшому количеству проводящих каналов, образующихся из проводящих кластеров наполнителя. При этом важным параметром в данной системе выступают длина УНТ и концентрация в полимерной матрице. При достаточной концентрации УНТ в полимерной матрице образуется перколяционный канал, благодаря чему композиционный материал из изолятора скачкообразно превращается в проводник. Концентрация наполнителя, при которой происходит образования перколяционного канала называют порогом перколяции.

Порог перколяции определяется путем экспериментального исследования концентрационной зависимости электропроводности образцов композиционного материала на постоянном и переменном токе. В Главе 4.2 представлены некоторые результаты измерения электропроводности образцов композиционного материала с концентрациями ОУНТ 0,1-1 вес.% на постоянном токе. В данной главе будут представлены результаты по исследованию электропроводности образцов с

концентрациями 0,004-1вес.% и самой полимерной матрицы на постоянном и переменном токе.

При измерении электрических характеристик материалов на переменном токе можно определить различные параметры, которые невозможно установить измерениями на постоянном токе. Например, комплексное электрическое сопротивление, которое представляет собой суммарный вклад активной и реактивной нагрузки и может быть записано в виде:

$$\underline{Z} = R + iX = Z(\cos\varphi + i \sin\varphi) = Z \cdot e^{i\varphi} \quad (5.1)$$

где R – активная часть электрического сопротивления, X – реактивная часть электрического сопротивления, φ – угол сдвига фаз между током и напряжением, $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$, $\varphi = \arctg \frac{X}{R}$.

В формуле (5.1) первая часть представляет собой алгебраическую форму записи комплексного сопротивления, вторая – тригонометрическую и третья часть – показательную. Реактивная составляющая сопротивления может иметь индуктивный характер (ток отстает от напряжения) и емкостной характер (ток опережает напряжение).

В случае измерения импеданса полимера по двухконтактной методике следует ожидать емкостной характер сопротивления, однако по мере введения проводящих частиц и повышения их концентрации в полимерной матрице следует ожидать увеличение вклада активного сопротивления. Активное сопротивление композиционного материала будет определяться электрическим сопротивлением частиц наполнителя и контактным сопротивлением между частицами, образующими перколяционный канал. В случае наличия между проводящими частицами диэлектрической прослойки будут образовываться конденсаторы, которые будут давать вклад емкостную составляющую импеданса.

В рамках данной работы были проведены измерения электрофизических характеристик образцов композиционного материала на переменном токе при

частотах от 40 Гц до 200 кГц. Измерения проводились по двухконтактной схеме. На Рисунке 5.1 представлена частотная зависимость комплексного сопротивления образцов композиционного материала с различной концентрацией ОУНТ и исходной полимерной матрицы (эпоксидная смола ЭД-20). Исследовались образцы ОУНТ №5.

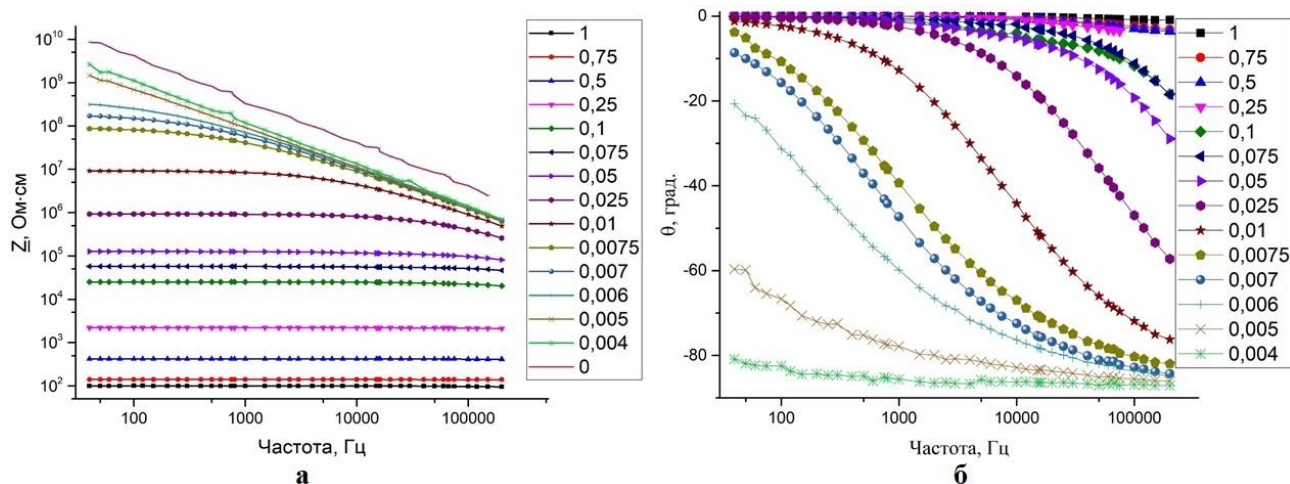


Рисунок 5.1 — Частотная зависимость импеданса (а) и сдвига фазы (б) образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0-1 вес.%

На представленной частотной зависимости комплексного сопротивления и сдвига фазы можно заметить, что при концентрациях ОУНТ 0,1-1 вес.% изменения комплексного сопротивления с ростом частоты незначительны, следовательно, основной вклад в импеданс вносят активная часть сопротивления. Однако при концентрациях 0,075 вес.% и ниже начинает наблюдаться явная частотная зависимость. Это свидетельствует о наличии некоторой критической частоты, выше которой вклад перколяционных контактов в осуществлении переноса заряда снижается и увеличивается вклад реактивной составляющей. В полимерной матрице углеродные нанотрубки могут рассматриваться как обкладки конденсатора, которые в переменном поле периодически заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда. Данный эффект находит свое подтверждение в экспериментах, выполненных различными авторами [139-141].

Если рассмотреть комплексные сопротивления для образцов эпоксидной смолы без добавок и композиционного материала с концентрациями наполнителя до 0,025 вес.% (Рисунок 5.2), то можно заметить, что при концентрациях 0,004 – 0,01 вес.% несмотря на разницу комплексного сопротивления почти до двух порядков при частоте 50 Гц, выше 10 кГц разница в комплексном сопротивлении образцов снижается. Так же можно заметить, что форма частотных зависимостей комплексного сопротивления образцов с концентрациями ОУНТ 0,004 вес.% и 0,005 вес.% напоминают частотные зависимости эпоксидной смолы без УНТ, но при этом, разница в комплексном сопротивлении между легированными образцами и образцом эпоксидной смолы с увеличением частоты сохраняется. Это свидетельствует о том, что в данных образцах уже присутствуют проводящие кластеры, которые дают вклад активную составляющую импеданса.

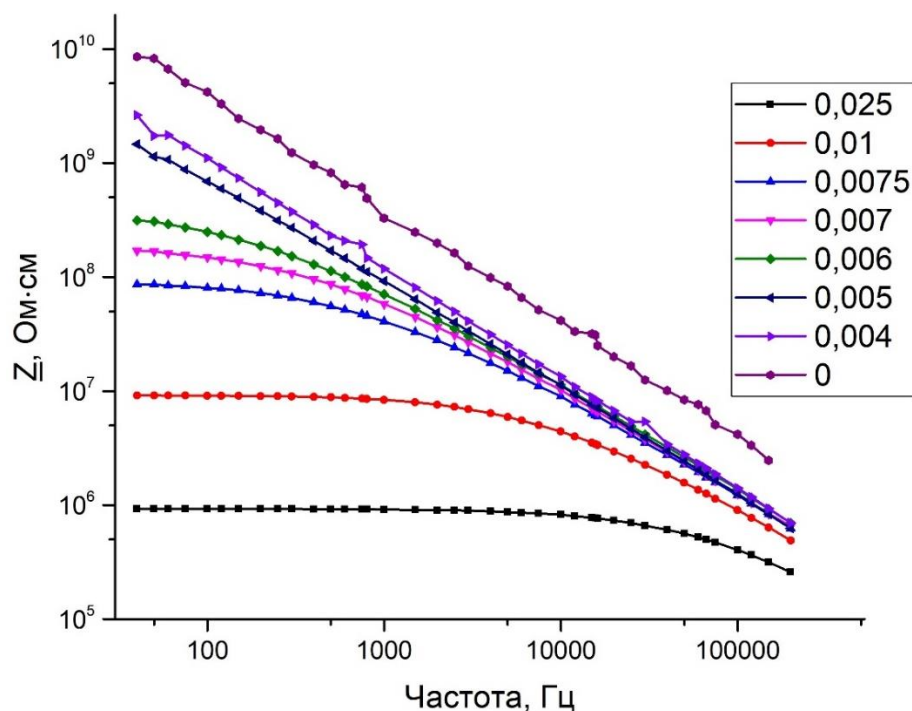


Рисунок 5.2 – Частотная зависимость импеданса образцов композиционного материала

Из результатов измерения частотной зависимости комплексного сопротивления следует, что комплексная электропроводность образцов состоит из

двух компонент: 1) постоянное значение (σ_{DC}), которое будет наблюдаться при измерениях на постоянном токе и характеризует перенос заряда по перколяционным каналам; 2) компонента, которая зависит от частоты (σ_{AC}) и характеризует перенос заряда за счет реактивной составляющей сопротивления образца (Формула 5.2). Такое поведение импеданса исследуемых образцов композиционного материала свидетельствует о том, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице преимущественно отделены диэлектрической прослойкой.

$$\underline{\sigma} = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (5.2)$$

где σ_{DC} – электропроводность на постоянном токе; $\sigma_{AC}(\omega)$ – электропроводность, зависящая от частоты электрического поля; A и s – эмпирические параметры.

Формула 5.2 является следствием степенного закона Джоншера, который часто называют универсальной динамической характеристикой. Показатель степенного закона может принимать значения $0 \leq s \leq 1$ и зависит от температуры и очень чувствительна к исследуемому частотному окну [142].

В рамках данной работы более интересным электрофизическим параметром образцов композиционного материала является перколяционная проводимость, т.е. электропроводность на постоянном токе. Ниже (Рисунок 5.3) представлена концентрационная зависимость электропроводности исследуемых образцов. Концентрация 0 соответствует эпоксидной смоле без УНТ.

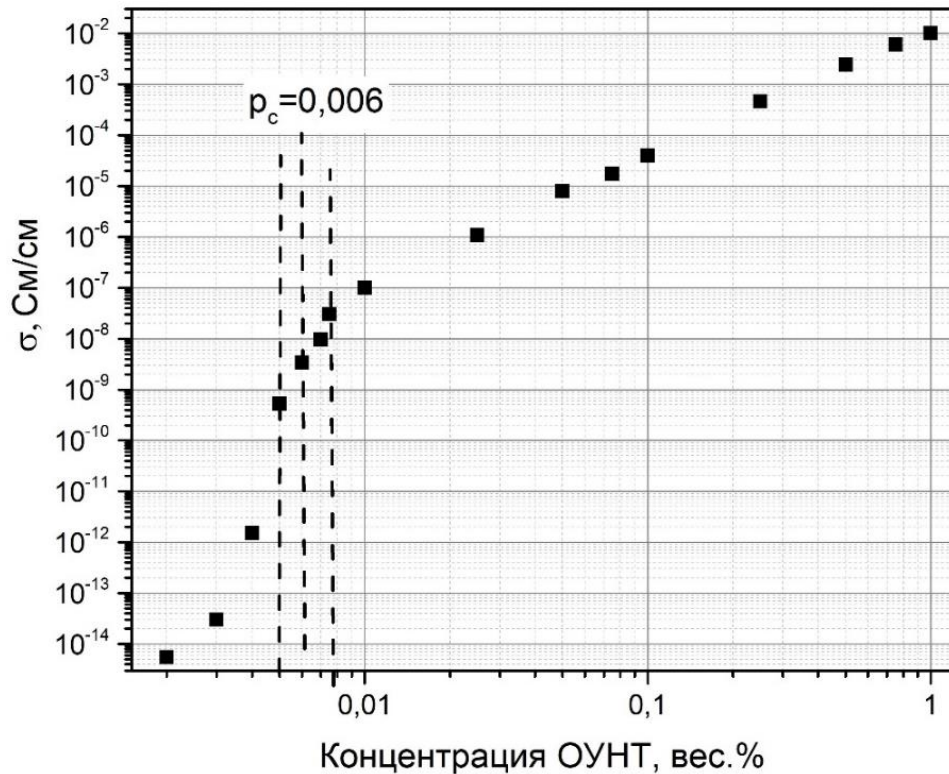


Рисунок 5.3 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала.

Из рисунка видно, что при добавлении даже 0,003 вес.% ОУНТ происходит некоторое повышение электропроводности, а при повышении концентрации скорость роста электропроводности увеличивается. Стоит так же отметить, что разброс в электропроводности образцов возрастает по мере снижения концентрации нанотрубок. Если при концентрациях порядка 0,1-1 вес.% для получения достоверных данных, которые укладываются в допустимые погрешности, было достаточно 5 образцов, то по мере снижения концентрации наполнителя количество требуемых образцов увеличивалось. В частности, для концентраций 0,003-0,0075 потребовалось изготовление серии из не менее чем 20 образцов для каждой концентрации. При этом погрешность полученных значений с учетом всевозможных погрешностей укладываются в рамки доверительного интервала. Кроме того, Рисунок 5.1 б, на котором представлены частотные зависимости сдвига фазы образцов косвенно подтверждают правильность выбора в качестве порога перколяции концентрации 0,006 вес.%, так как ниже данной

концентрации основной вклад в комплексное сопротивление образцов вносит реактивная часть сопротивления, а выше этой концентрации уже активное сопротивление. Кроме того, при сравнении концентрационных зависимостей, представленных на Рисунке 5.3 и Рисунке 4.3, можно заметить, что электропроводность образцов композиционного материала, изготовленного по усовершенствованной методике приготовления композиционного материала выше, чем в случае ранее использованной методики.

Порог перколяции композиционного материала преимущественно определяется графическим методом [143, 144]. Суть данного метода заключается в определении точек перегиба на концентрационных зависимостях электропроводности, как это показано на Рисунке 5.3. Середина кривой, соединяющей точки перегиба, определяет порог перколяции. Исходя из полученных данных порог перколяции для исследуемых образцов композиционного материала составил 0,006 вес.% одностенных углеродных нанотрубок.

Елецкий А.В. и др. [126], на основе обзора экспериментальных работ по исследованию электропроводящих полимерных композиционных материалов, предложили несколько параметров для характеристики композиционных материалов на основе УНТ. Для исследуемых в данной главе образцов композиционного материала порог перколяции ниже 1 вес.%, то можно сделать вывод о том, что в исследуемых образцах углеродные нанотрубки однородно распределены в полимерной матрице. Если сравнить электропроводность композиционного материала при заданной концентрации с теоретической зависимостью $\sigma = 500\rho^{2,7}$ См/м, то в случае, если экспериментальные значения электропроводности окажутся ниже, основной механизм проводимости будет связан с туннелированием носителей заряда сквозь диэлектрический барьер. В случае же если электропроводность образцов окажется равной или выше расчетных значений, то это будет показателем того, что нанотрубки непосредственно контактируют друг с другом и отсутствует диэлектрическая прослойка между ними. На Рисунке 5.4 представлены экспериментальная кривая и расчетная.

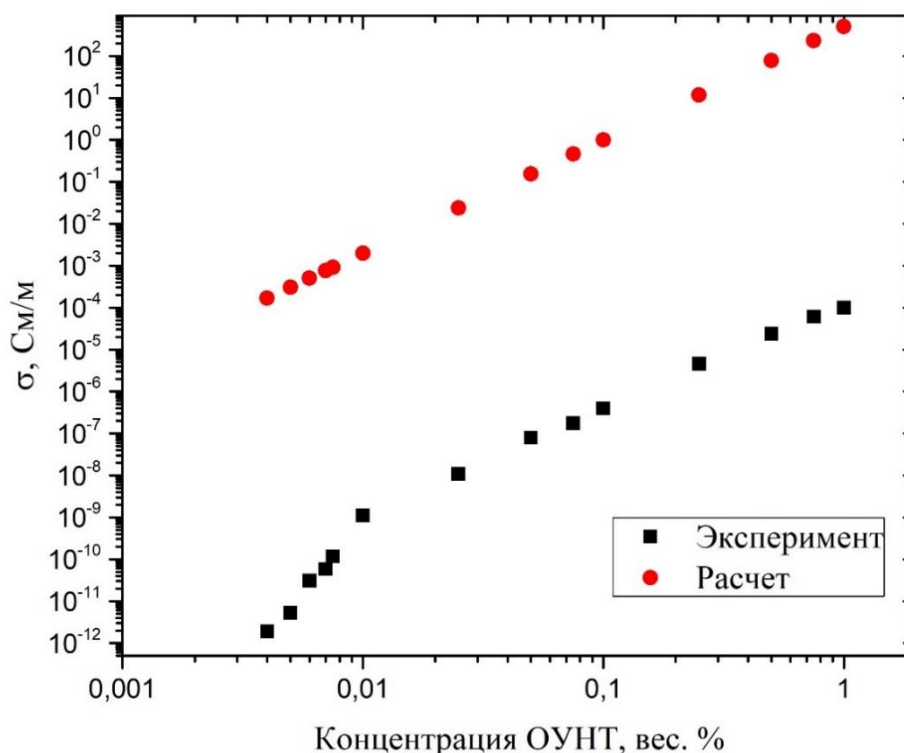


Рисунок 5.4 – Экспериментальная концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала и теоретическая при основном механизме переноса заряда путем туннелирования

Как видно из рисунка экспериментальные значения электропроводности оказываются значительно ниже расчетных значений, что свидетельствует о том, что между нанотрубками присутствует диэлектрическая прослойка, которая препятствует переносу носителей заряда. Данные выводы подтверждаются частотными зависимостями комплексного сопротивления композиционного материала на переменном токе. Кроме того, существует вероятность туннельного переноса заряда в исследуемых образцах. В Главе 5.2 более подробно будут обсуждаться механизмы переноса носителей заряда в образцах композиционного материала.

В Главе 1.5 было сказано, что концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе могут быть достаточно точно описаны Формулой 1.3 ($\sigma_{dc}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t$). При этом, значения индексов $t = 1.6 \div 2$ отвечают трехмерному распределению наполнителя, $t = 1 \div 1.3$ – двумерной системе. Используя ранее установленный порог перколяции ($\sim 0,006$ вес.%)

концентрационная зависимость электропроводности достаточно хорошо описывается при критическом индексе $t=2,25$ (Рисунок 5.5).

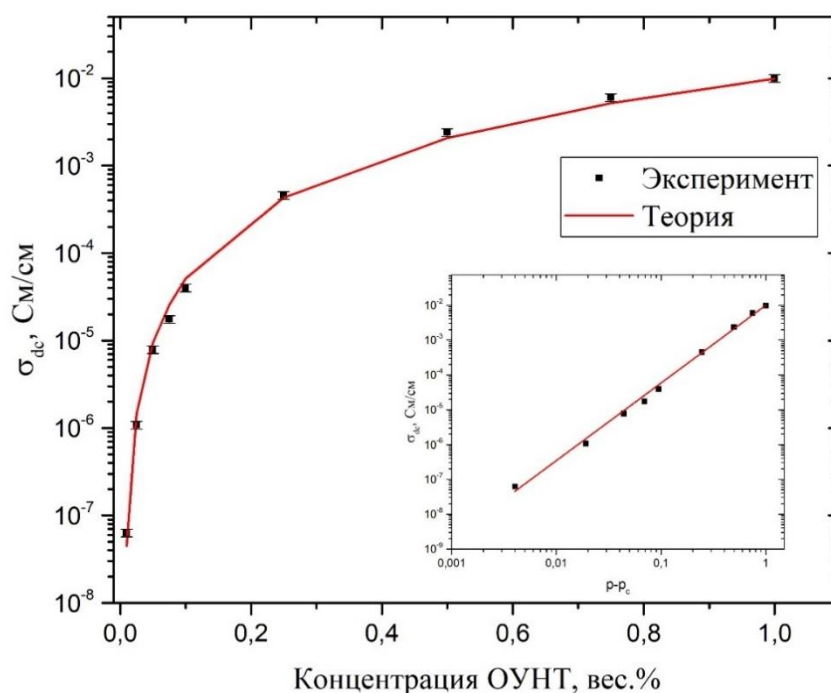


Рисунок 5.5 – Экспериментальные и расчетные концентрационные зависимости электропроводности

Превышение критического индекса стандартных значений свидетельствует о том, что система имеет более сложный механизм переноса заряда, чем описывается в классической теории перколяции. В частности, при отсутствии непосредственного контакта между частицами наполнителя носитель заряда может преодолевать потенциальный барьер путем туннелирования.

Таким образом, были исследованы электропроводящие свойства образцов композиционного материала на постоянном и переменном токе. Было установлено, что порог перколяции композиционного материала составляет порядка 0,006 вес.%. Установлено, что в композиционном материале на основе полимера и углеродных нанотрубок имеет место более сложный механизм переноса заряда, чем описывается в классической теории перколяции. Это обусловлено тем, что углеродные нанотрубки отделены друг от друга диэлектрическим слоем, что позволяет предположить, что перенос заряда в исследуемой системе может

осуществляться за счет туннелирования носителей заряда сквозь тонкий диэлектрический слой. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

5.3. Механизм переноса носителей заряда в электропроводящих полимерных композиционных материалах

В Главе 5.1 на основе полученных результатов и анализа был сделан вывод о том, что углеродные нанотрубки, образующие перколяционный канал в полимерной матрице, отделены друг от друга диэлектрическим слоем, который препятствует переносу носителей заряда. Для определения механизмов переноса носителей заряда в образцах полимерного композиционного материала необходимо исследование температурной зависимости их электропроводности. С этой целью были изготовлены образцы с концентрациями ОУНТ 1 и 0,1 вес.% и четырехзондовым методом проводились измерения электропроводности при температурах 4,2-280 К [А9, А11]. Полученная температурная зависимость электропроводности представлена на Рисунке 5.6.

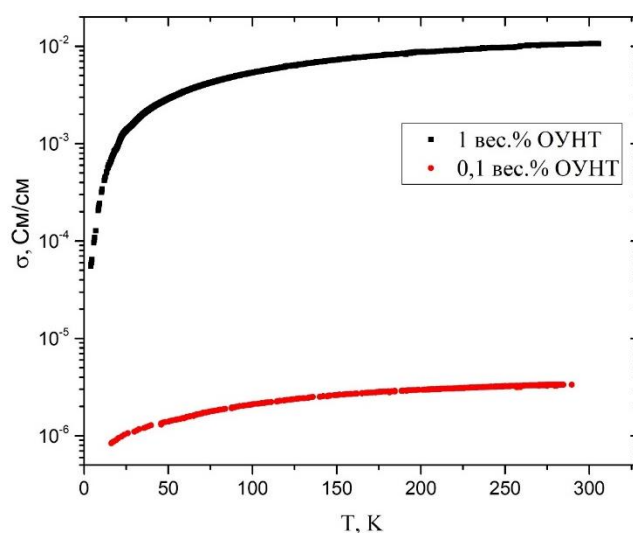


Рисунок 5.6 – Температурная зависимость электропроводности образцов композиционного материала с концентрациями ОУНТ 1 и 0,1 вес.%

Из рисунка видно, что электропроводность образцов экспоненциально убывает по мере снижения температуры, что может свидетельствовать об активационной температурной зависимости проводимости. Если рассмотреть температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала относительно электропроводности при температуре 280 К (Рисунок 5.7), то можно заметить, что электропроводность композиционного материала с содержанием ОУНТ 1 вес.% снижается в значительно большей степени по сравнению с образцом с ОУНТ 0,1 вес.%. Это может быть связано с тем, что в данном образце имеется больше проводящих каналов и соответственно больше контактов проводящих частиц, из-за чего изменение температуры значительно больше влияет на процессы переноса носителей заряда.

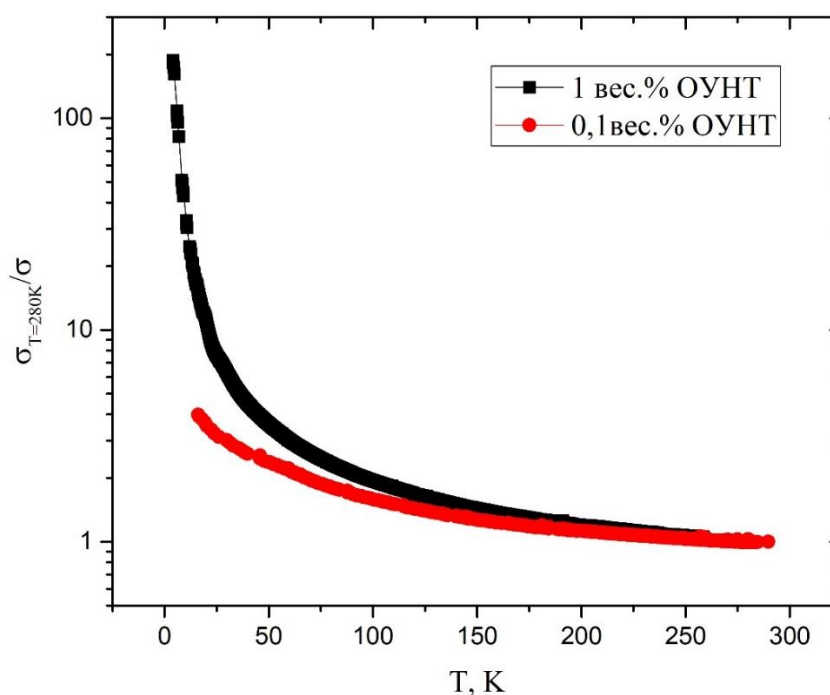


Рисунок 5.7 – Температурная зависимость электропроводности образцов композиционного материала с концентрациями ОУНТ 1 и 0,1 вес.% относительно их электропроводности при 280К

Из предыдущей главы следует, что в исследуемом композиционном материале углеродные нанотрубки отделены друг от друга тонкой диэлектрической прослойкой. Это говорит о том, что механизм проводимости исследуемой системы

определяется контактными явлениями на границе проводник-изолятор-проводник. Кроме того, следует ожидать туннельного механизма переноса носителей заряда. Таким образом, в полимерных композиционных материалах механизм переноса носителей заряда может соответствовать моттовской модели прыжковой проводимости (VRH) или модели туннелирования вызванного температурными флуктуациями напряжения на границе проводник-изолятор-проводник.

Модель прыжковой проводимости или низкотемпературная проводимость для трехмерной системы в случае контактных явлений

Прыжковая проводимость может характеризоваться двумя механизмами переноса заряда, которые преобладают при высокой и низкой температуре. При высокой температуре тепловой энергии оказывается достаточно для возбуждения электронов в зону проводимости, или в данном случае энергии электронов достаточно для прохождения через диэлектрический слой. Проводимость может быть описана термически активированным процессом, который можно выразить соотношением Аррениуса следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5.3)$$

где ΔE – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура и σ_0 – предэкспоненциальный множитель.

При низких температурах проводимость подчиняется закону Мотта для трехмерной системы. Однако, нередко учитывается кулоновская щель, которая должна существовать в исследуемом материале, поэтому опираются на закон Эфроса-Шкловского. Соответственно температурную зависимость проводимости можно попытаться описать по Формулам 1.5 ($\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$) или 1.6 ($\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/2}$).

Попытка аппроксимации температурных зависимостей электропроводности для образцов композиционного материала при помощи соотношения Аррениуса

оказалась не удачной. В работе Rong Zhang et al. [116] была сделана попытка описать температурные зависимости используя два разных значения энергии активации для их исследуемой системы. Далее аппроксимация проводилась по формуле $\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp(-T_0/T)^{1/4}$. На Рисунке 5.8 представлены экспериментальные температурные зависимости электропроводности образца композиционного материала с концентрацией ОУНТ 1 вес.%, и расчетные по закону Эфроса-Шкловского.

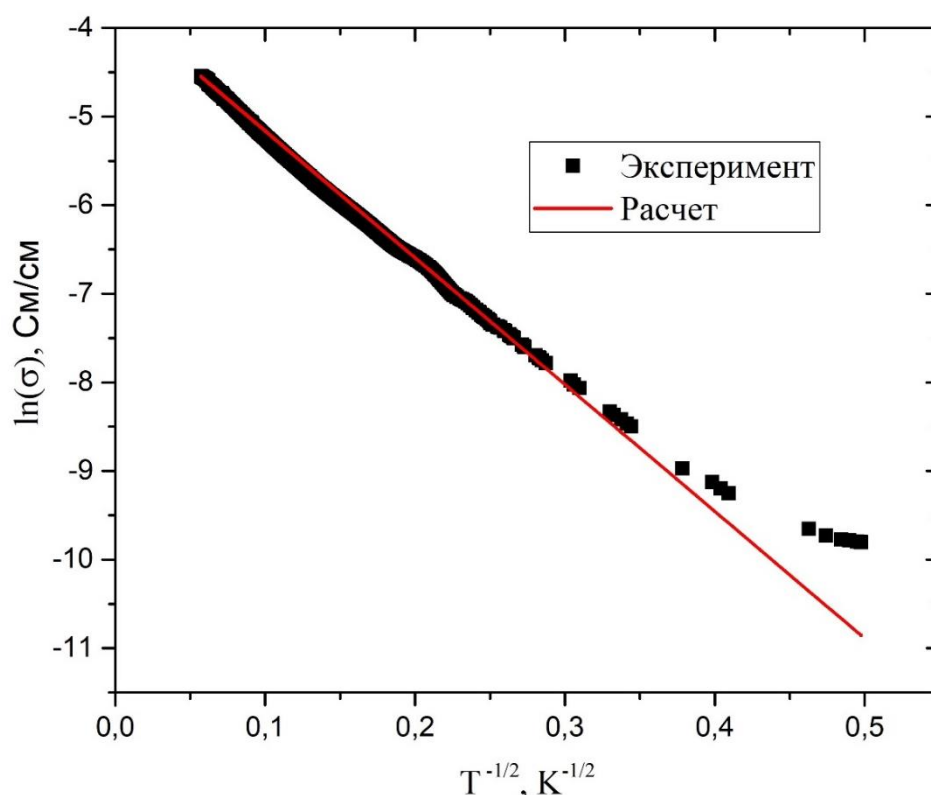


Рисунок 5.8 – Экспериментальные и расчетные температурные зависимости электропроводности образца композиционного материала с концентрацией ОУНТ 1 вес.% (VRH)

Из рисунка видно, что экспериментальная кривая не может быть описана функцией $T^{-1/2}$ при температурах ниже ~ 13 К. Аналогичная картина наблюдалась и при попытке описать через Мотовскую проводимость для трехмерных систем ($T^{-1/4}$), при этом, расхождения между теоретической и экспериментальной зависимостями было значительнее чем в случае закона Эфроса-Шкловского. При

аппроксимации температура T_0 составила 195 К. Если аналогично описать через функцию $T^{-1/2}$ температурную зависимость электропроводности образца с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.% (Рисунок 5.9), можно так же заметить расхождение экспериментальных и расчетных значений. При этом температура T_0 составляла 125 К.

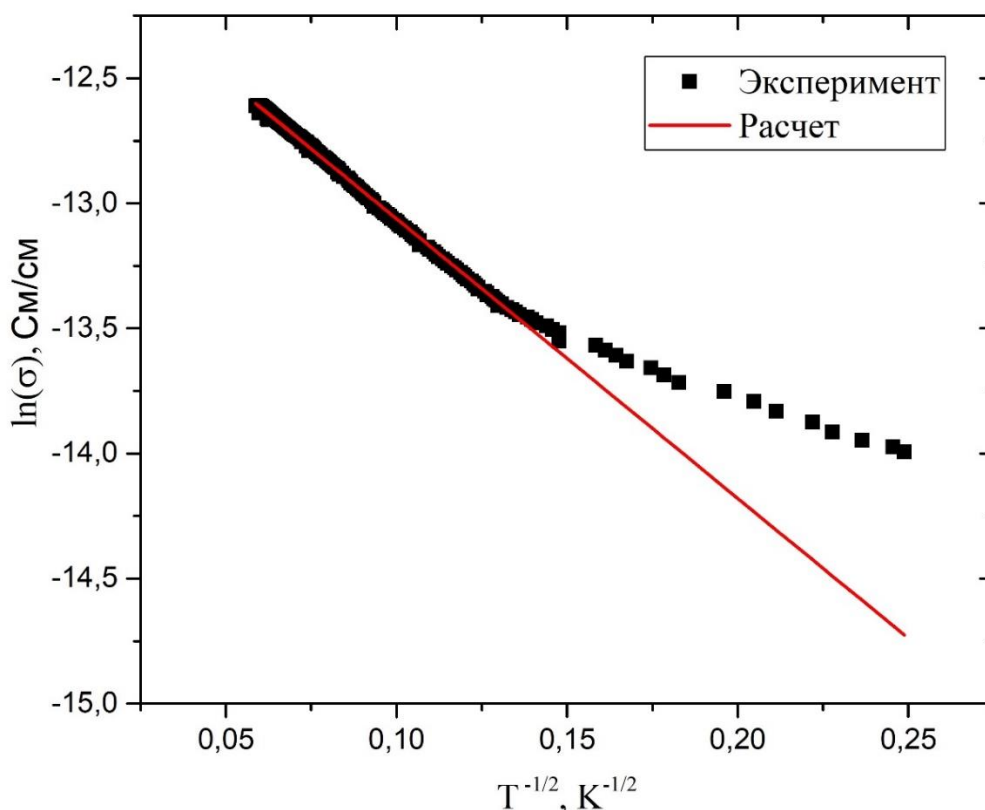


Рисунок 5.9 – Экспериментальные и расчетные температурные зависимости электропроводности образца композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.%. (VRH)

На рисунке наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными данными при температурах ниже ~ 59 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в образцах композиционного материала перенос носителей заряда осуществляется не за счет прыжкового механизма проводимости.

Модель FIT или модель туннельной проводимости, обусловленной флуктуациями напряжения на туннельном переходе

Механизм проводимости образцов композиционного материала можно описать в рамках модели туннельной проводимости, обусловленной тепловыми флуктуациями ($\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-T_1/(T_0+T))$). Модель FIT применима для проводящих областей с делокализованными носителями заряда, разделёнными тонкими барьерами, через которые происходит квантовое туннелирование. Эффект тепловых флуктуаций заключается в том, что повышение температуры приводит к увеличению количества электронов с более высокой энергией, для которых высота туннельного барьера меньше и соответственно выше вероятность туннелирования. То есть тепловые флуктуации увеличивают туннельный транспорт, а при достаточно высоких температурах транспорт осуществляется за счёт термической активации носителей – надбарьерного прохождения. Неоднородность распределения носителей заряда на границах с диэлектриком вызывает флуктуации напряжения между отделёнными друг от друга диэлектрической прослойкой углеродными нанотрубками.

На рисунке 5.10 представлены экспериментальная и расчетная температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала.

Из рисунка видно, что модель FIT достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость. Для данного образца температуры T_1 и T_0 соответственно составили 80 и 10,5 К. Для образца с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.% экспериментальная и расчетная зависимости представлены на Рисунке 5.11.

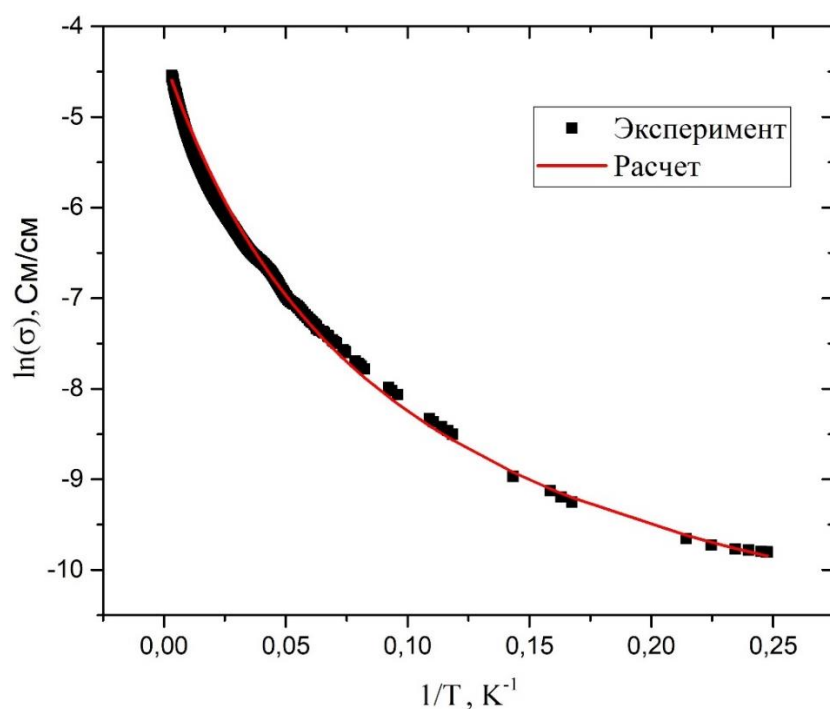


Рисунок 5.10 – Экспериментальная и расчетная температурные зависимости электропроводности образца композиционного материала с концентрацией ОУНТ 1 вес.%. (FIT)

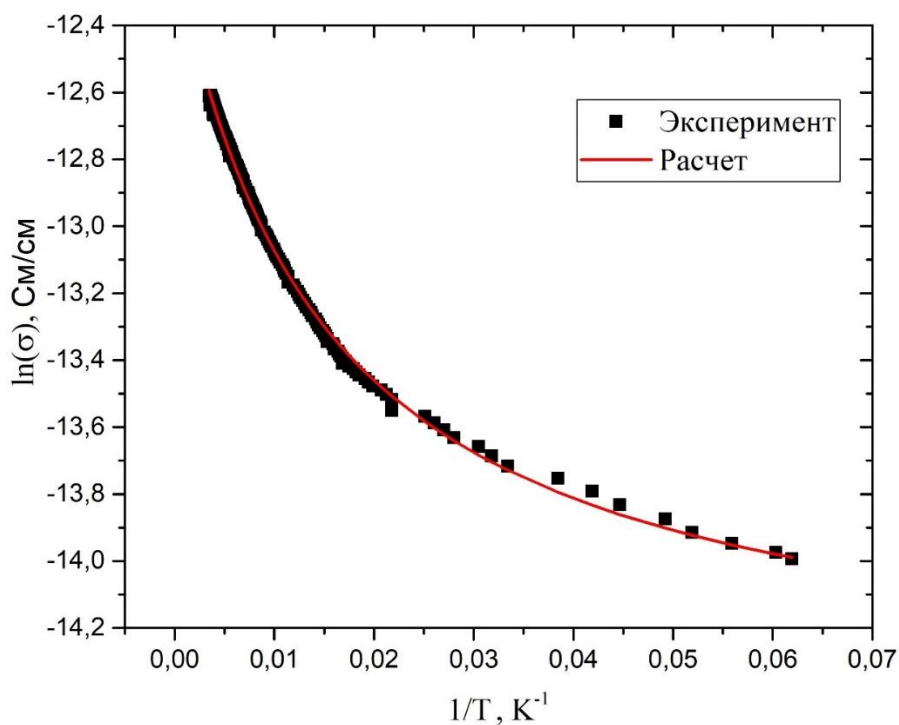


Рисунок 5.11 – Экспериментальная и расчетная температурные зависимости электропроводности образца композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.%. (FIT)

Для данного образца температуры T_1 и T_0 соответственно составили 149 и 66 К. Используя соотношение T_0/T_1 можно определить вероятность туннелирования при низких температурах, когда роль флуктуаций становится незначительной. Для образцов 1 вес.% и 0,1 вес.% вероятность туннелирования носителей заряда составляет порядка 0,13 и 0,44 соответственно, а средняя величина потенциального барьера ($E_0 \sim k_B T_0$) для образцов составляет $9 \cdot 10^{-4}$ эВ и $56,87 \cdot 10^{-4}$ эВ соответственно. Можно заметить, что по мере повышения концентрации ОУНТ в полимерной матрице снижается вероятность туннелирования электронов и уменьшается величина потенциального барьера. Это связано с тем, что по мере повышения концентрации ОУНТ в полимерной матрице увеличивается плотность их упаковки, что приводит к уменьшению контактного сопротивления, т.е. ведет к снижению величины потенциального барьера. А снижение вероятности туннелирования обуславливается увеличением количества углеродных нанотрубок, образующих контакты без диэлектрической прослойки.

Таким образом, исследованы температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала с концентрациями УНТ 1 вес.% и 0,1 вес.%. На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что механизм проводимости образцов композиционного материала описывается моделью туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе.

5.4. Перколяционная структура композиционного материала, сформированного во внешнем электрическом поле

Композиционные материалы на основе полимеров и равномерно распределенных углеродных нанотрубок характеризуются однородной электропроводностью по поверхности и объему. При этом углеродные нанотрубки в полимерной матрице распределяются и ориентируются хаотично, что приводит к достаточно высокому порогу перколяции. Переориентация углеродных нанотрубок

и перераспределение в полимерной матрице вдоль заданного направления позволяет снизить порог перколяции и значительно повысить электропроводность композиционного материала [А6, А10]. При этом следует ожидать получения композиционных материалов со значительно меньшей концентрацией наполнителя и более высокой электропроводностью чем в случае композиционных материалов с равномерно распределенным наполнителем. Получение композиционных материалов с ориентированными в полимерной матрице углеродными нанотрубками может осуществляться путем формирования композиционного материала в постоянном (DC) или переменном (AC) электрических полях.

На Рисунке 5.12 показаны микрофотографии образцов, отверждённых в различных условиях. Рисунки 5.12 б и в, образцы, отвержденные в электрическом поле, демонстрируют наличие преимущественной ориентации углеродных нанотрубок в направлении внешнего поля [А11].

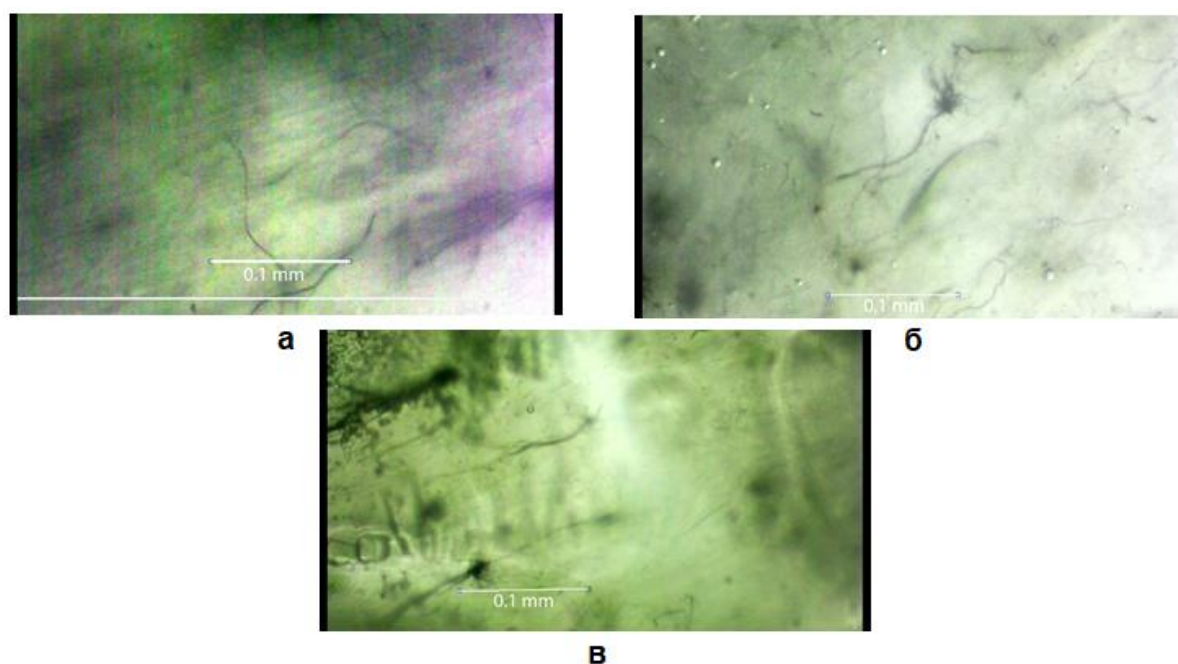


Рисунок 5.12 – Микрофотографии образцов, отверждённых без воздействия электрического поля (а), в DC-поле 235 В/см (б) и AC-поле 10 кГц 154 В/см (в)

Композиционный материал в постоянном электрическом поле

Для исследования динамики электропроводности композиционного материала в процессе отверждения при протекании постоянного электрического тока фиксировались изменения амплитуды тока и напряжения во времени. На Рисунке 5.13 представлены результаты измерений для образцов с концентрацией 0,1 вес.%. [А4].

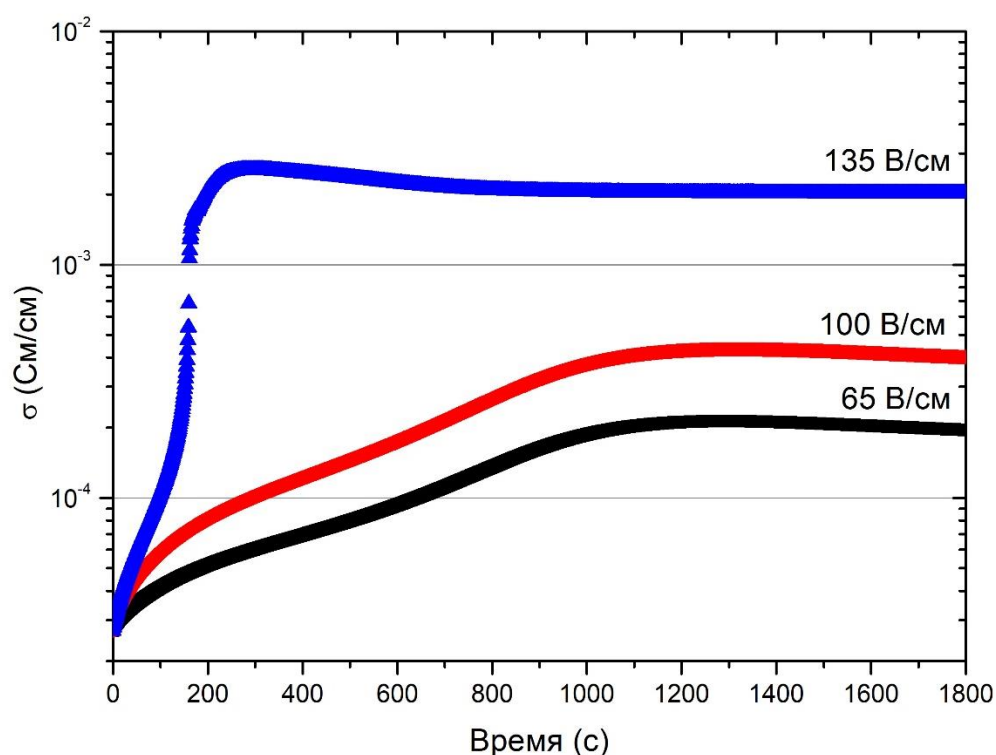


Рисунок 5.13 – Динамика электропроводности в ходе отверждения композиционного материала в поле DC с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.%

Из рисунка видно, что временная зависимость электропроводности имеет два различных участка. Вначале отверждения наблюдается рост электропроводности до некоторой величины. Далее происходит снижение электропроводности, что наиболее явно наблюдается в образце в поле 135 В/см. На Рисунке 5.14 представлены результирующие значения электропроводности композиционного материала после отверждения.

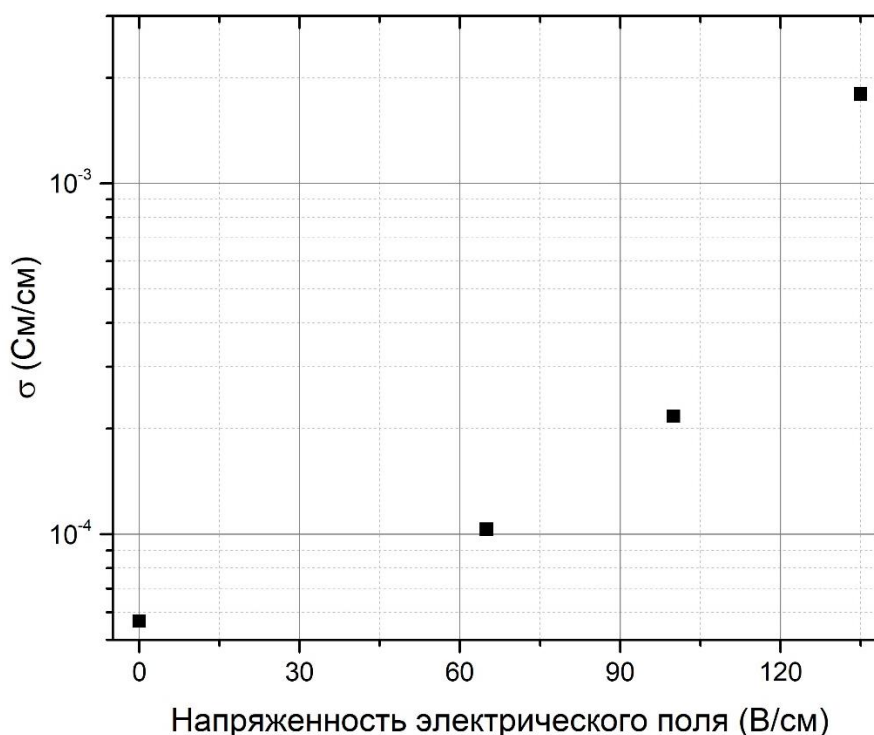


Рисунок 5.14 – Электропроводность образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0,1 вес.% после отверждения при разных напряженностях поля DC

Из рисунка видно, что по мере увеличения напряженности электрического поля величина электропроводности отверждённого образца возрастает и наибольшее значение соответствует полю 135 В/см. Однако следует иметь в виду, что при данной напряженности электрического поля величина тока в процессе отверждения возрастает до 100 мА (диапазон около 200 сек на Рисунке 5.13), что является заранее установленной верхней границей тока, поэтому источник в этот момент переходит в режим стабилизации тока, а величина напряжения начинает уменьшаться. Кроме того, при данной величине тока происходит значительный рост температуры образца, что приводит мгновенному отверждению некоторой части композиционного материала и разрушению образца. Более интересными являются динамические характеристики электропроводности, представленные на Рисунке 5.15. В образце 0,075 вес.% за счёт меньшей концентрации ОУНТ исходная электропроводность ниже, чем у образцов с концентрацией 0,1 вес.%, что позволяет прикладывать более высокие электрические поля к образцу.

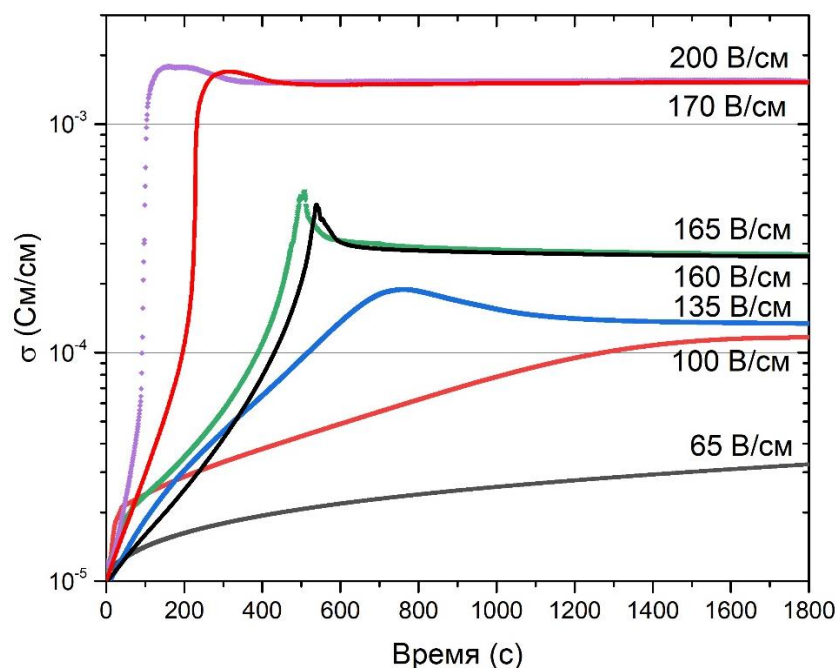


Рисунок 5.15 – Динамика электропроводности в ходе отверждения композиционного материала в поле DC с концентрацией ОУНТ 0,075 вес.%

На данной зависимости проглядывается несколько особенностей. Во-первых, наблюдается временной сдвиг максимума электропроводности, т.е. по мере увеличения напряжения максимум электропроводности достигается быстрее. Во-вторых, пики максимума при напряженностях поля 160 и 165 В/см (токи, протекающие через образец порядка 22 и 26 мА соответственно) являются достаточно узкими. Такое поведение электропроводности может быть обусловлено ростом температуры смеси в процессе отверждения, что ведёт к активизации двух конкурирующих процессов - снижению вязкости полимерной матрицы, что способствует формированию проводящих перколяционных каналов и, одновременно, к ускорению процессов полимеризации матрицы, затрудняющим переориентацию ОУНТ. Аналогичная динамика электропроводности наблюдается и при других концентрациях (Рисунок 5.16).

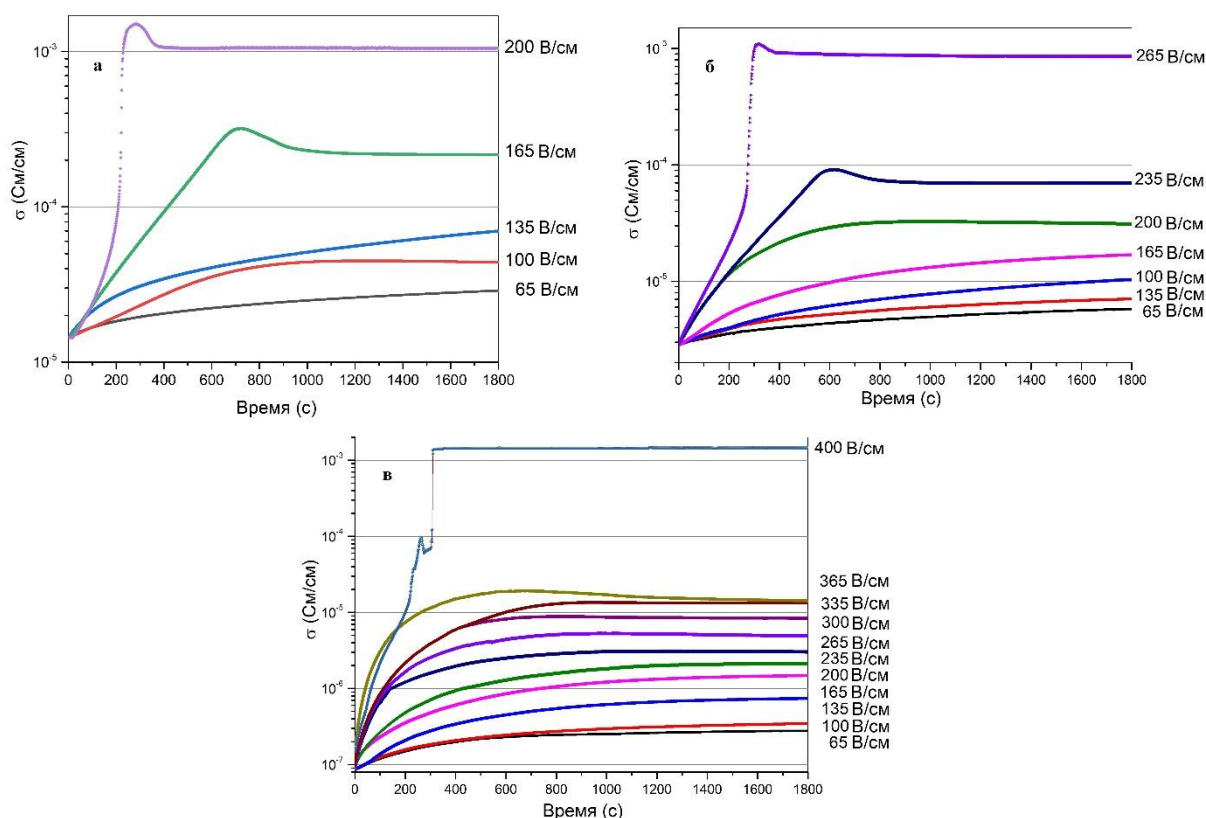


Рисунок 5.16 – Динамика электропроводности в ходе отверждения композиционного материала в поле DC с концентрациями ОУНТ 0,05 вес.% (а), 0,025 вес.% (б) и 0,01 вес.% (в)

Третья особенность явно выделяется на Рисунке 5.17. На данном рисунке стоит обратить внимание на изменение монотонного роста электропроводности с ростом напряженности прикладываемого поля. Видно, что после отверждения в электрическом поле с напряженностью 200 В/см электропроводность композиционного материала ниже, чем у образца, отверждённого в поле 170 В/см. Учитывая литературные данные о механизмах выстраивания перколяционной структуры при воздействии постоянного электрического поля [145], можно предположить, что при напряженности поля более 170 В/см из-за повышения температуры возрастает скорость полимеризации, что приводит к сокращению времени для возможности переориентации и перераспределения углеродных нанотрубок.

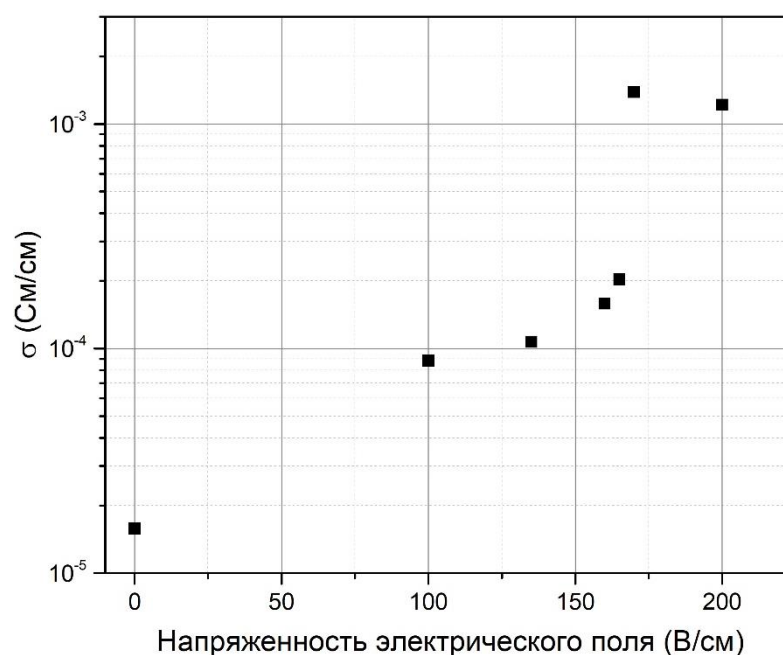


Рисунок 5.17 – Электропроводность образцов с концентрацией ОУНТ 0.075 вес.% после отверждения при разных напряженностях поля DC

На Рисунке 5.18 представлены данные по электропроводности образцов композиционного материала с различной концентрацией, отверждённых в электрическом поле и без поля.

Из рисунка видно, что по мере повышения величины электрического поля эффект повышения электропроводности возрастает. При этом следует иметь в виду, что верхняя границы напряжений соответствует разрушению образца. На Рисунке 5.19 представлены значения электропроводности образцов композиционного материала, отверждённых в поле, относительно образца, отверждённого без поля. Заметно, что наибольший эффект улучшения электропроводности при отверждении в поле наблюдается в образцах с наименьшей концентрацией проводящих частиц.

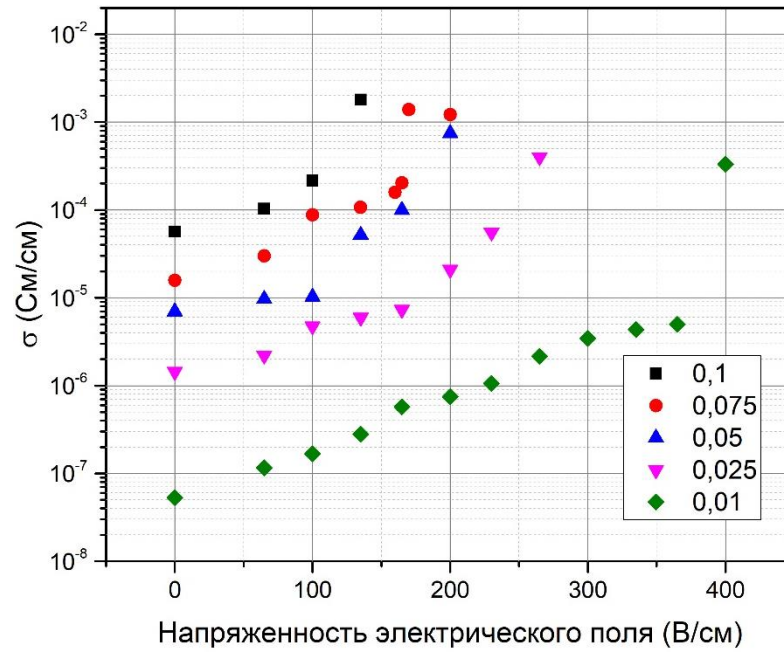


Рисунок 5.18 – Зависимости электропроводности композиционного материала после отверждения от величины приложенного в ходе отверждения постоянного напряжения для образцов с различной концентрацией ОУНТ

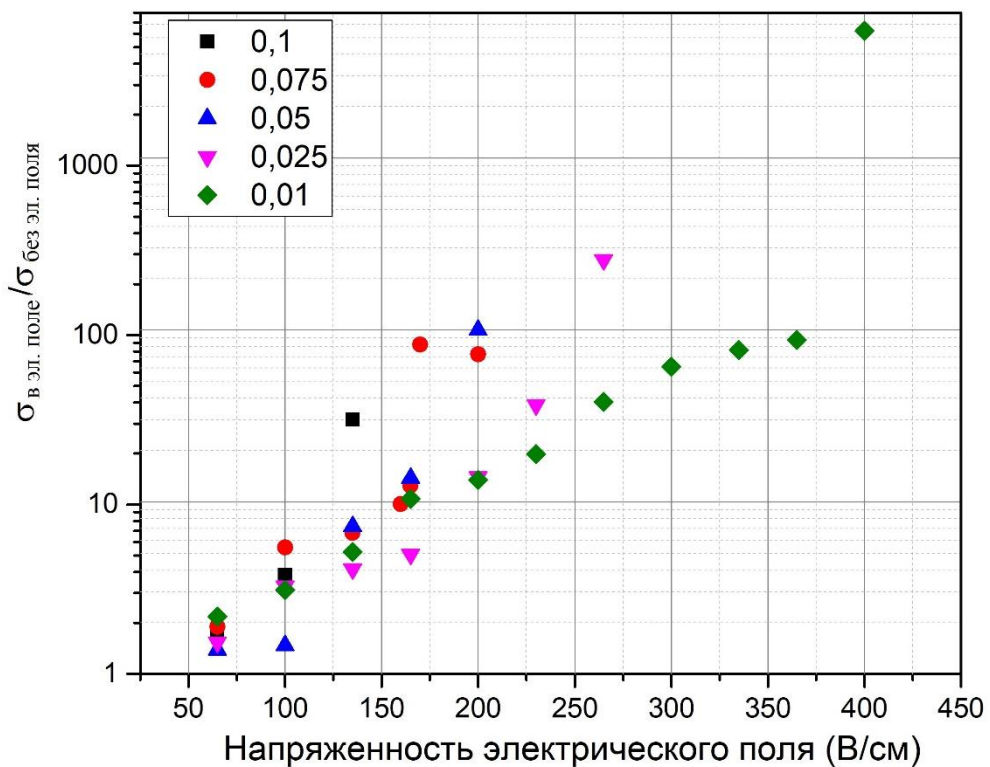


Рисунок 5.19 – Зависимость $\sigma_{\text{в эл. поле}} / \sigma_{\text{без эл. поля}}$ от концентрации ОУНТ, отверждённых при различных значениях приложенного постоянного напряжения

Результаты, представленные выше, были получены при отверждении образцов композиционного материала в постоянном электрическом поле при стабилизированном напряжении. Однако, по мере увеличения электропроводности возрастает величина тока, и при верхних значениях напряжения источник питания переходит в режим стабилизации тока. Поэтому дополнительно были проведены эксперименты с образцом с концентрацией ОУНТ 0,01 вес.% со стабилизацией тока, а не напряжения. При этом, при плотности тока $\geq 0,63 \text{ mA/mm}^2$ наблюдалось скачкообразное изменение электропроводности и начиналось горение образца (Рисунок 5.20).

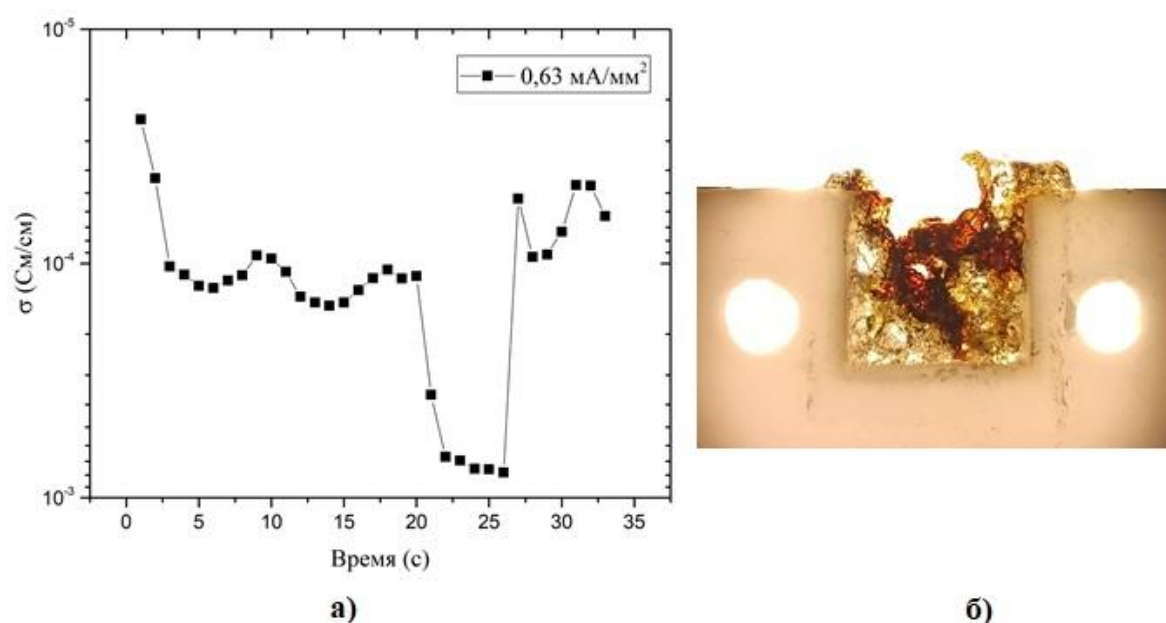


Рисунок 5.20 – а) Динамика электропроводности в ходе отверждения композиционного материала в поле DC с концентрацией ОУНТ 0,01 вес.% при плотности тока $0,63 \text{ mA/mm}^2$; б) фотография образца

Данный образец был исследован методом оптической микроскопии (Рисунок 5.21) и было обнаружено, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице образовали достаточно крупные агломераты толщиной порядка $32,8 \text{ мкм}$.

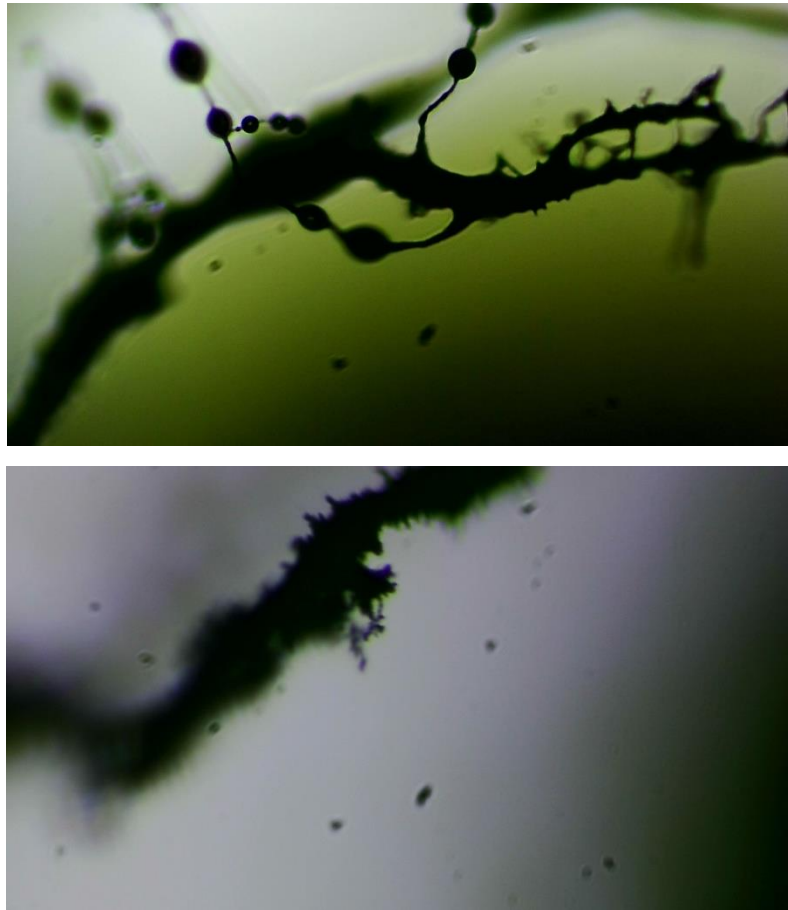


Рисунок 5.21 – Микрофотография образца композиционного материала, отвержденного в DC поле с концентрацией ОУНТ 0,01 вес.% при плотности тока $0,63 \text{ мА/мм}^2$

Для более наглядной визуализации процессов перераспределения ОУНТ в полимерной матрице под действием постоянного электрического поля на предметное стекло между двумя электродами наносилась смесь эпоксидной смолы с ОУНТ с концентрацией 0,01 вес.% и пропускался электрический ток величиной 10 мА (Рисунок 5.22).



а)



б)

Рисунок 5.22 – Фотография образца композиционного материала на предметном стекле без электрического поля (а) и в поле (б)

Из фотографий образцов видно, что в постоянном электрическом поле в области между двумя электродами углеродные нанотрубки агломерируют и образуют проводящую структуру. При этом значительно возрастает электропроводность материала. В литературе [145] проводили похожий эксперимент, но в качестве диэлектрической матрицы выступали деионизированная вода и растворенный полисульфон с равномерно распределенными многостенными углеродными нанотрубками и результаты показали, что МУНТ в основном агломерируют на отрицательном электроде и создается лишь небольшой проводящий кластер. Однако из Рисунка 5.22 видно, что углеродные нанотрубки агломерируют на обоих электродах и между ними формируются достаточно крупные проводящие кластеры. Такое отличие между полученными результатами может быть связано с особенностями взаимодействия УНТ с диэлектрической матрицей. В работе [145] были использованы МУНТ без функционализации, которые могли образовывать с диэлектрической матрицей

лишь слабую связь за счет сил Ван-дер-Ваальса. В случае же функционализированных ОУНТ между эпоксидной смолой и углеродными нанотрубками может образовываться ковалентная химическая связь. Кроме того, углеродные нанотрубки без функциональных групп в полимерной матрице могут образовывать агломераты и без воздействия электрического поля, однако это не приводит к улучшению электропроводности композиционного материала и образующиеся проводящие кластеры могут быть не задействованы в процессах переноса носителей заряда.

Из частотных зависимостей комплексного сопротивления (Рисунок 5.23а) и сдвига фазы (Рисунок 5.23б) образцов, отвержденных при разных значениях плотности тока видно, что по мере увеличения плотности тока снижается величина комплексного сопротивления и уменьшается вклад реактивной составляющей, что свидетельствует об уменьшении контактного сопротивления между углеродными нанотрубками в перколяционной структуре. Кроме того, можно предположить, что снижается толщина диэлектрической прослойки между ОУНТ и увеличивается количество нанотрубок непосредственно контактирующих друг с другом.

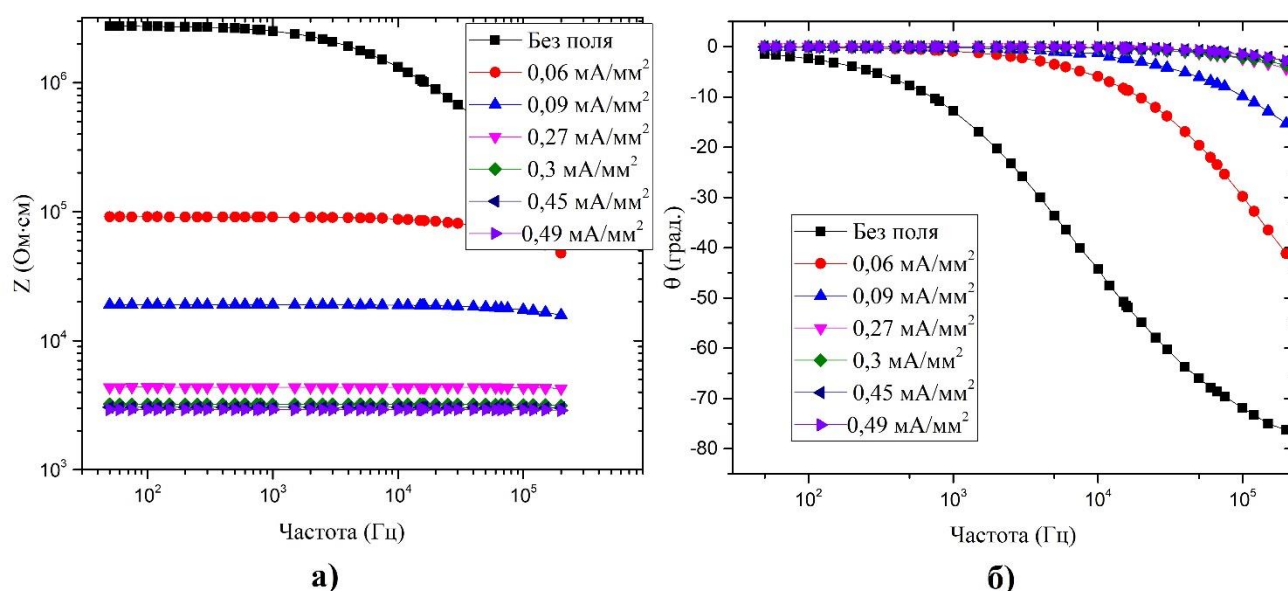


Рисунок 5.23 – Частотные зависимости комплексного сопротивления (а) и сдвига фазы (б) образцов композиционного материала, сформированного в DC поле при разных значениях плотности тока

Композиционный материал в переменном электрическом поле

Отверждение образцов композиционного материала с различной концентрацией ОУНТ в переменном электрическом поле осуществлялось при частотах 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц. На Рисунке 5.20 представлены значения электропроводности образцов композиционного материала с различной концентрацией ОУНТ после отверждения относительно образцов, отверждённых без электрического поля. Из данного графика видно, что эффективность АС поля для получения композиционного материала с сегрегированным наполнителем определяется концентрацией наполнителя (чем ниже концентрация, тем выше эффективность) и частотой электрического поля (чем выше, тем выше эффективность).

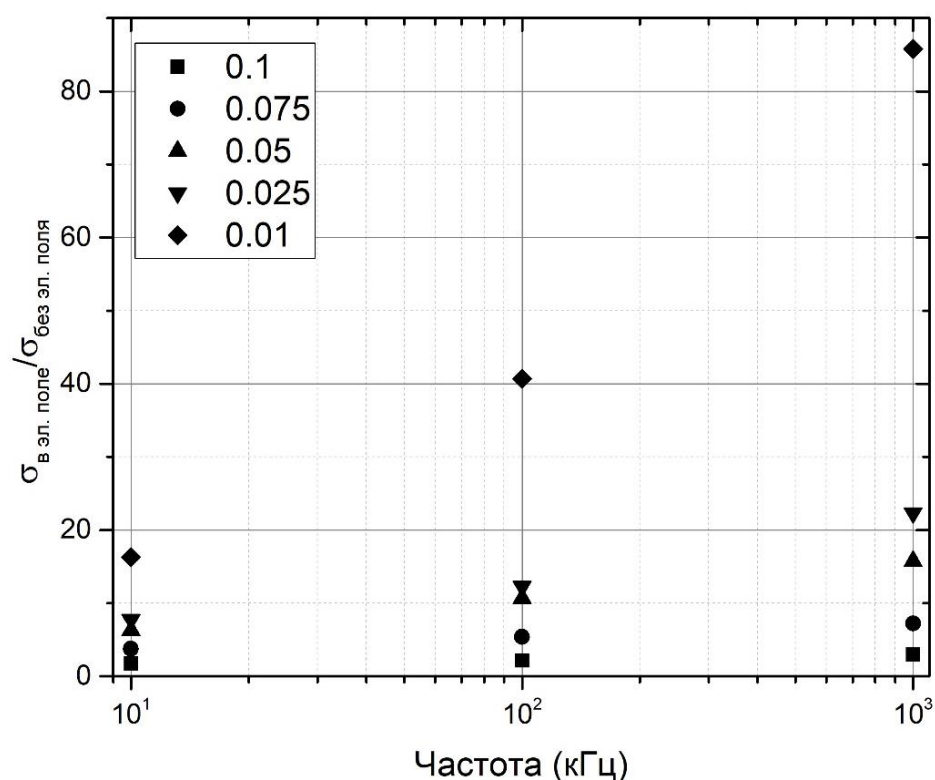


Рисунок 5.24 – Зависимость $\sigma_{\text{в эл. поле}} / \sigma_{\text{без эл. поля}}$ от концентрации ОУНТ, отверждённых в АС полях трёх частот переменного напряжения

На Рисунке 5.21 значения электропроводности образцов композиционного материала с различной концентрацией после отверждения в полях с частотами 10

и 100 кГц и разных напряжениях относительно образцов, отверждённых без электрического поля. Из рисунка видно, что, как и в случае с постоянным электрическим полем, повышение напряженности поля увеличивает эффективность АС поля.

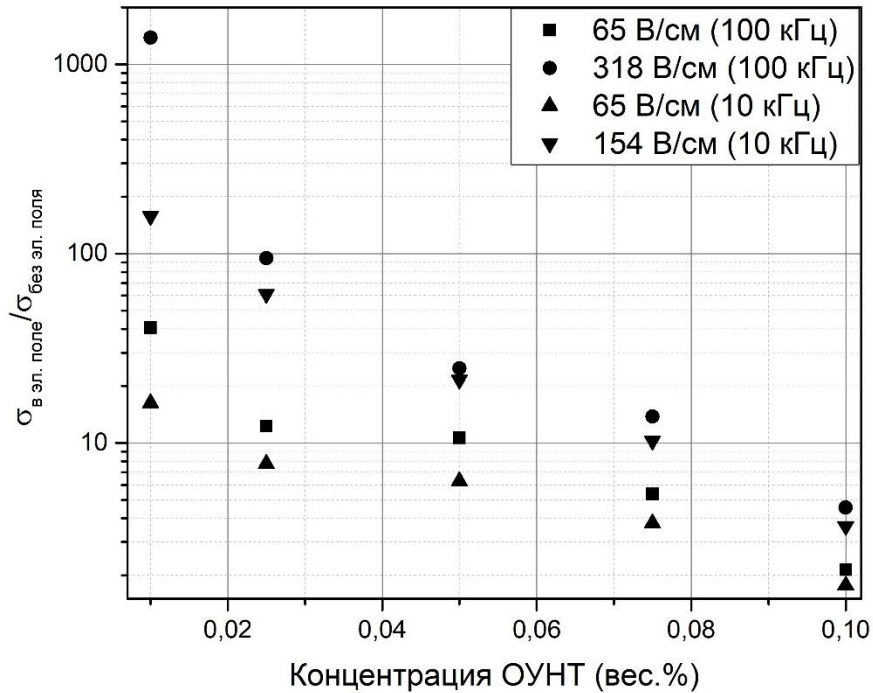


Рисунок 5.25 – Зависимость $\sigma_{\text{в эл. поле}} / \sigma_{\text{без эл. поля}}$ от концентрации ОУНТ, отвержденных при различных значениях приложенного переменного напряжения

Если сравнить значения электропроводности образцов композиционного материала, отверждённых при одинаковом напряжении в постоянном электрическом поле и переменном с частотой 1 МГц (Рисунок 5.22), то можно заметить, что переменное электрическое поле по сравнению с постоянным является более эффективным средством выстраивания в диэлектрической среде перколяционных каналов.

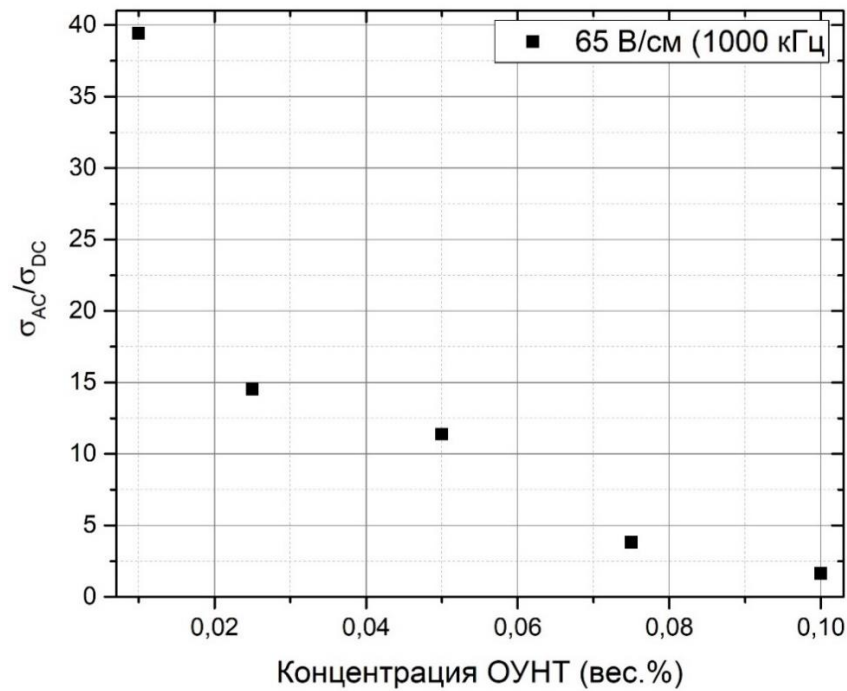


Рисунок 5.26 – Отношение электропроводности образцов с различными концентрациями ОУНТ, отвержденных в поле 1 МГц (σ_{AC}), к значению σ_{DC} для DC-отверждения при напряженности электрического поля 65 В/см

В главе 5.1 был определен порог перколяции композиционного материала, который составил 0,006 вес.% ОУНТ. Так как установлено, что для повышения электропроводности композиционного материала переменное электрическое поле является более эффективным по сравнению с постоянным, были проведены дополнительные эксперименты с применением АС поля на образцах с концентрациями ОУНТ вблизи и ниже порога перколяции (0,004-0,01 вес.% ОУНТ) и исследованы частотные зависимости комплексного сопротивления и сдвига фазы образцов (Рисунок 5.27, Рисунок 5.28).

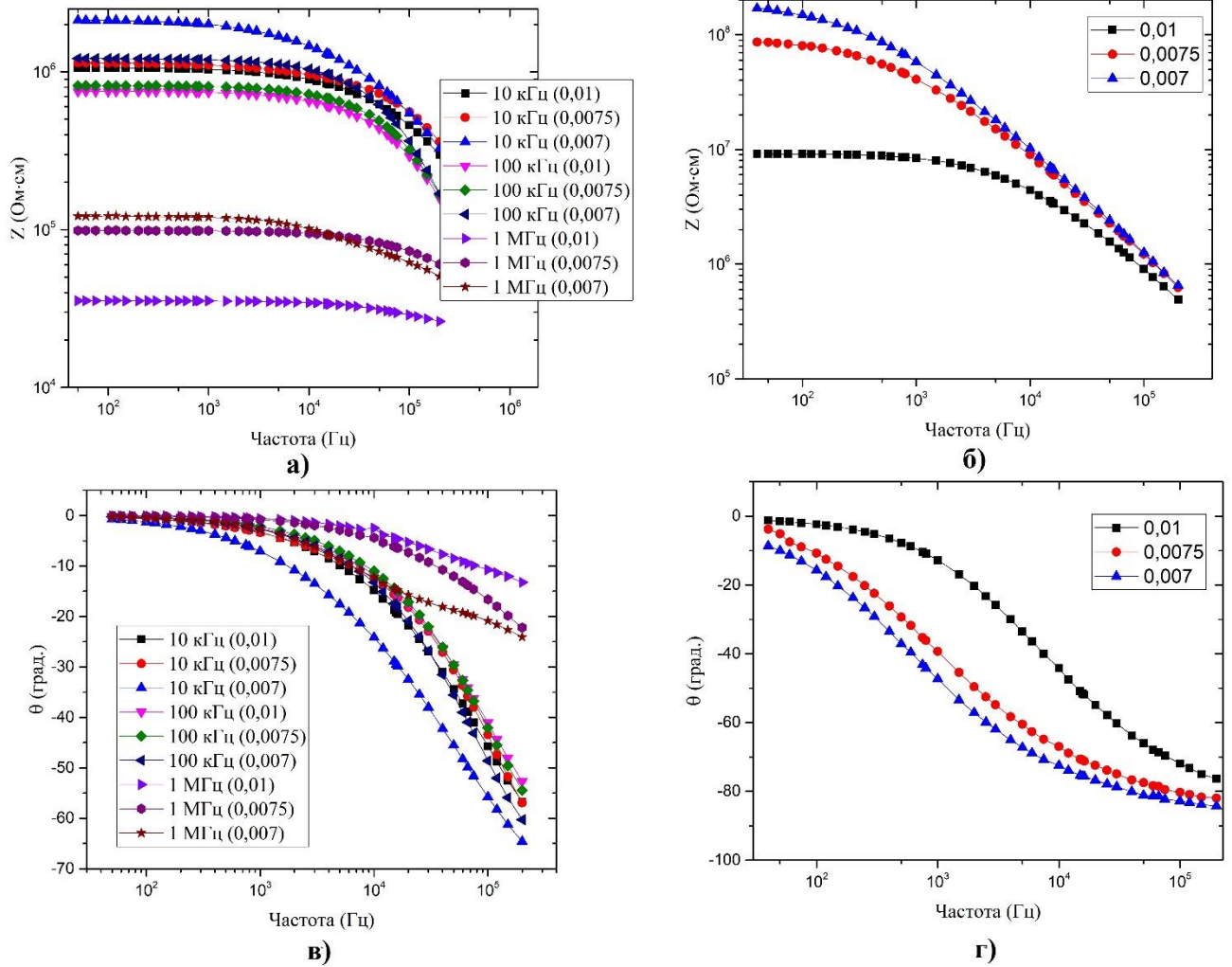


Рисунок 5.27 – Частотные зависимости комплексного сопротивления (а – образцы, отвержденные в АС поле 65 В/см; б – образцы, отвержденные без поля) и сдвига фазы (в – образцы, отвержденные в АС поле 65 В/см; г – образцы, отвержденные без поля) образцов с концентрацией ОУНТ вблизи порога перколяции

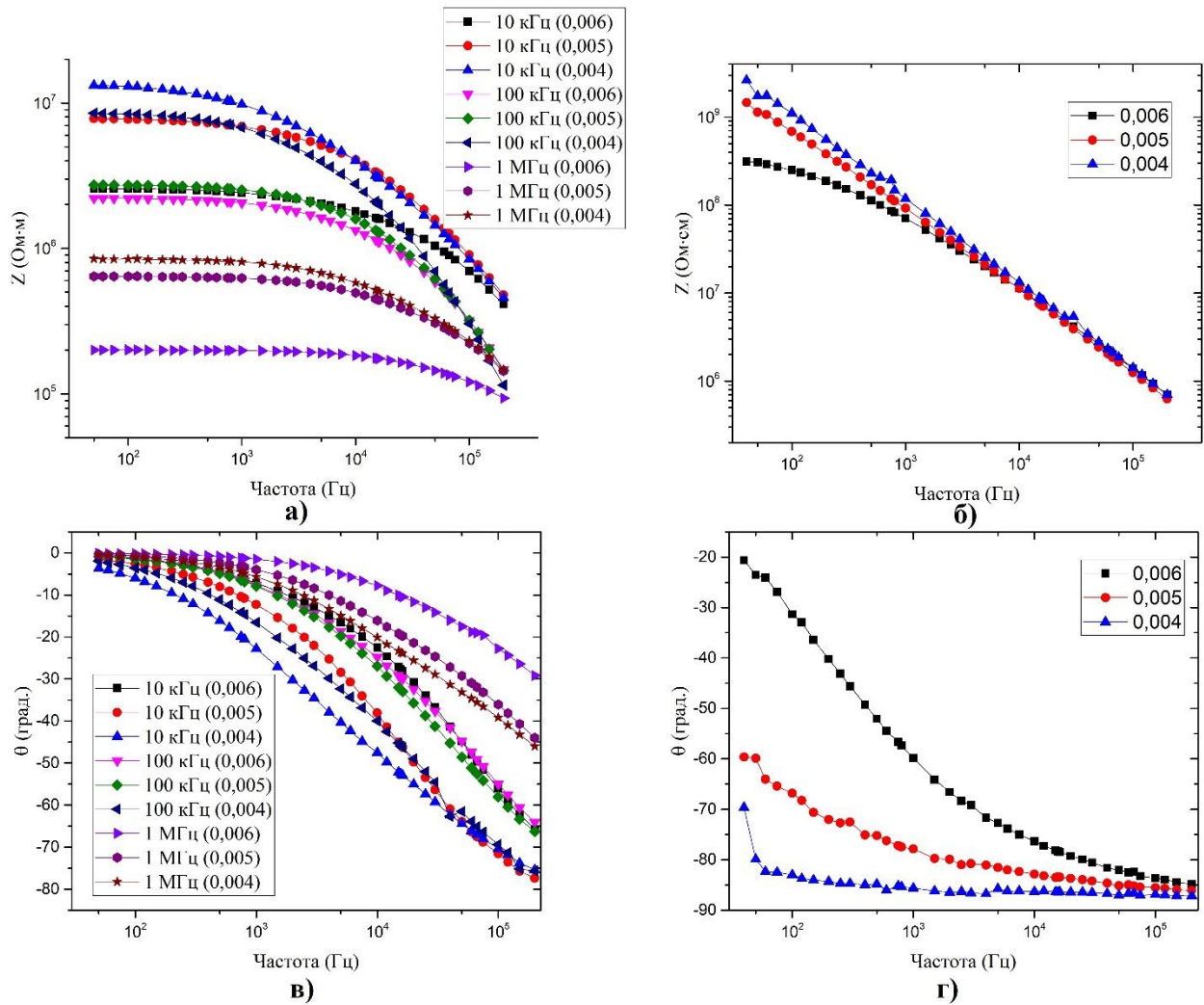


Рисунок 5.28 – Частотные зависимости комплексного сопротивления (а– образцы, отвержденные в АС поле 65 В/см; б– образцы, отвержденные без поля) и сдвига фазы (в–образцы, отвержденные в АС поле 65 В/см; г– образцы, отвержденные без поля) образцов с концентрацией ОУНТ на пороге перколяции и ниже порога перколяции

Из рисунков видно, что переменное электрическое поле, прикладываемое в процессе отверждения композиционного материала, позволяет в значительной степени улучшить проводимость образцов. Также можно заметить, что снижается доля реактивной составляющей комплексного сопротивления. В литературе [145] было показано, что в переменном электрическом поле происходит ориентация углеродных нанотрубок в полимерной матрице. В исследованных образцах наблюдается аналогичный механизм и, кроме того, снижение реактивной

составляющей комплексного сопротивления может свидетельствовать об уменьшении толщины диэлектрической прослойки между нанотрубками и их частичной агломерации в перколяционной структуре.

Таким образом, установлено, что при воздействии электрических полей в процессе получения композиционных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок происходит увеличение электропроводности. Данный эффект обуславливается тем, что под воздействием электрического поля углеродные нанотрубки ориентируются вдоль направления действующего поля и могут агломерировать с образованием перколяционной структуры. Также, исходя из данных измерений динамики электропроводности в ходе отверждения композиционного материала в поле постоянного электрического поля, можно предположить, что происходит снижение контактного сопротивления в композиционном материале за счет уменьшения толщины полимерной диэлектрической прослойки между УНТ. Было установлено, что эффективность электрического поля в увеличении электропроводности возрастает по мере снижения концентрации углеродных нанотрубок и повышения частоты и напряженности поля. Однако, в случае постоянного электрического поля при превышении некоторой величины напряженности поля происходит термическое разрушения образцов композиционного материала.

5.5. Выводы

Исследованы электропроводящие свойства композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и одностенных углеродных нанотрубок. Путем измерения электропроводности образцов композиционного материала на постоянном и переменном электрическом токе было установлено, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице разделены тонкой диэлектрической прослойкой. О наличии диэлектрической прослойки между ОУНТ в полимерной матрице свидетельствует активно-емкостной характер сопротивления. При этом реактивная часть сопротивления снижается по мере повышения концентрации

углеродных нанотрубок. Был определен порог перколяции, который составил 0,006 вес.%.

Исследованы температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала. Установлено, что механизм переноса носителей заряда в исследованных образцах композиционного материала соответствует модели туннелирования индуцированного тепловыми флуктуациями.

Исследовано влияние постоянных и переменных электрических полей, прикладываемых к образцам композиционного материала в процессе его формирования, на электропроводящие свойства эпоксидной смолы, допированной одностенными углеродными нанотрубками. Было установлено, что формирование композиционного материала в электрических полях приводит к улучшению их электропроводящих свойств. Было установлено, что эффективность электрических полей возрастает с повышением напряженности и частоты электрического поля. Было показано, что переменное электрическое поле является более эффективным при создании проводящей структуры в диэлектрической матрице. Было установлено, что под действием электрического поля углеродные нанотрубки могут более эффективно формировать перколяционную структуру за счет их переориентации вдоль направления электрического поля и перераспределения в полимерной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей диссертации заключаются в следующем:

1. Разработана оригинальная методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок для очистки и функционализации углеродных нанотрубок с целью их последующего введения в полимерную матрицу и получения электропроводящих композиционных материалов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что уже при одностадийной термохимической обработке углеродных нанотрубок происходит удаление большей части примесей. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света было установлено, что в процессе окислительной обработки углеродных нанотрубок происходят структурные изменения, которые могут быть связаны как с изменением фазового состава порошков УНТ в процессе их обработки, так и с разрывом углерод-углеродных связей. При этом данные структурные изменения существенно зависят от состава применяемого окислителя. Методом рентгеноструктурного анализа были получены дифрактограммы исходных и обработанных образцов ОУНТ. Проведенный полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда показал, что остаточные частицы катализатора представляют собой железо и карбиды железа. Было показано, что одностадийная термохимическая обработка углеродных нанотрубок позволяет удалять не только железо в чистом виде, но и его карбиды. При этом, в зависимости от состава окислителя меняется и эффективность удаления определенного типа примеси. Методом ИК-спектроскопии установлено, что обработка углеродных нанотрубок в органических кислотах позволяет прививать гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность нанотрубок, а присутствие в смеси окислителя пергидроля приводит к значительному снижению количества эфирных групп и увеличению содержания гидроксильных и кетонных групп.

Используя совокупность современных методов оптической и электронной микроскопии показано, что разработанная методика позволяет деагломерировать

углеродные нанотрубки и способствует их равномерному распределению в полимерной матрице.

2. Приготовлены опытные образцы композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и углеродных нанотрубок, обработанных в различных окислителях и четырехзондовым методом исследованы концентрационные зависимости электропроводности образцов. Установлено, что в зависимости от состава окислительной среды, применяемой в процессе термохимической обработки углеродных нанотрубок, меняется электропроводность композиционных материалов на их основе. При этом, электропроводность может возрастать или снижаться относительно образцов на основе необработанных углеродных нанотрубок. Методом ЛЮВ-спектроскопии было показано, что полученные образцы композиционного материала обладают экранирующими свойствами, которые усиливаются по мере повышения концентрации УНТ.

3. Разработана оригинальная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу для получения электропроводящих композиционных материалов, которая, в отличие от существующих способов (введение углеродных нанотрубок в виде порошка или в виде дисперсий в растворителе), заключается во введении в полимерную матрицу пасты (нанотрубки/растворитель), получаемую путем фильтрации однородной дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе.

4. Изготовлены образцы композиционного материала с различной концентрацией углеродных нанотрубок и исследованы их электропроводящие свойства на постоянном и переменном электрическом токе, а также температурные зависимости электропроводности. Измерения электропроводности образцов композиционного материала на постоянном и переменном электрическом токе позволили установить, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице разделены тонкой диэлектрической прослойкой, о чем свидетельствует активно-емкостной характер электрического сопротивления. При этом реактивная часть сопротивления снижается по мере повышения концентрации углеродных нанотрубок. Был определен порог перколяции, который составил 0,006 вес.%. Путем анализа температурных зависимостей электропроводности

композиционного материала при температурах 4-280 К установлено, что перенос носителей заряда в композиционном материале с содержанием ОУНТ 1 вес.% и ниже осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного тепловыми флуктуациями. Эффект тепловых флуктуаций заключается в увеличении вероятности туннельного транспорта носителей заряда между углеродными нанотрубками, отделенными диэлектрической прослойкой, за счет создания неоднородности распределения носителей заряда на границах с диэлектриком и появления флуктуаций напряжения между нанотрубками.

5. Установлено, что в процессе формирования композиционного материала воздействие электрического поля приводит к перераспределению углеродных нанотрубок в полимерной матрице и их переориентации вдоль направления электрического поля, что приводит к увеличению электропроводности композиционного материала. Установлено, что эффективность внешнего электрического поля в повышении электропроводности композиционного материала возрастает при повышении напряженности и частоты электрического поля. Показано, что переменное электрическое поле более эффективно при создании перколяционной структуры в материале.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и создании электропроводящих полимерных композиционных материалов для получения токопроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий, а также представляют интерес при изучении процессов взаимодействия наполнителя с матрицей модифицируемого материала и изучении процессов формирования электропроводящей перколяционной структуры в композиционных материалах.

Задача, поставленная в диссертационной работе, решена. Исследуемое направление имеет перспективы дальнейшего научного развития в области разработки проводящих лаков, красок, материалов для 3D-печати (фотополимеры, экструзионные термопласты) а также прозрачных проводящих полимерных композиционных материалов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- УНТ – углеродные нанотрубки
- ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки
- МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки
- CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ТЕТА – триэтиленetetрамин
- ПММА – полиметилметакрилат
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- VRH – variable retention harvesting (прыжки с переменной дальностью)
- FIT – fluctuation-induced tunneling (туннелирование индуцированное флуктуациями)

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор выражает огромную благодарность научному руководителю Хантимерову Сергею Мансуровичу и заведующему лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Сулейманову Наилю Муратовичу за постановку задачи, научное руководство и помощь на всех этапах подготовки диссертации, сотруднику лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Львову Сергею Глебовичу за помощь в подготовке и проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов, сотруднику лаборатории физического приборостроения ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Коновалову Дмитрию Александровичу за разработку программы для работы измерителя иммитанса и разработку платы усиления высокочастотного напряжения для проведения экспериментов по исследованию влияния электрических полей на электропроводность образцов композиционного материала. Также автор выражает благодарность за научное сотрудничество сотруднику лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Шустову Владимиру Алексеевичу, сотруднику лаборатории быстропротекающих молекулярных процессов ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Курбатовой Надежде Васильевне, сотруднику лаборатории радиационной физики ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Лядову Николаю Михайловичу, сотруднику лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Шакурова Гильмана Султановича, сотруднику лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Саинову Ниязу Абдрахмановичу, сотруднику лаборатории физики и химии поверхности ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Бизяеву Дмитрию Анатольевичу, сотруднику лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники ФИЦ КФТИ КазНЦ РАН Гимазову Ильнуру Илхамовичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Multi-functionalization strategies using nanomaterials: A review and case study in sensing applications / J. H. Song, S. H. Min, S. G. Kim, et al. // *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.* – 2022. – Vol. 9. – P. 323–347.
2. Paramjit, S. Conducting polymer hybrids (Composites based on conducting polymers and carbon nanotubes for supercapacitors) / S. Paramjit; In: Kumar, V., Kalia, S., Swart, H. (eds) – *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. Springer, Cham, 2016 – P. 305.
3. Carbon nanotubes interaction with amorphous and semi-crystalline domains of polypropylene in melt-mixed composites: Influence of multiwall carbon nanotubes agglomerate and their modifications / J. Banerjee, R. Samajdar, S. Kummara et al. // *SPE Polymers.* – 2021. – Vol.2, no. 4. – P. 257-275.
4. Carbon nanotubes: a review on green synthesis, growth mechanism and application as a membrane filter for fluoride remediation / B.M. Chufa, H.C.A. Murthy, B.A. Gonfa, T. Y. Anshebo // *Green Chem. Lett. Rev.* – 2021. – Vol. 14, no. 4. – P. 647-664.
5. Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes / K. Domagała, M. Borlaf, J. Traber et al. // *Mater. Lett.* – 2019. – Vol. 253. – P. 272-275.
6. The state of HiPco single-walled carbon nanotubes in 2019 / V.S. Gangoli, M.A. Godwin, G. Reddy et al. // *C.* – 2019. – Vol. 5, no. 4. – Article no.: 65.
7. Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization / T.P. Dyachkova, A.V. Rukhov, A.G. Tkachev E. Tugolukov // *AM&T.* – 2018. – Vol. 2018, no. 2. – P. 18-41.
8. Hydrogen surface modification of a carbon nanotube catalyst for the improvement of ethane oxidative dehydrogenation / Z. Zhou, E.K. Orcutt, H.C. Anderson, K.J. Stowers // *Carbon.* – 2019. – Vol. 152. – P. 924-931.

9. Conversion of secondary C3-C4 aliphatic alcohols on carbon nanotubes consolidated by spark plasma sintering / S. Savilov, E. Suslova, V. Epishev et al. // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, no. 2. – Article no.: 352.
10. Carbon nanotube – A review on synthesis, properties and plethora of applications in the field of biomedical science / N. Anzar, R. Hasan, M. Tyagi et al. // *Sensors International*. – 2020. – Vol. 1. – Article no.:100003.
11. Combined functionalization of carbon nanotubes (CNT) fibers with H₂SO₄/HNO₃ and Ca(OH)₂ for addition in cementitious matrix / E. Batiston, P. R. de Matos, P.J.P. Gleize et al. // *Fibers*. – 2021. – Vol. 9, no. 3. – Article no.: 14.
12. Elsehly, E.M. Enhanced removal of Ni(II) from aqueous solutions by effective acid functionalization of carbon nanotube based filters / E.M. Elsehly // *Egypt. J. Chem.* – 2020. – Vol. 63, no10. – P. 3861 – 3871.
13. Tran N.E. Purification and defect elimination of single-walled carbon nanotubes by the thermal reduction technique // N.E. Tran, S.G. Lambrakos // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16, no 6. – P. 639-646.
14. Rathinavel, S. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application / S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2021. – Vol.268. – Article no.: 115095.
15. Synthesis of carbon nanotubes by the electric arc-discharge method / B.T. Yermagambet, M.K. Kazankapova, Zh.M. Kassenova, A.T. Nauryzbayeva // *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan: Series Chemistry and Technology*. – 2020. – Vol. 5, no. 443. – P. 126 – 133.
16. Individual arc-discharge synthesized multiwalled carbon nanotubes probed with multiple measurement techniques / M. Ahlskog, M.J. Hokkanen, D. Levshov et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2020. – Vol. 38. – Article no.: 042804.
17. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application / R.A. Ismail, M.H. Mohsin, A.K. Ali et al. // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* – 2020. – Vol. 119. – Article no.: 113997.

18. Ni-doped carbon nanotubes fabricated by pulsed laser ablation in liquid as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction / S. Kang, H. Han, S. Mhin et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 547. – Article no.: 149197.
19. Activation of catalyst particles for single-walled carbon nanotube synthesis / E.M. Khabushev, J.V. Kolodiaznaia, D.V. Krasnikov, A.G. Nasibulin // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 413. – Article no.: 127475.
20. A comprehensive review on carbon nano-tube synthesis using chemical vapor deposition / M. Pant, R. Singh, P. Negi et al. // *Materials Today: Proceeding.* – 2021. – Vol. 46. – P. 11250–11253.
21. A review on carbon nanotubes: as a nano carrier drug delivery system / S. Paliwal, K. Pandey, S. Pawar et al. // *Indian J. Pharm. Sci.* – 2020 – Vol. 82. – P. 766-772.
22. Purification of carbon nanotubes produced by the electric arc-discharge method / H. Ribeiro, M.C. Schnitzler, W.M. Silva, A. P. Santos // *Surf. Interfaces.* – 2021 – Vol. 26. – Article no.: 101389.
23. Multi-walled carbon nanotubes synthesis by arc discharge method in a glass chamber / A. Tepale-Cortés, H. Moreno-Saavedra, C. Hernández-Tenorio et al. // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2021 – Vol. 65, no. 4. – P. 480-490.
24. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method / P. Hou, C. Liu, Y. Tong et al. // *J. Mater. Res.* – 2001 – Vol. 16. – P. 2526–2529.
25. Shoukat, R. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology / R. Shoukat, M.I. Khan // *Microsyst. Technol.* – 2021. – Vol. 27. – P. 4183–4192.
26. Thiophene-based Ni-coordination polymer as a catalyst precursor and promoter for multi-walled carbon nanotubes synthesis in CVD / H.-Y. Lin, J. Luan, Y. Tian et al. // *J. Solid State Chem.* – 2021. – Vol. 293. – Article no.: 121782.
27. A brief review on recent development of carbon nanotubes by chemical vapor deposition / S.A. Razak, N. Nordin, M.A. Sulaiman et al. // *JTRSS.* – 2021. – Vol. 4. – P. 68-71.

28. Xiang, R. Heteronanotubes: Challenges and Opportunities / R. Xiang, S. Maruyama // *Small Sci.* – 2021. – Vol. 1. – Article no.: 2000039.
29. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor / I.V. Novikov, E.M. Khabushev, D. V. Krasnikov et al. // *Chem. Eng. J.* – 2021 – Vol. 420 – Article no.: 129869.
30. Zhou, Y. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development / Y. Zhou, Y. Fang, R.P. Ramasamy // *Sensors.* – 2019. – Vol. 19, no. 2. – Article no.: 392.
31. Theory, preparation, properties and catalysis application in 2D graphynes-based materials / N. Zhang, J. Wu, T. Yu et al. // *Front. Phys.* – 2021. – Vol. 16. – Article no.: 23201.
32. Wang, P. Molecular dynamics simulation of chiral carbon nanothread bundles for nanofiber applications / P. Wang, H. Zhan, Y. Gu // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – Vol. 3, no. 10. – P. 10218–10225.
33. Symmetry-adapted tight-binding electronic structure analysis of carbon nanotubes with defects, kinks, twist, and stretch / S. Mukherjee, H. Pourmatin, Y. Wang et al. // *Math. Mech. Solids.* – 2020. – Vol. 26, no. 5. – P. 667-682.
34. Simulation and fabrication of carbon nanotube–nanoparticle interconnected structures / X. Lu, J. Liu, Y. Ding et al. // *Mech. Sci.* – 2021. – Vol. 12. – P. 451–459.
35. Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures / A. Takakura, K. Beppu, T. Nishihara et al. // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – Article no.: 3040.
36. Billing, B.K. Carbon nanotubes and its potential application in sensing / B.K. Billing // *ChemistrySelect.* – 2021. – Vol. 6. – P. 9571–959.
37. Doxorubicin encapsulation in carbon nanotubes having haeckelite or stone–wales defects as drug carriers: a molecular dynamics approach / L. Contreras, I. Villarroel, C. Torres et al. // *Molecules.* – 2021. – Vol. 26, no. 6. – Article no.: 1586.

38. A study on effects of stone–thrower–wales defective carbon nanotubes on glass transition temperature of polymer composites using molecular dynamics simulations / Y. Li, B. Yang, Z. Yu et al. // *Comput. Mater. Sci.* – 2021. – Vol. 186. – Article no.: 110005.
39. Molecular dynamics simulation for the analysis of mechanical properties and effect of Stone-Wales and bi-vacancy defect on carbon nanotube reinforced iron composites / R. Ishraaq, S. Chhetri, O. Gautam et al. // *AIP Conf. Proc.* – 2021. – Vol. 2324. – Article no.: 030011.
40. Ko, J. Review of sorted metallic single-walled carbon nanotubes / J. Ko, Y. Joo // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2021. – Vol. 8, no. 11. – Article no.: 2002106.
41. Rudyak, V.Y. Preparation, characterization, and viscosity studding the single-walled carbon nanotube nanofluids / V.Y. Rudyak, A.V. Minakov, M.I. Pryazhnikov // *J. Mol. Liq.* – 2021. – Vol. 329. – Article no.: 115517.
42. Zaumseil, J. Luminescent defects in single-walled carbon nanotubes for applications / J. Zaumseil // *Adv. Optical Mater.* – 2022. – Vol. 10. – Article no.: 2101576.
43. Zhao, Y. Predicting adsorption of micropollutants on non-functionalized and functionalized multi-walled carbon nanotubes: experimental study and LFER modeling / Y. Zhao, H. Tang, D. Wang // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – Vol. 411. – Article no.: 125124.
44. Subramani, M. Vibration analysis of the multi-walled carbon nanotube reinforced doubly curved laminated composite shallow shell panels: An experimental and numerical study / M. Subramani, M. Ramamoorthy // *J. Sandw. Struct. Mater.* – 2020. – Vol. 23, no. 5. – P. 1594-1634.
45. Hybrid materials based on multi-walled carbon nanotubes and nanoparticles with antimicrobial properties / M.E. David, R.-M. Ion, R.M. Grigorescu et al. // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11, no. 6. – Article no.: 1415.
46. Sasrimuang, S. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of carbon nanotubes used as cathode materials for Al–air batteries from a renewable

- source of water hyacinth / S. Sasrimuang, O. Chuchuen, A. Artnaseaw // *Green Process. Synth.* – 2020. – Vol. 9. – P. 340–348.
47. Flexoelectricity and charge separation in carbon nanotubes / V.I. Artyukhov, S. Gupta, A. Kutana, B.I. Yakobson // *Nano Lett.* – 2020. – Vol. 20, no. 5. – P. 3240–3246.
48. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок / Б.А. Комаров, Э.А. Джавадян, В.И. Иржак и др. // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 897-905.
49. High adsorption of benzoic acid on single walled carbon nanotube bundles / S. Li, T. De Silva, I. Arsano et al. // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – Article no.: 10013.
50. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – С.376
51. Study on the mechanical and electrical properties of twisted CNT yarns fabricated from CNTs with various diameters / Y. Inoue, K. Hayashi, M. Karita et al. // *Carbon.* – 2021. – Vol. 176. – P. 400-410.
52. Flygare, M. Accurate determination of electrical conductance in carbon nanostructures / M. Flygare, K. Svensson // *Mater. Res. Express.* – 2022. – Vol. 9, no. 3. – Article no.: 035010.
53. Flygare, M. Influence of crystallinity on the electrical conductivity of individual carbon nanotubes / M. Flygare, K. Svensson // *Carbon Trends.* – 2021. – Vol. 5. – Article no.: 100125.
54. The effect of carbon nanotube chirality on the electrical conductivity of polymer nanocomposites considering tunneling resistance / J. Doh, S.-In Park, Q. Yang, N. Raghavan // *Nanotechnology.* – 2019. – Vol. 30, no. 46. – Article no.: 465701.
55. Catalyst preparation methods to reduce contaminants in a high-yield purification process of multiwalled carbon nanotubes / L.M. Esteves, J.L. Smarzaró, A. Caytuero et al. // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 36, no. 4. – P. 1587 - 1600.
56. Carbon Nanotube (CNTs): structure, synthesis, purification, functionalisation, pharmacology, toxicology, biodegradation and application as nanomedicine and

- biosensor / J. Patel, S. Parikh, S. Patel et al. // *Journal of Pharmaceutical Sciences and Medicinal Research*. – 2021. – Vol. 1, no. 2. – P. P. 17–44.
57. Soni, S.K. A comprehensive review on CNTs and CNT-reinforced composites: syntheses, characteristics and applications / S.K. Soni, B. Thomas, V.R. Kar // *Mater. Today Commun.* – 2020. – Vol. 25. – Article no.: 101546.
58. High-yield synthesis of carbon nanotubes in-situ on iron ore tailing / G.Z. Costal, C.E.M. Oliveira, E.A. de Moraes et al. // *Carbon Trends*. – 2021. – Vol. 5. – Article no.: 100098.
59. Identification of cnt growth region and optimum time for catalyst oxidation: experimental and modelling studies of flame synthesis / N. Hamzah, M.F.M. Yasin, M.Z.M. Yusop et al. // *EVERGREEN*. – 2019. – Vol. 6, no. 1. – P. 85-91.
60. Cobalt sulfide catalysts for single-walled carbon nanotube synthesis / H. Wang, G. Gu, Q. Chen et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 2021. – Vol. 114. – Article no.: 108288.
61. Li-Pook-Than, A. Type- and species-selective air etching of single-walled carbon nanotubes tracked with in situ Raman Spectroscopy / A. Li-Pook-Than, J. Lefebvre, P. Finnie // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, no. 8. – P. 6507–6521.
62. Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide / M.R. Smith, S.W. Hedges, R. LaCount, et al. // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 1221-1230.
63. An efficient method to completely remove catalyst particles from HiPCO single walled carbon nanotubes / M.A. Godwin, A.B. Allannavar, S. Joshi et al. // *J. Nano Res.* – 2018. – Vol. 53. – P. 64-75.
64. Purification of single-walled carbon nanotubes using acid treatment and magnetic separation / O.A. Gurova, V.E. Arhipov, V.O. Koroteev et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2019. – Vol. 256. – Article no.: 1800742.
65. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration / S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams et al. // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – Vol. 101, no. 44. – P. 8839–8842.

66. MacKenzie, K. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion / K. MacKenzie, O. Dunens, A.T. Harris // *Sep. Purif. Technol.* – 2009. – V. 66. – P. 209-222.
67. A review of purification techniques for carbon nanotubes / A.F. Ismael, P.S. Goh, J.C. Tee et al. // *NANO: Brief Reports and Reviews.* – 2008. – V. 3. – P. 127-143.
68. Garipov, R.R. Electrically conductive composite based on functionalized carbon nanotubes/epoxy resin / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // *IJITEE.* – 2020. – Vol. 9, no. 6. – P. 1401-1404.
69. Carbon nanotubes as catalysts for wet peroxide oxidation: The effect of surface chemistry / M. Martin-Martinez, B.F. Machado, P. Serp // *Catal. Today.* – 2020. – Vol. 357. – P. 332-340.
70. Sezer, N. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes / N. Sezer, M. Koç // *Surf. Interfaces.* – 2019. – Vol. 14. – P. 1-8.
71. Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching / L. Ji, Y. Shao, Z. Xu et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44, no. 16. – P. 6429–6436.
72. Кислотная активация углеродных нанотрубок / Е.В. Алексашина, С.В. Мищенко, Н.В. Соцкая и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы* – 2009. – Т. 11, №2. – С. 101–105.
73. Oliveira, A.E.F. Development of highly stable conductive multiwalled carbon nanotube ink using covalent and non-covalent functionalization for electrochemical sensors / A.E.F. Oliveira, A.C. Pereira, L.F. Ferreira // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2022. – Vol. 12, no. 1. – P. 105-126.
74. Covalent surface functionalization of carbon nanostructures via [2+1] cycloaddition microwave-assisted reactions / J.J. Mendoza, R. Ledezma, C.A. Gallardo et al. // *J. Mater. Sci.* – 2021. – Vol. 56. – P. 13524–13539.
75. Quintero-Jaime, A.F. Effect of surface oxygen groups in the electrochemical modification of multi-walled carbon nanotubes by 4-amino phenyl phosphonic acid / A.F. Quintero-Jaime, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón // *Carbon.* – 2020. – Vol. 165. – P. 328-339.

76. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: an overview / N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, A. Khalina et al. // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, no. 7. – Article no.: 1047.
77. Breakage of carbon nanotube agglomerates within polypropylene matrix by solid phase die drawing / X. Lin, M. Gong, J. Innes et al. // *J Appl Polym Sci*. – 2021. – Vol. 138, no. 4. – Article no.: 49742.
78. Kim, G.M. A novel physicomechanical approach to dispersion of carbon nanotubes in polypropylene composites / G.M. Kim, T. Kil, H.K. Lee // *Compos. Struct.* – 2021. – Vol. 258. – Article no.: 113377.
79. Ohadi, M. Synthesis, characterization and toxicity assessment of the novel non covalent functionalized multi-walled carbon nanotubes with glycyrrhizin, curcumin and rutin / M. Ohadi, P. Rezaei, M. Mehrabani et al. // *J. Clust. Sci.* – 2022. – Vol. 33. – P. 975–984.
80. Bricha, M. Effect of surfactants on the degree of dispersion of MWNTs in ethanol solvent / M. Bricha, K.E. Mabrouk // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – Vol. 561. – P. 57-69.
81. Borode, A.O. Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution / A.O. Borode, N.A. Ahmed, P.A. Olubambi // *Phys. Fluids*. – 2019. – Vol. 31. – Article no.: 071301.
82. Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with zeta potential / Z. Sun, V. Nicolosi, D. Rickard et al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112, no. 29 – P. 10692–10699.
83. Diekmann, A. Influence of carbon nanotube-pretreatment on the properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotube-nanocomposites / A. Diekmann, M.C.V. Omelan, U. Giese // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, no. 9. – Article no.: 1355.
84. Hirsch, A. Functionalization of Carbon Nanotubes/ A. Hirsch, O. Vostrowsky // *Top Curr. Chem.* – 2005. – Vol. 245. – P. 193 – 237.
85. Spectroscopic study of double-walled carbon nanotube functionalization for preparation of carbon nanotube / epoxy composites / V. Leon, R. Parret, R. Almairac et al. // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 4987 – 4994.

86. Wang, X. One-step photo-mediated grafting of poly(methyl methacrylate) onto fluorinated carbon nanotube for the enhanced thermal conductive property of polymer composites / X. Wang, P. Wu // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 369. – P. 272-279.
87. Kumar, A.M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings / A.M. Kumar, Z.M. Gasem // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – Vol. 276. – P. 416-423.
88. Antistatic packaging based on PTT/PTT-g-MA/ABS/MWCNT nanocomposites: Effect of the chemical functionalization of MWCNTs / N.F. Braga, H. Ding, L. Sun, F.R. Passador // *J Appl. Polym. Sci.* – 2021. – Vol. 138, no. 11. – Article no.: 50005.
89. Urea functionalized multiwalled carbon nanotubes as efficient nitrogen delivery system for rice / N.M. Yatim, A. Shaaban, M.F. Dimin et al. // *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – Vol. 10 – Article no.: 015011.
90. Covalently bonded surface functional groups on carbon nanotubes: from molecular modeling to practical applications / A. Benko, J. Duch, M. Gajewska et al. // *Nanoscale.* – 2021. – Vol. 13, no. 22. – P. 10152–10166.
91. Дьчкова, Т.П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. / Т.П. Дьчкова, А.Г. Ткачев. – М.: Спектр, 2013. – 152 с.
92. Misiura, A.I. Metal-filled epoxy composites: mechanical properties and electrical/thermal conductivity / A.I. Misiura, Ye.P. Mamunya, M.P. Kulish // *J Macromol. Sci. Phys., Part B.* – 2020. – Vol. 59, no. 2. – P. 121-136.
93. Ornaghi, F.G. Use of nanofiber in high-performance fluorinated elastomer – Processing, mechanical, electrical, swelling and morphology characteristics / F.G. Ornaghi, H.L. Ornaghi Jr, J. Gheller Jr, M.A.M. Jacobi // *J. Compos. Mater.* – 2021. – Vol. 55, no. 3. – P. 377-386.
94. Electrical properties of epoxy composites based on carbon black / A.A. Shestakov, N.I. Lapekin, A.E. Brester et al. // *MATEC Web of Conferences.* – 2021. – Vol. 340. – Article no.: 01052.

95. Study of mechanical and optical properties of aligned multiwall carbon nanotubes in poly(methyl methacrylate) matrix in electric and magnetic fields / P. Kalotra, G. Soni, S. Srivastava, S. Sunder Sharma // POLYM. SCI. SER. A. – 2021. – Vol. 63, no. 6. – P. 849–854.
96. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes / P. Smoleń, T. Czujko, Z. Komorek et al. // Materials. – 2021. – Vol. 14, no. 12. – Article no.: 3325.
97. Development of CNTs-filled photopolymer for projection stereolithography / H. Eng, S. Maleksaeedi, S. Yu et al. // Rapid Prototyp J. – 2017. – Vol. 23, no. 1. – P. 129-136.
98. Formation of polymer-carbon nanotube composites by two-step supercritical fluid treatment / A.M. Vorobei, K.B. Ustinovich, S.A. Chernyak et al. // Materials. – 2021. – Vol. 14, no. 23. – Article no.: 7428.
99. Hochma, E. Dielectric behavior of thin films of unsaturated polyester-resin/carbon nanotube semiconductor composites / E. Hochma, M. Narkis // Polym. Adv. Technol. – 2020. – Vol. 31, no. 10. – P. 2172-2184.
100. Lebedev, S.M. Biodegradable electrically conductive polycaprolacton-based composites filled with carbon nanotubes / S.M. Lebedev, E.T. Amitov, E.A. Mikutskiy // Russ. Phys. J. – 2020. – Vol. 62. – P. 1753–1762.
101. Extrusion foaming of lightweight polystyrene composite foams with controllable cellular structure for sound absorption application // Y. Fei, W. Fang, M. Zhong et al. // Polymers. – 2019. – Vol. 11, no. 1 – Article no.: 106.
102. Jyoti, J. EMI shielding and dynamic mechanical analysis of graphene oxide-carbon nanotube-acrylonitrile butadiene styrene hybrid composites / J. Jyoti, A.K. Arya // Polymer Testing. – 2020. – Vol. 91. – Article no.: 106839.
103. Szeluga, U. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. / U. Szeluga, B. Kumanek, B. Trzebicka // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2015. – Vol. 73. – P. 204-231.

104. Shukla, P. Polymer nanocomposites in sensor applications: a review on present trends and future scope / P. Shukla, P. Saxena // CHINESE J. POLYM. SCI. – 2021. – Vol. 39. – P. 665–691.
105. Zhang, L. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites / L. Zhang, H. Deng, Q. Fu // Compos. Commun. – 2018. – Vol. 8. – P. 74-82.
106. Experimental investigation of a hybrid nickel-carbon black polydimethylsiloxane conductive nanocomposite / S. Dhote, K. Behdian, J. Andrysek, J. Bian // J. Compos. Mater. – 2019. – Vol. 54, no. 15. – P. 2051-2063.
107. Reduced percolation threshold of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites by filling aligned ferromagnetic particles / S. Dong, X. Wu, E. Wang, X. Wang // J. Intell. Mater. Syst. Struct. – 2019. – Vol. 31, no. 2. – P. 187-197.
108. Mora, A. Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling / A. Mora, P. Verma, S. Kumar // Compos. B. Eng. – 2020. – Vol. 183. – Article no.:107600.
109. Modeling electrical conductivity and tensile properties of conductive polymer composites (CPCs) based on percolation threshold theory - A short review / F. Badrul, K.A. Abdul Halim, M.A.A. Mohd Salleh et al. // AIP Conf. Proc. – 2021. – Vol. 2347. – Article no.: 020240.
110. Theoretical modeling and experimental verification of percolation threshold with MWCNTs' rotation and translation around a growing bubble in conductive polymer composite foams / S. Wang, Y. Huang, C. Zhao et al. // Compos. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 199. – Article no.: 108345.
111. Thermal/electrical properties and texture of carbon black pc polymer composites near the electrical percolation threshold / V. Brunella, B.G. Rossatto, C. Mastropasqua et al. // J. Compos. Sci. – 2021. – Vol. 5, no. 8 – Article no.: 212.
112. Study on the effect of tailoring the segmented PU molecules on electrically conductive properties and percolation threshold of PU/MWCNTs nanocomposites / P. Zhang, B.b. Wang, Q.j. Xia, J. Zou // Synth. Met. – 2020. – Vol. 261. – Article no.: 116300.

113. Gbaguidi, A. Stochastic percolation model for the effect of nanotube agglomeration on the conductivity and piezoresistivity of hybrid nanocomposites / A. Gbaguidi, S. Namilae, D. Kim // *Comput. Mater. Sci.* – 2019. – Vol. 166. – P. 9-19.
114. Fang, C. Calculating the Electrical Conductivity of Graphene Nanoplatelet Polymer Composites by a Monte Carlo Method / C. Fang, J. Zhang, X. Chen, G.J. Weng // *Nanomaterials.* – 2020. – Vol. 10, no. 6. – Article no.: 1129.
115. Effects of polymer-filler interactions on controlling the conductive network formation in polyamide 6/multi-Walled carbon nanotube composites / Y. Kazemi, A.R. Kakroodi, L.H. Mark et al. // *Polymer.* – 2019. – Vol. 178. – Article no.: 121684.
116. Zhang, R. Evaluation by tunneling effect for the temperature-dependent electric conductivity of polymer-carbon fiber composites with visco-elastic properties / R. Zhang, Y. Bin, R. Chen, M. Matsuo // *Polym. J.* – 2013. – Vol. 45. – P. 1120–1134.
117. Simmons, J.G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film / J.G. Simmons // *J. Appl. Phys.* – 1963. – Vol. 34. – Article no.: 1793.
118. Mott, N.F. Conduction in non-crystalline materials / N.F. Mott // *Philosophical Magazine: J. Exp. Theor. Phys.* – 1969. – Vol. 19, no. 160. – P. 835–852.
119. Study of variable range hopping conduction mechanism in nanocrystalline carbon thin films deposited by modified anodic jet carbon arc technique: application to light-dependent resistors / R.K. Tripathi, O.S. Panwar, I. Rawal et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2021. – Vol. 32. – P. 2535–2546.
120. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 21. – P. 2180-2195.
121. Sherar, S. Anomalous Efros-Shklovskii variable range hopping conduction in composites of polymer and iron carbide nanoparticles embedded in carbon / S.

- Sherar, V. Prasad, S.V. Subramanyam // *Physics Letters A*. – 2006. – Vol. 360, no. 2. – P. 390-393.
122. Choi, K. Highly doped carbon nanotubes with gold nanoparticles and their influence on electrical conductivity and thermopower of nanocomposites / K. Choi, C. Yu // *PLoS ONE*. – 2012. – Vol. 7, no. 9. – Article no.: e44977.
123. Kymakis, E. Electrical properties of single-wall carbon nanotube-polymer composite films / E. Kymakis // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – Article no.: 084302.
124. Electrical transport properties of carbon nanotube/polyester polymer composites / Z. Samir, S. Boukheir, R. Belhimria et al. // *J. Supercond Nov Magn.* – 2019. – Vol. 32. – P. 185-190.
125. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites / E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos et al. // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50, no. 21. – P. 5103-5111.
126. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни // *УФН*. – 2015. – Т. 185, № 3. – С. 225-270.
127. (a) Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction / L. Lutterotti // *Phys. Res. B*. – 2010. – Vol. 268. – P. 334-340. (b) Lutterotti, L. *Materials Analysis Using Diffraction (MAUD)*, version 2.91; analysis program mainly based on the Rietveld method, but not limited to [Электронный ресурс]. – University of Trento: Italy. – Режим доступа: <http://nanoair.dii.unitn.it:8080/maud/>
128. (a) COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language / A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2016. – Vol. 49. – P. 292-301. (b) *Crystallography Open Database* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.crystallography.net/cod/index.php>.
129. Официальный сайт компании OCSiAl [Электронный ресурс]. – Россия, Новосибирск. – Режим доступа: <https://tuball.com/about-tuball>.

130. Effect of Electrochemical Treatment on Electrical Conductivity of Conical Carbon Nanotubes / S.M. Khantimerov, P.N. Togulev, E.F. Kukovitsky et al. / *J. Nanotechnol.* – 2016. – Vol. 2016. – Article no.: 8034985.
131. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho et al. // *New J. Phys.* – 2003. – Vol. 5. – Article no.:139.
132. Kulnitskiy, B.A. Iron carbide formation inside carbon nanotubes / B.A. Kulnitskiy, V.D. Blank // *AM&T.* – 2017. – Vol. 3. – P. 34-39.
133. Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves / Y. Maniwa, K. Matsuda, H. Kyakuno et al. // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 135-141.
134. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. // *Science.* – 1996. – Vol. 273, no. 5274. – P. 483-487.
135. Highly dense and perfectly aligned single-walled carbon nanotubes fabricated by diamond wire drawing dies / G. Liu, Y. Zhao, K. Deng et al. // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 1071-1075.
136. Weerasinghe, G.L. Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core / G.L. Weerasinghe, R.J. Needs, C.J. Pickard // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84. – P. 1-7.
137. Van der Pauw, L.J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape / L.J. van der Pauw // *Philips Res. Rep.* – 1958. – Vol. 13 – P. 1-9.
138. Sushmita, K. The journey of polycarbonate-based composites towards suppressing electromagnetic radiation / K. Sushmita, G. Madras, S. Bose // *Functional Composite Materials.* – 2021 – Vol. 2. – Article no.: 13.
139. Maity, K.P. Influence of the chemical functionalization of carbon nanotubes on low temperature ac conductivity with polyaniline composites / K.P. Maity, A. Patra, V. Prasad // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – Article no.: 125303.
140. The effect of the noncovalent functionalization of CNT by ionic liquid on electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of

- semi-biodegradable polypropylene/poly (lactic acid) composites / B.G. Soares, E. Cordeiro, J. Maia et al. // *Polym. Compos.* – 2019. – Vol. 41, no. 1. – P. 82-93.
141. Copolymer composition tailored carbon nanotube network breakdown and piezoresistivity of ethylene-vinyl acetate electroconductive composites / R.K. Mondal, K.A. Dubey, S. Bhanu Prakash et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2021. – Vol. 270. – Article no.: 115194.
142. Jonscher, A.K. The ‘universal’ dielectric response / A.K. Jonscher // *Nature.* – 1977. – Vol. 267. – P. 673–679.
143. Multicomponent polyurethane–carbon black composite as piezoresistive sensor / E.A. Sousa, T.H.C. Lima, E.P.S. Arlindo et al. // *Polym. Bull.* – 2020. – Vol. 77. – P. 3017–3031.
144. Rendeovski, S.J. A practical lab on composite materials and sensors, enhanced with electrical percolation threshold theory / S.J Rendeovski, A.M Dyussenbekov, F.N. Nurlanov // *Eur. J. Phys.* – 2020. – Vol. 41, no. 5. – Article no.: 055802.
145. Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields / A.I. Oliva-Avilés, F. Avilés, V. Sosa et al. // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23. – Article no.: 465710.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS и приравненных к публикациям в изданиях, входящих в перечень ВАК

[A1]. **Garipov, R.R.** Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites / **R.R. Garipov**, S.M. Khantimerov, S.G. L`vov et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 29, no. 4. – P. 251-257.

[A2]. Structural and electrochemical properties of lithiated conical carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion accumulating systems / N.M. Suleimanov, S.M. Khantimerov, K. Kierzek, V.A. Shustov, **R.R. Garipov**, R.R. Fatykhov, V.L. Matukhin. // International Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 110, no. 10. – P. 931-935.

[A3]. **Garipov R.R.** Investigation of the Carbon Nanotubes Functionalization Effect on the Composite Material Conductive Properties / **R.R. Garipov**, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – Vol. 1, no. 17. – P. 64-67. (Отечественное издание МБД)

[A4]. **Garipov, R.R.** Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / **R.R. Garipov**, S.G. L`vov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Vol. 30, no. 1. – P. 113-118.

Статья в прочем рецензируемом научном издании

[A5]. **Гарипов, Р.Р.** Исследование электропроводности композиционного материала, легированного модифицированными одностенными углеродными нанотрубками / **Р.Р. Гарипов**, С.М. Хантимеров, В.А. Шустов и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2020. – Т. 2019. – С. 83-86.

[A6]. **Гарипов, Р.Р.** Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в электрическом поле / **Р.Р. Гарипов**, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2022. с Т. 2021. – С. 78-82.

В тезисах международных и всероссийских научных конференций

[A7]. **Гарипов, Р.Р.** Исследование влияния термохимической обработки на структуру одностенных углеродных нанотрубок / **Р.Р. Гарипов**, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, С 27 по 30 ноября 2018 г. – Россия, 2019 г. – С. 120–124

[A8]. **Гарипов, Р.Р.** Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства полимерного композита на их основе / **Р.Р. Гарипов**, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 30 октября-1 ноября 2019 г. – Россия, 2019 г. – С. 99-104.

[A9]. **Гарипов, Р.Р.** Исследование электропроводящих и экранирующих свойств композитов на основе эпоксидной смолы и функционализированных углеродных нанотрубок / **Р.Р. Гарипов**, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов // Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация: Материалы международной молодежной научной конференции, Казань, 28-29 апреля 2020 г. – Россия, 2020 г. – С. 307-310.

[A10]. Khantimerov, S.M. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / S.M. Khantimerov, **R.R. Garipov**, S.G. L'vov et al. // Advanced Carbon Nanostructures (ACNS): Book of Abstracts of the 15th International Conference, Saint-Petersburg, 28 June- 2 July 2021.– Russia, 2021. – P. 127.

[A11]. Электропроводность композиционных материалов на основе полимеров, легированных углеродными нанотрубками / **Р.Р. Гарипов**, С.М. Хантимеров, С.Г. Львов и др. // Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах: Материалы международного семинара, Казань, 4-8 июля 2022 г. – Россия, 2022 г. – С. 84.