

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
имени Д. В. СКОБЕЛЬЦЫНА

*На правах рукописи*

**Воробьева Екатерина Андреевна**

**Анизотропия тепловых и электрофизических свойств  
углеродных нанотрубок и полимерных композитов с их  
включением**

Специальность 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и  
молекулярная физика

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
Чеченин Николай Гаврилович

Москва – 2020

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Структура углеродных нанотрубок (УНТ).....	13
1.2. Синтез углеродных нанотрубок и влияющие параметры .....	15
1.3. Методы получения композитов с углеродными нанотрубками .....	25
1.4. Электропроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением.....	30
1.5. Теплопроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением.....	33
Глава 2. Методика эксперимента. Методы исследования.....	42
2.1. Синтез массивов УНТ .....	42
2.2. Получение композитов с различной ориентацией УНТ.....	48
2.3. Метод исследования структуры нанотрубок ПЭМ.....	55
2.4. Метод исследования структуры массивов УНТ СЭМ.....	55
2.5. Спектрометрия комбинационного рассеяния УНТ.....	56
2.6. Метод исследования электропроводности композитов с УНТ.....	59
2.7. Метод исследования теплопроводности массивов УНТ и композитов с УНТ .....	61
2.8. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок методом воздействия ионным пучком .....	63
Глава 3. Структура синтезируемых многостенных углеродных нанотрубок .....	64
3.1. Структура неориентированных МУНТ.....	64
3.2. Структура массивов ВО УНТ.....	71
3.3. Кристаллическая структура МУНТ и включений катализатора (по результатам ПЭМ).....	75
3.4. Дефектообразование в массивах МУНТ при химическом и ионно-пучковом воздействии ..90	
Глава 4. Электропроводность УНТ и композитов с их включением .....	94
Глава 5. Теплопроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением.....	99
5.1. Результаты экспериментального исследования .....	99
5.2. Математическое моделирование процессов теплопередачи в композите на основе эпоксидной смолы и углеродного волокна (УВ).....	107
Заключение .....	112
Благодарности.....	114
Публикации автора по теме диссертации .....	115
Приложение 1. Список сокращений.....	118
Приложение 2. Методика создания экспериментальных образцов .....	119
Приложение 3. Анализ изображений ПЭМ .....	120
Список литературы .....	122

## Введение

### *Актуальность темы исследования*

Наблюдение фуллеренов [1], углеродных нанотрубок [2, 3, 4] и графена [5] привело к лавинообразному развитию фундаментальных исследований свойств этих экзотических форм углерода и к интенсивному поиску сфер их применения. Из уникального многообразия аллотропных форм углерода наиболее очевидными перспективами практического использования обладают углеродные нанотрубки (УНТ). Опубликован ряд монографий, в том числе отечественных авторов [например, 6, 7, 8, 9] и обзоры [10, 11, 12], резюмирующие методы получения УНТ и их физико-химические, электрофизические и механические свойства, а также зависимость этих свойств от структуры УНТ. Интенсивно ведется исследовательско-поисковая работа по применению этих свойств в реальных устройствах и приборах для придания необычных функциональных свойств композитным материалам. Очевидно, что со временем использование УНТ будет широко распространено в промышленных и бытовых продуктах. Высокие функциональные характеристики УНТ позволяют надеяться на их активное использование и в космической промышленности в качестве наполнителей нанокompозитных покрытий и материалов. Суровые условия космического пространства (большой перепад температур, радиация в широком спектре излучения, ударные воздействия микрочастиц и т.д.) требуют все более совершенных материалов, обладающих необходимым набором характеристик.

Нанотрубки имеют также перспективы использования в различных разделах электроники. Продемонстрировано, что на их основе могут быть разработаны диоды [13], транзисторы [14], резисторы [15], электроды [16], радиаторы [17], нанопровода [18], логический вентиль [19] и др. Рассматривают углеродные нанотрубки как термоустойчивый межфазный материал в сверхъярких светодиодах [20] и теплоотводы на процессорах [21] и транзисторах большой мощности [22].

Разработке новых полимер-наноуглеродных композитов и исследованию их свойств уделяется большое внимание различными коллективами [23, 24]. Помимо важных прикладных вопросов разработки материалов с особыми функциональными свойствами, большой интерес представляют фундаментальные свойства гетерогенных систем. Так, изучение тепло- и электропроводности экспериментальных образцов композитов с различным образом ориентированными углеродными нанотрубками позволяет ответить на ряд открытых теоретических вопросов, связанных с транспортом электронов и фононов как в самих многостенных нанотрубках (МУНТ), так и в гетеросистемах – композитах с включением МУНТ, а также внести некоторые корректировки в существующие модели проводимости

гетероструктур. Благодаря этому в ближайшем будущем станет возможным создание материалов с необходимыми характеристиками, то есть целенаправленное конструирование композиционных материалов.

Материалы на основе полимерных матриц широко используются в промышленности из-за их малого веса, низкой стоимости, простоты обработки, разнообразных функциональных возможностей и химической стабильности. Однако низкие тепло- и электропроводность ограничивают применение таких материалов в качестве теплообменников и материалов электроники, например, в качестве гибкой электроники. В диссертации анализируется природа этих ограничений и способы их преодоления.

### ***Степень разработанности***

С момента публикации Иидзимой в 1991 году сообщения об открытии УНТ [3] исследования их свойств и потенциальных применений развивались лавинообразным образом. Достаточно подробно были исследованы оптические, физико-химические, электро-, теплофизические и механические свойства УНТ [6-12]. Однако, предметом этих исследований, преимущественно, являлись одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Что касается МУНТ, то целый ряд вопросов остается открытым до сих пор. Это касается и механизмов роста, практического получения углеродных нанотрубок с заданными параметрами (длиной, диаметром, степенью дефектности, проводимостью и т.д.) с минимальным отклонением. Для практического применения чрезвычайно важна воспроизводимость, то есть минимальное отклонение параметров от заданных значений. К сожалению, до сих пор наблюдается слишком большой разброс свойств МУНТ при их синтезе, а различные методы получения и оценки степени влияния того или иного параметра при синтезе ограничивают возможности достоверно сравнивать результаты различных научных групп по измерению физических характеристик материалов с УНТ, так как изначально характеристики нанотрубок сильно различаются.

Проблемы вычисления эффективной проводимости композитных материалов с углеродными нанотрубками представляют как научный, так и практический интерес и привлекают пристальное внимание исследователей. Это связано с тем, что, во-первых, такие неоднородные среды существенно отличаются от однородных и регулярно-неоднородных сред, что приводит к дополнительным математическим трудностям при описании таких систем, во-вторых, такие исследования необходимы для практического создания и применения нанокompозитов. Однако разработка новых композитов идет медленно. Основные трудности состоят в слабом взаимодействии системы нанотрубка – матрица и, возможно, в плохой диспергации нанотрубок по полимерной матрице. Ряд вопросов о протекании физических

процессов в таких явлениях, как электропроводность и теплопроводность, в наносистемах до сих пор остается открытым.

### ***Цель диссертационного исследования***

Целью работы является исследование влияния параметров синтеза на структуру синтезируемых нанотрубок, модификация свойств композитного материала путем введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, компьютерное моделирование теплопроводности полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок и сопоставление с экспериментальными данными, выявление общих тенденций и основных влияющих режимов синтеза на свойства композитов.

### ***Задачи диссертационного исследования***

1. Разработка методов получения ориентированных и неориентированных УНТ различных параметров (длиной, диаметром) на различных катализаторах и подложках;
2. Исследование структуры многостенных углеродных нанотрубок, роли и характеристик частиц катализатора в синтезированных углеродных нанотрубках;
3. Разработка и создание композитов на основе полимерных матриц с включением УНТ, в том числе ориентированных определенным образом;
4. Исследование электро- и теплопроводности полимерных композитов с углеродными нанотрубками как ориентированных определенным образом, так и не ориентированных.

***Объектом исследования*** являются многостенные углеродные нанотрубки, а также композиты на полимерной основе с их включением.

***Предметом исследования*** являются условия роста и структура многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных на различных подложках, электропроводность и теплопроводность массивов углеродных нанотрубок и композитов с их включением, анизотропия свойств проводимости.

### ***Научная новизна работы***

1. Впервые детально исследованы условия и структура получающихся многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от типа подложки, от формы подачи катализатора (предосажденный или непрерывно подаваемый в реактор катализатор).
2. В случае непрерывного потока катализатора (НПК) были найдены оптимальные режимы (скорость потока и состав рабочей смеси, содержащей катализатор), при которых

МУНТ растут в виде упорядоченного массива, ориентированного перпендикулярно поверхности подложки (вертикально ориентированные МУНТ – ВО УНТ) с размерами массива, сопоставимыми с размерами реактора, где поддерживается однородное температурное поле, и высотой до 2 мм.

3. С помощью детального анализа рефлексов быстрого преобразования Фурье (БПФ) изображений просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) впервые установлено, что нанокластеры катализатора Fe, инкапсулированные в центре канала МУНТ имеют моноклинную искаженную гранецентрированную решетку, соответствующей деформированной гамма-фазе железа, с моноклинной деформацией кубической симметрии с осями  $c > a = b$  и с квадратной базой, трансформированной в ромбическую.

4. С помощью анализа рефлексов БПФ изображений ВРПЭМ впервые установлено, что соседние слои в МУНТ не являются структурно когерентными.

5. Разработаны методы синтеза полимерных композитов с наполнением в виде неориентированных МУНТ, вертикально (ВО УНТ) и, впервые, горизонтально (ГО УНТ) ориентированных нанотрубок.

6. Установлено, что применение ВО УНТ и, впервые, ГО УНТ в полимерных композитах позволяет существенно (на 10 – 12 порядков) увеличить их электропроводность ( $\sigma = 0,85 \cdot 1 / (\text{Ом} \cdot \text{см})$ ), тем самым переводя материал из разряда диэлектриков в разряд проводников.

7. Установлено, что теплопроводность эпоксидной смолы с ВО УНТ (16,7 % по объему) в 18,5 раз и, впервые, с ГО УНТ в 5 раз превышает теплопроводность исходной эпоксидной смолы, а также превышает теплопроводность эпоксидной смолы с неориентированными УНТ.

8. Впервые получены структуры микротрубок, состоящих из углеродных нанотрубок.

### ***Теоретическая значимость работы***

Конфигурации массивов УНТ, полученных на различных подложках, отсутствие структурной когерентности соседних слоев дают новую базу для понимания механизмов роста многостенных углеродных нанотрубок, что в свою очередь, важно для разработки методов получения массивов МУНТ заданных параметров (длиной, диаметром, структурой) с различной ориентацией на большом числе материалов, востребованных для практического использования.

Исследование электропроводности и теплопроводности в гетерогенных системах «полимерная матрица – углеродные нанотрубки» и приведенные в диссертации результаты важны для развития существующих моделей электронного и фононного транспорта. На практике в подавляющем большинстве случаев используются многостенные нанотрубки. Проведенное в диссертации компьютерное моделирование композита с ориентированными

нанотрубками показало, что значительный вклад в термосопротивление композита дает контактное сопротивление на границе МУНТ-полимерная матрица. Контактное сопротивление может быть уменьшено с помощью оптимальной функционализации внешнего слоя МУНТ. Продемонстрировано, что функционализация может быть реализована химическими и физическими методами. В частности, ионное облучение позволяет модифицировать верхние слои МУНТ, создавая дефекты, тем самым меняя физические свойства и химическую активность МУНТ.

### ***Практическая значимость работы***

Гетерогенные среды, к которым относятся композиционные материалы, являются предметом интенсивных научных исследований и технологических разработок. Большое число исследователей занято изучением тепло- и электрофизических, магнитных и механических свойств неоднородных материалов в широком диапазоне изменения температур, в условиях наложения различных физических полей и т.д. Набор эффективных характеристик микрон неоднородных сред во многом определяет основные эксплуатационные свойства материалов. Возможность изменения в широких пределах объемного содержания различных компонентов, составляющих композиционный материал, позволяет создавать вещества с необходимым набором служебных характеристик. Эта особенность композиционных материалов, дающая возможность их целенаправленного конструирования, вызвала большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Введение даже небольшого количества углеродных нанотрубок заметно меняет свойства полимеров: придает электропроводность, повышает теплопроводность, улучшает механические характеристики, химическую и термическую устойчивость. Проводящие нанокомпозиты на полимерной основе с включением углеродных нанотрубок могут быть использованы в широком диапазоне приложений: в качестве антистатических покрытий, защитных пленок от электромагнитного излучения, от механических повреждений, в качестве гибких сенсорных экранов и т.д. Прозрачные электропроводные пленки и покрытия с углеродными нанотрубками также конкурируют с твердым раствором оксидов индия и олова и способны заменить этот дорогой и хрупкий материал в приборах электроники, сенсорике и фотовольтаики.

Особенно большой интерес вызывают материалы с анизотропными свойствами. Исключительные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве функционального материала могут быть продемонстрированы в полной мере, когда УНТ ориентированы вдоль определенного направления. Примером таких материалов являются композиты на полимерной основе с включением ориентированных углеродных нанотрубок.

Большое внимание уделяется изучению эффективной теплопроводности гетерогенных сред в связи с обширным их использованием в теплоэнергетике и теплотехнике.

Разрабатываемые технологии синтеза и моделирования нанокompозитов имеют большие перспективы для создания материалов с заданными характеристиками, что является актуальным для большинства приложений – от защитных покрытий до электроники.

### ***Методология диссертационного исследования***

Теоретическую модель того или иного физического явления можно построить, основываясь на определенных экспериментальных данных. На сегодняшний день активно ведутся исследования проводимости нанокompозитов на основе полимерной матрицы с включением углеродных нанотрубок, однако разброс экспериментальных данных очень велик. Связано это с различием способов получения как самих нанотрубок, так и композитов. Слишком большое количество различных параметров не позволяет сделать конкретные полезные теоретические выводы – какую роль играет количество слоев в нанотрубках (их диаметр), как происходит транспорт электронов и фононов в различных направлениях ориентации УНТ в композите и т.д. В работе получены новые данные о микроструктуре ориентированных УНТ, о влиянии режимов синтеза на микроструктуру УНТ и композитов на их основе с привлечением большого арсенала экспериментальных методов, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, оптическую микроскопию, включая методы комбинационного рассеяния и т.д. Методом электронной сканирующей микроскопии проведены экспериментальные исследования влияния режимов осаждения и материала подложек на микроструктуру углеродных нанотрубок. Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы фазы частиц катализатора и места его локализации в углеродных нанотрубках (УНТ). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы образцы углеродных нанотрубок на предмет их дефектности.

Разработаны методы синтеза вертикально (перпендикулярно к поверхности подложки) и горизонтально (параллельно поверхности подложки) ориентированных УНТ и полимерных композитов с их наполнением, в работе было получено несколько серий образцов композитов: с различными ориентацией, структурой и диаметром УНТ. Проведены измерения электропроводности с помощью терраметра и теплопроводности с помощью метода лазерной вспышки полученных композитов.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Структура нанокластеров Fe в углеродных нанотрубках имеет моноклинную искаженную гранцентрированную решетку, соответствующей деформированной гамма-фазе

железа, с моноклинной деформацией кубической симметрии с осями  $c > a = b$  и с квадратной базой, трансформированной в ромбическую.

2. Соседние слои в многослойных углеродных нанотрубках не являются структурно когерентными.

3. При определенных условиях пиролического газофазного осаждения ориентированные углеродные нанотрубки могут формировать структуру микротрубок.

4. Использование ориентированных определенным образом углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерных композитах позволяет существенно (на 10 – 12 порядков) увеличить их электропроводность ( $\sigma = 0,85 \cdot 1 / (\text{Ом} \cdot \text{см})$ ), тем самым переводя материал из разряда диэлектриков в разряд проводников.

5. Теплопроводность эпоксидной смолы с вертикально ориентированными УНТ (16,7 % по объему) в 18,5 раз и с ГО УНТ в 5 раз превышает теплопроводность исходной эпоксидной смолы, а также превышает теплопроводность эпоксидной смолы с неориентированными УНТ.

### ***Степень достоверности полученных результатов***

Достоверность результатов обеспечивается непротиворечием с другими имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными, использованием апробированной среды Comsol Multiphysics для моделирования процесса теплопередачи, воспроизводящих реальные эксперименты.

### ***Апробация результатов***

Основные результаты диссертации обсуждались автором с 2009 по 2019 год на семинарах в Научно-исследовательском институте ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (г. Москва) и были доложены на 29 конференциях - 18 международных и 11 всероссийских:

- II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (29 - 31 мая 2019 г.), г. Троицк, Россия;
- XLV/ XLVIII/ XLIX Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 28 - 30 мая 2015 г./29 - 31 мая 2018 г./28-30 мая 2019 г., гор. Москва, Россия;
- VII научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции", ИХФ РАН, Россия, 17 - 19 апреля 2019 г.;
- Научная конференция «Ломоносовские чтения», 2014 г. /17 - 25 апреля 2017 г. /15 - 25 апреля 2019 г., гор. Москва, Россия;
- IAA SciTech Forum 2018, Москва, РУДН, Россия, 13 - 15 ноября 2018 г.;

- VII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико–химические основы ионной имплантации», Нижний Новгород, Россия, 7 - 9 ноября 2018 г.;
- XV Международная научная конференция "Молодежь в науке – 2.0'18", Минск, Беларусь, 29 октября - 1 ноября 2018 г.;
- 28th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-28), Кан, Франция, 2 - 6 июля 2018 г.;
- 22nd International Workshop on Inelastic Ion Surface Collisions, Дрезден, Германия, 17 - 22 сентября 2017 г.;
- Nanopatterning2017: 9th International Workshop on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, Helsinki, Финляндия, 26 - 30 июня 2017 г.;
- VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016), 22 - 25 ноября 2016 г., ИМЕТ РАН, гор. Москва, Россия;
- NANOSMAT-2011/2012/2013/2016 - 6th/7th/8th/11th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, 2011 г., гор. Краков, Польша/2012 г., гор. Прага, Чехия/2013 г., гор. Гранада, Испания/6 - 9 сентября 2016 г., гор. Авейро, Португалия;
- 18th International Conference on Composite Structures (ICCS-18), 15 - 18 июня 2015 г., гор. Лиссабон, Португалия;
- XII International Conference on Nanostructured Materials NANO-2014, 13 - 18 июля 2014 г., гор. Москва, Россия;
- XII/XV Межвузовская научная школа молодых специалистов "Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине", 21 - 22 ноября 2011 г./25 - 26 ноября 2014 г., гор. Москва, Россия;
- XX International Conference Ion-surface Interactions ISI-2011, 25 - 29 августа 2011 г., гор. Звенигород, Россия;
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 2010 г., 2011 г., гор. Москва, Россия;
- Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых "Функциональные наноматериалы для космической техники", 2010 г., МИЭМ, гор. Москва, Россия;
- 10-я Баксанская Молодежная школа Экспериментальной и Теоретической физики, 2009 г., гор. Баксан, Россия;
- Первая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодёжи "Функциональные наноматериалы для космической техники", ФГУП "Центр Келдыша", 2009 г., гор. Москва, Россия.

### ***Личный вклад автора в получение результатов***

Личный вклад автора в изложенные в диссертации результаты заключается в разработке ряда методик синтеза углеродных нанотрубок (УНТ), в частности, в создании установки по пиролитическому газофазному осаждению (ПГО) УНТ, разработку и оптимизацию метода ПГО. Автором выполнен цикл работ по синтезу методом ПГО, начиная от УНТ-материала, содержащего в составе достаточно большую долю аморфной массы, до методики осаждения с практически 100%-ным выходом многостенных УНТ, и далее до осаждения т.н. «леса» вертикально ориентированных УНТ. Полученные результаты базируются на более 500 экспериментах по синтезу углеродных нанотрубок.

Автор активно участвовал в исследовании структуры углеродных нанотрубок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, в исследовании структуры частиц катализатора, инкапсулированных в центральном канале УНТ.

Автором были разработаны методики синтеза нанокомпозитов на основе полимерных матриц с включением УНТ различной концентрации и ориентации. Обнаружены эффекты резкого (на много порядков) роста электропроводности и многократного роста теплопроводности полимерных нанокомпозитов на основе массивов упорядоченно ориентированных углеродных нанотрубок.

Диссертантом произведено моделирование теплопроводности в композите, анализ и интерпретация экспериментальных данных по электро- и теплопроводности.

Формулировка цели и задач работы, обсуждение результатов проведены совместно с научным руководителем. Полученные в ходе этой работы материалы были подготовлены автором в виде публикаций, в том числе патента, а также представлены на научных конференциях.

### ***Публикации***

Основные результаты диссертационной работы представлены в 15 печатных работах, в том числе в 14 статьях в рецензируемых журналах (13 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и 1 статья в издании, рекомендованном ВАК при Минобрнауки России). Результаты диссертации были использованы при создании 1 патента РФ.

### ***Структура и объем диссертации***

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации, содержащего 15 наименований, списка условных сокращений, списка литературы,

содержащего 211 источников. Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая 53 рисунка и 4 таблицы.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Структура углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными одномерными системами, которые можно рассматривать как свернутые слои графена. Лист графена может быть “свернут” под разными углами, что определяет различные свойства нанотрубок. Диаметр обычно колеблется в диапазоне 1 – 100 нанометров (то есть “всего лишь” в  $\sim 100$  раз), но длина может отличаться в  $\sim 10000$  раз и достигать, например, 4 см (хотя есть данные о получении трубок длиной полметра [25]). Таким образом, аспектное соотношение, отношение длины к диаметру нанотрубки, может быть необычайно высоким, порядка  $1 \cdot 10^7:1$  и даже больше. Это является причиной того, что все свойства углеродных нанотрубок по сравнению с типичными материалами являются чрезвычайно анизотропными (т.е. зависят от направления) и могут быть направленным образом варьируемыми.

Основная классификация нанотрубок проводится по количеству составляющих их слоев: одностенные (или однослойные – ОУНТ) и многостенные (или многослойные – МУНТ). Одностенные нанотрубки – простейший вид нанотрубок, большинство из них имеют диаметр около 1 нм при длине, которая может быть во много тысяч раз больше. Одностенные углеродные нанотрубки можно представить себе как лист графена, свернутый под некоторым хиральным углом по отношению к плоскости, перпендикулярной продольной оси нанотрубки (см. рисунок 1.1). Основная классификация одностенных нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости, то есть ОУНТ может быть определена диаметром и хиральным углом. Хиральный угол может варьироваться от 0 до 30 градусов. Однако более удобно идентифицировать ОУНТ с помощью пары индексов  $(n, m)$ . Индексы относятся к ортам равной длины с углом между ними  $60^\circ$  в пределах 6-звенного кольца из атомов углерода, как это изображено на рисунке 1.1 б.

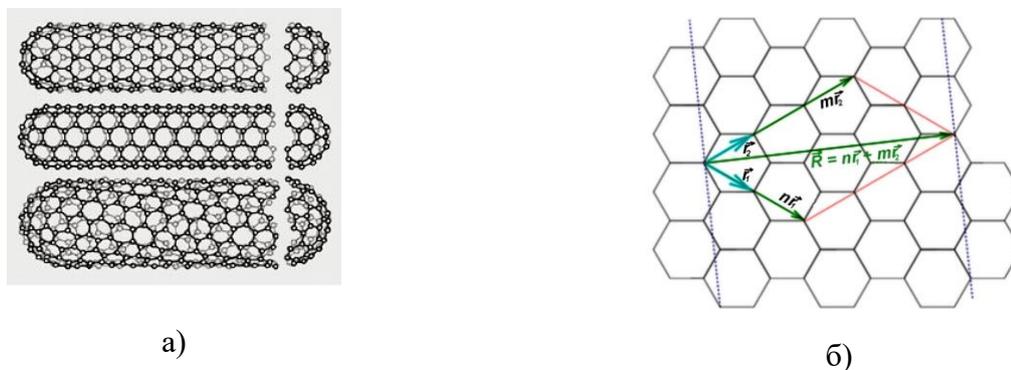


Рисунок 1.1 – а) Графические изображения одностенных нанотрубок;

б) Графитовая плоскость и индексы решетки.

Этот способ сворачивания определяется двумя числами  $n$  и  $m$ , задающими разложение направления сворачивания вектора трансляции графитовой решётки. Это проиллюстрировано на рисунке 1.2. По значению параметров  $(n, m)$  различают: прямые (ахиральные) нанотрубки: а) зигзагообразные (zig-zag)  $m=0$  или  $n=0$ , б) «кресло» (armchair)  $m=n$ ; а также хиральные нанотрубки.

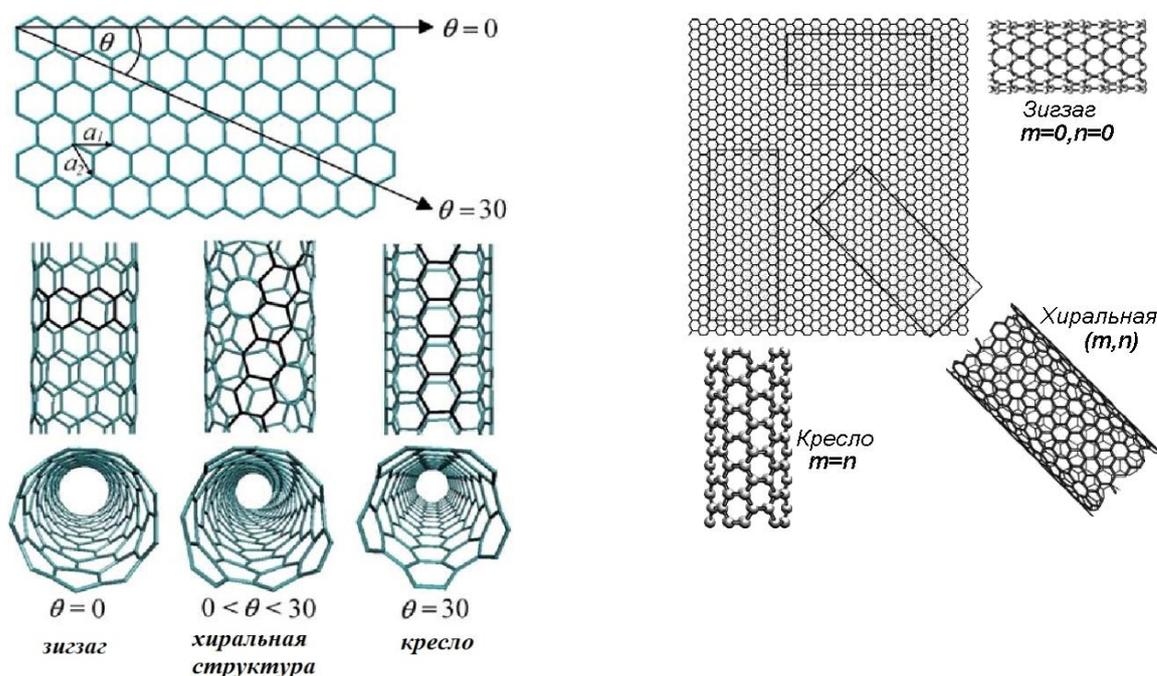


Рисунок 1.2 – Иллюстрация свертки нанотрубок с различной хиральностью  $(m, n)$ .

При зеркальном отражении  $(n, m)$  нанотрубка переходит в  $(m, n)$  нанотрубка, поэтому ОУНТ общего вида зеркально несимметрична. Прямые же нанотрубки либо переходят в себя при зеркальном отражении (конфигурация «кресло»), либо переходят в себя с точностью до поворота.

Индексы хиральности однозначно определяют структуру и, в частности, диаметр ОУНТ:

$$d = d_0 \cdot (3(n^2 + m^2 + nm))^{1/2} / \pi, \quad (1.1)$$

где  $d_0 = 0,142$  нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости.

Нанотрубки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. Нанотрубка оказывается металлической, если  $(n-m)$  делится нацело на 3; однако, с увеличением диаметра нанотрубки ширина запрещенной зоны в любом случае приближается к нулю, то есть многостенные нанотрубки являются металлическими. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло».

Многостенные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких слоев графена, сложенных в форме трубки. Расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите.

Существуют две модели, используемые для описания их структуры: МУНТ могут представлять собой несколько одностенных нанотрубок телескопического вида, т.е. вложенных одна в другую или же один "лист" графена, свернутый в рулон (см. рисунок 1.3).

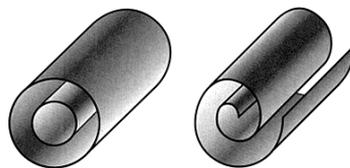


Рисунок 1.3 – Многостенные нанотрубки.

Для целого ряда приложений многостенные нанотрубки оказались более предпочтительными, чем одностенные. Неизбежное наличие структурных дефектов сказывается на свойствах МУНТ в меньшей степени, чем на ОУНТ. Существенным фактором является также то, что ковалентное присоединение тех или иных групп к поверхности сильно меняет электронные свойства ОУНТ, что в ряде случаев делает их функционализацию (а следовательно, и возможность введения в композиты и других операций) крайне нежелательной. В случае МУНТ присоединение происходит по внешней оболочке, а электронные свойства внутренней оболочки остаются практически неизменными. Именно по этой причине наибольшее внимание в работе было уделено многостенным УНТ.

## 1.2. Синтез углеродных нанотрубок и влияющие параметры

### *Схема процесса пиролитического газофазного осаждения (ПГО)*

Основу метода получения углеродных нанотрубок составляет процесс пиролиза – химическое разложение углеводородов (или, в существенно меньшем распространении, оксидов углерода) с формированием углеродного осадка на носителе, используя катализаторы различного вида.

Процесс пиролиза может идти при высокой температуре и атмосферном давлении в небольшом потоке газов, либо при высоком давлении при не очень высоких температурах. Такой процесс будем называть пиролитическим газофазным осаждением (ПГО). Процесс пиролиза в плазме также широко используется для синтеза УНТ. Этот процесс ведется при пониженном давлении от 20 до 500 мбар и обычно классифицируется как один из видов химического осаждения из газовой фазы (ХГО (химическое газофазное осаждение) или

chemical vapor deposition (CVD)). При возбуждении плазменного режима с помощью сильного электрического поля (режим иногда обозначаемый как PECVD – plasma enhanced CVD), нанотрубки могут расти преимущественно в направлении поля [26]. Без плазмы нанотрубки чаще всего ориентированы хаотично, однако в определенных условиях, даже в отсутствии плазмы, плотно упакованные УНТ могут расти в вертикальном направлении, что в микроскопе выглядит как ковер или лес (см. рисунок 1.4) [24].

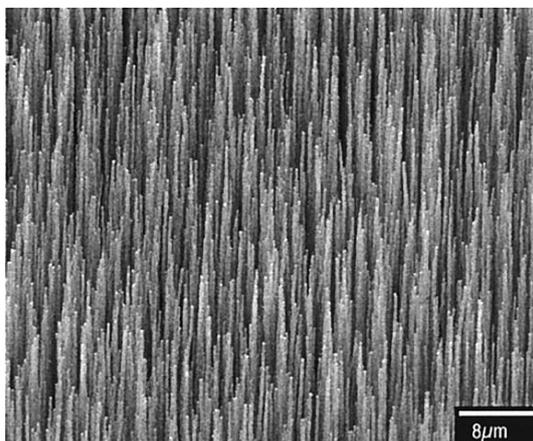


Рисунок 1.4 – «Лес» УНТ, выращенный методом CVD.

Метод ХГО (CVD), по сути, является разновидностью ПГО. Под аббревиатурой ХГО, чаще всего понимают метод, где процессы протекают при пониженном давлении, как правило, в режиме плазменного ассистирования. Впервые нанотрубки этим методом были получены в работе [27].

Установки ПГО – прежде всего, это трубчатые реакторы для осаждения УНТ из газовой фазы. Они активно используются как при наличии твердых каталитических подложек (планарных и порошково-дисперсных), так и в случае «текущего катализатора», находящегося в газовой фазе. Основные отличия таких реакторов состоят в материалах, из которых они изготовлены, и рабочих давлениях процесса, во многом обусловленных природой материала реактора. Основным материалом трубчатого реактора для осуществления ПГО УНТ из газовой фазы является кварцевое стекло. Это связано с тем, что оно обладает высокой термостойкостью (более 1000 °С), термостабильностью, достаточно высокой прочностью, химической нейтральностью и оптической прозрачностью. Последнее обстоятельство немаловажно в связи с возможностью визуального контроля процесса осаждения. Одним из неоспоримых достоинств кварцевых реакторов является возможность поддержания значительных температурных градиентов без разрушения стенок реактора, что вызвано низким значением коэффициента термического расширения кварцевого стекла.

Конструктивно кварцевые реакторы выполнены следующим образом. Схематично установка ПГО изображена на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Схема установки для получения нанотрубок методом пиролитического газозафазного осаждения.

В большом количестве методов получения углеродных нанотрубок используется предосажденный катализатор (частицы переходных металлов Ni, Co, Fe и различные комбинации). Обычно катализатор наносится в виде пленки определенной толщины, которая затем отжигается и в результате фрагментируется на островки с размерами пропорциональными начальной толщине пленки. Диаметр УНТ, синтезируемых таким способом, коррелирует с диаметром островков катализатора. Альтернативно, катализатор можно вводить непосредственно во время синтеза УНТ.

Подложка нагревается примерно до 700 °С. Для инициации роста нанотрубок в реактор вводят два типа газов: технологический газ (например, аммиак, азот, водород и т.д.) и углеродосодержащий газ (ацетилен, этилен, этанол, метан и т.д.). Нанотрубки растут на частицах катализатора путем разложения газа углеводородов с осаждением углерода.

Анализ многочисленных литературных источников показывает, что на характеристики получающихся углеродных структур наибольшее влияние оказывают следующие параметры: 1) температура синтеза и давление в реакторе, 2) состав газовой смеси, 3) продолжительность процесса, 4) размер, химический состав и структура частиц катализатора, 5) состав носителя катализатора, в случае нанесенного катализатора.

Среди продуктов каталитического разложения углеводородов встречаются несколько основных типов углеродных структур: 1) микро- и нановолокна различного строения, 2) нанотрубки с различным числом слоев и различной морфологией, 3) аморфный углерод, 4) закапсулированные графеновыми слоями частицы металлического катализатора.

Особенностью пиролитических процессов является то, что в полость УНТ при их росте могут вовлекаться только частицы активного металла (катализатора), а инертный носитель остается вне трубки. Это связано с механизмом действия катализаторов при образовании нанотрубок.

### *Исходные реагенты*

Синтез УНТ с переменным по длине или диаметру составом достигается путем изменения условий роста и прежде всего – состава исходных газов, а также скорости подачи газовой смеси.

Влияние используемых газов на структуру образующихся на поверхности металлического катализатора углеродных отложений в большинстве случаев объясняется кинетикой происходящих процессов. То же можно сказать и о влиянии газов-разбавителей: аргона, азота, водорода. Для эффективного роста УНТ важно добиться отсутствия аморфного углерода в продуктах синтеза.

Углеродные волокна и нанотрубки можно получать диспропорционированием монооксида углерода, разложением метана, бутана, этилена, пропилена, ацетилен, паров бензола, ксилола, этанола, циклогексана, нафталина, антрацена, а также некоторых других органических веществ. В качестве сырья также используют такие соединения как 2-метил-1,2-нафтил-кетон, 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триазин, смесь фенилацетилен – тиофен и даже полиэтилен.

Различные добавки позволяют варьировать свойства получаемых УНТ и ход самого процесса. Так, например, добавление  $\text{NH}_3$  к  $\text{C}_2\text{H}_2$  приводит к получению более длинных УНТ, что связано с сохранением поверхности частиц катализатора в активном состоянии за счет удаления аморфного углерода, путем образования  $\text{HCN}$ .

В [28] процесс пиролиза с использованием  $\text{C}_2\text{H}_2$  являлся сильно экзотермическим, при этом до достижения толщины слоя продукта 50 мкм образуются преимущественно ОУНТ диаметром  $\sim 1$  нм, а затем растут ОУНТ большего диаметра и ДУНТ. Ацетилен также активно используется как основной газ пиролиза для роста ориентированных нанотрубок [29].

При синтезе УНТ в качестве исходного реагента могут использоваться не только углеводороды, но и другие органические соединения, например, спирты [30, 31]. В данных процессах синтеза (низкие парциальные давления паров (0,7-1,4 кПа) и температура  $\sim 800$  °С) УНТ доля примеси аморфного углерода минимальна. Есть предположение [32], что для более высокого выхода МУНТ выгодно не подвергать восстановлению катализатор, например, при пиролизе  $\text{CH}_4$ , что может быть связано с влиянием паров  $\text{H}_2\text{O}$ , которые образуются при восстановлении оксидов.

### *Катализаторы*

Методы каталитического пиролиза газов подразделяются по способу введения катализаторов на два вида: 1) пиролиз с катализатором на подложке; 2) пиролиз с «летучим» катализатором. В соответствии с этим выделяют две группы процессов, отличающихся

условиями проведения. Катализатор может представлен в виде нанодисперсного порошка, либо нанесен на атомарно-гладкие или рельефные подложки.

Чаще всего в процессе синтеза УНТ применяются порошкообразные катализаторы, поскольку это наиболее простой и недорогой метод. Подавляющее большинство синтезов УНТ проведено на установках, состоящих из высокотемпературной печи, в центральную зону которого помещена лодочка с навеской катализатора. В реактор подают исходные углеводороды. По окончании процесса содержимое лодочки извлекают, и УНТ очищают от остатков катализатора и иных образований с помощью кислот или других реагентов. Однако использование высокодисперсных порошков металлов в качестве катализатора зачастую неэффективно, поскольку в ходе процесса происходит спекание металлических частиц. Для синтеза же УНТ малого диаметра необходимо участие в процессе металлических частиц катализатора нанометровых размеров. Также недостатком данного метода является неориентированность получаемых углеродных нанотрубок.

В процессах синтеза УНТ в качестве катализатора используют переходные металлы, наиболее эффективны среди них Fe, Ni, Co, а также их бинарные смеси (Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni). К катализаторам могут добавлять промотирующие добавки, например, соединения молибдена [33], который также проявляет каталитические свойства при пиролизе углеводородов, однако при синтезе УНТ на чистом Mo образуется много примесей: углеродные нановолокна, аморфный углерод и т.п. Однако использование Mo в качестве добавки способствует уменьшению диаметра УНТ [34]. Предполагается [34], что добавка Mo в систему Co/MgO приводит к образованию малых кластеров Co при разложении  $\text{CoMoO}_4$ , на которых происходит образование УНТ. Из исследований в этой области следует, что бинарные порошкообразные катализаторы на основе Co-Mo позволяют синтезировать одностенные УНТ из различных углеводородов, а при изменении условий выделять также двухстенные, многостенные УНТ и волокна. При пиролизе смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  наибольший выход достигается при молярном соотношении Co:Mo=1:3 [35].

Кроме Mo используются также добавки платиновых металлов – Ru, Pt, соединения вольфрама, ванадия, хрома, марганца. Катализатор Co-Ni более эффективен, чем Co-V, Co-Cr, Co-Mn [36], а Co-Mo более эффективен, чем Co-Pt [37].

В случае напыленных катализаторов диаметр УНТ можно регулировать, изменяя толщину напыленной пленки катализатора. Например, для Ni радиус образующейся частицы превышает толщину напыленной пленки в 1,5 раза. Магнетронное напыление катализатора может проводиться через специальные маски, обеспечивая тем самым синтез нанотрубок на определенных участках подложки.

Иногда для нанесения катализаторов на подложки используют не напыление, а более простые методы, например, погружение подложек в растворы и суспензии, химическое осаждение из газовой фазы, нанесение с помощью электролиза и т.д.

#### *Роль подложек в синтезе УНТ*

Процесс пиролиза с образованием каталитических частиц непосредственно в зоне реакции имеет преимущество: синтез нанотрубок можно производить гораздо дольше, чем в случае нанесенного катализатора. Недостатком такого процесса является сложность получения однородных по размерам наночастиц металла и, как следствие, сравнительно большой разброс диаметра образующихся углеродных структур. Зачастую возникает необходимость получения УНТ малого диаметра с узким разбросом по диаметрам, а для этого необходимо избежать агрегации металлических частиц в ходе пиролиза. Для этого применяют нанесенные катализаторы на различных носителях. Роль носителя при этом заключается в предотвращении спекания малых частиц катализатора; возможности приготовления катализатора с желаемым распределением частиц по размерам и по плотности осаждения; получении однородно нанесенных на подложку металлических наночастиц. Чаще используют оксидные носители:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , цеолиты, возможно применение кремния и графита.

#### *Связь диаметра УНТ и размера частиц катализатора*

В большом количестве работ по исследованию синтеза углеродных нанотрубок прослеживается связь диаметра образующихся УНТ с диаметром частиц катализатора, установлена близость этих диаметров. Показано, что на частицах Ni диаметром  $4,7 \pm 1,4$  нм растут ОУНТ диаметром  $1,45 \pm 0,50$  нм [38], а на частицах Fe диаметром  $1,7 \pm 0,6$  нм – нанотрубки диаметром  $1,3 \pm 0,4$  нм [39], а на частицах Fe диаметром 5-14 нм – УНТ диаметром 1-2 нм [40]. Тем не менее, полного согласования экспериментальных данных друг с другом нет: в одних работах отношение диаметров частиц катализатора и ОУНТ близко к 1,6 [41], в других к 1,2-1,4 [42].

На рост УНТ влияет шероховатость подложки, так как шероховатость связана с удельной поверхностью, количеством и плотностью дефектов, что сказывается в свою очередь на размерах частиц катализатора. Авторы работ [43, 44] полагают, что наиболее предпочтительны шероховатые подложки. Тем не менее, как показывают эксперименты, шероховатость подложки далеко не основной фактор при синтезе УНТ.

Для синтеза одностенных и тонких многостенных УНТ необходимо добиться, чтобы размер частиц катализатора не превышал 3-5 нм [45]. Один из способов получения частиц катализатора такого размера заключается в следующем. На плоские подложки (например,

кремний) с помощью магнетрона напыляют тонкие металлические пленки, которые затем отжигают в инертной среде, при этом пленка превращается в островки нанометровых частиц. Толщина напыляемой металлической пленки катализатора, как правило, не превышает нескольких атомных слоев. Так, при отжиге каталитической пленки толщиной 0,5-1,0 нм из Со образуются частицы размером 3-7 нм, которые могут использоваться для синтеза массива ОУНТ [46]. На одной частице катализатора могут синтезироваться сразу несколько нанотрубок (до 8), при этом чем меньше диаметр частицы катализатора, тем меньшее число нанотрубок вырастет.

Факт того, что на частицах большого диаметра (~ десятки нм) не происходит образования УНТ, объясняется тем, что в частице большого размера углерод не успевает диффундировать от участков поверхности, на которых происходит разложение углеводорода, к участкам высадки углерода.

### *Скорость процесса*

Скорость синтеза УНТ в процессе пиролиза зависит от многих факторов: 1) от реакций, протекающих как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе; 2) от скорости газового потока и формы/положения подложки в зоне синтеза; 3) размеров частиц катализатора. Изменение условий, например температуры или скорости подачи, приводит к изменению структуры УНТ (диаметра, дефектности).

На поверхности нанотрубок может происходить осаждение аморфного углерода, графитизированных частиц, полиароматических соединений и других отложений. Повышение температуры и длительности процесса приводит к усиленному росту этих отложений и, как следствие, значительное увеличение диаметра УНТ. Таким образом, длинные МУНТ, как правило, достаточно дефектны и имеют примеси на стенках. Для каждой конкретной задачи подбираются определенные оптимальные условия синтеза: температура должна быть достаточно высока для быстрого роста нанотрубок, но мала для образования других нежелательных форм. При этом, даже для одного типа металлического катализатора, но в различном представлении: нанодисперсный порошок, напыленный с помощью магнетрона на подложку, на пористых мембранах и т.п. условия проведения пиролиза отличаются.

Скорости роста УНТ в различных работах [47, 48] сильно различаются: от 0,2 до 600 мкм•мин<sup>-1</sup>. Рекордной скорости роста УНТ удалось достичь путем понижения давления в реакционной зоне. Важно отметить, что заметных различий в кинетике роста одностенных и многостенных углеродных нанотрубок авторы работ не наблюдали.

Для увеличения выхода УНТ и повышения чистоты продукта предложена [49] импульсная подача углеводородов для синтеза УНТ, чтобы снизить скорость зауглероживания

катализатора, однако это приводит к снижению скорости процесса, но может быть оправдано в некоторых случаях (например, когда нужны высококачественные УНТ относительно небольшой длины (порядка мкм)).

### *Температура процесса*

Одним из главных параметров синтеза углеродных нанотрубок, который непосредственно влияет на количественный и качественный состав продуктов пиролиза, а также на их суммарный выход, является температура пиролитического газофазного осаждения.

Существует несколько способов активирования процессов каталитического пиролиза: термический, плазменный, лазерный и с помощью горячей нити. В свою очередь термического активирования два вида: нагревание газообразных углеводородов их частичным сжиганием, что используется крайне редко, и нагревание подложки (непосредственно через стенки реактора), что осуществлять намного проще и продуктивнее.

Нагревание подложки обычно осуществляется через стенки реактора, но существуют и иные способы, например, резистивное нагревание подложки, при этом нагрев через стенки реактора не осуществляется. С целью понижения температуры синтеза используют понижение давления [50].

При низких температурах ( $<700$  °C) многостенные нанотрубки короче, более изогнуты (имеют большое количество дефектов в графеновой структуре слоев). Также при низких температурах в продуктах пиролиза присутствует большое число полиэдрических графитовых частиц. Повышение температуры способствует тому, что МУНТ становятся длиннее, прямее и с меньшим количеством дефектов в структуре.

Добавка молибдена к железному катализатору позволяет проводить реакцию разложения углеводорода при более низких температурах. При этом Mo-Fe-катализатор активен при 680 °C, а Fe-катализатор – нет.

Температура, при которой начинается рост ОУНТ, зависит от диаметра частиц катализатора: при размере Fe 10-30 нм нанотрубки образуются при 900-950 °C, а при 5 нм – уже при 780 °C [51].

По мере увеличения температуры пиролиза происходит не только увеличение скорости роста МУНТ в длину, но и увеличение их среднего диаметра.

### *Модель роста УНТ*

Рассмотрим непосредственно сам процесс роста УНТ. Ответ на этот вопрос имеет большое значение, поскольку он может в значительной мере определить методы получения нанотрубок с четко определенной структурой.

Для получения информации о синтезе углеродных нанотрубок [52] в реальном времени непосредственно внутри просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения при температуре 500 °С проводили каталитическую реакцию взаимодействия метана с частицами Ni диаметром 5-20 нм, расположенными на подложке. Установлено, что на поверхности частиц катализатора происходит разложение молекулы углеводорода, а образующаяся в результате самосборки нанотрубка буквально свисает с мелких частиц катализатора, которые в виде своеобразной головки оказываются захвачены в точке роста нанотрубки. Образующиеся при этом УНТ имеют примерно тот же диаметр, что и частицы катализатора. Интересен тот факт, что рост нанотрубок сопровождается изменением формы частиц катализатора, которые из сферических становятся вытянутыми и снова сферическими. Именно на вытянутой форме растет нанотрубка. Для роста УНТ необходимо, чтобы некоторая часть катализатора находилась в контакте с парами углеводорода; если частица катализатора оказывается внутри нанотрубки – процесс роста УНТ приостанавливается.

Каталитический рост УНТ происходит по одному из трех наблюдаемых макроскопических механизмов: корневой рост, вершинный рост и рост с разветвлением. При корневом росте частица катализатора остается на подложке, при вершинном – отрывается от подложки и удаляется от нее по мере роста УНТ и отхода вершины нанотрубки от подложки. Рост с разветвлением может проявляться как разновидность либо вершинного, либо корневого роста и характерен для МУНТ. В первом случае частица катализатора дробится с образованием древовидной структуры, во втором – с образованием структуры осьминога. Разветвленные МУНТ иногда растут из одной частицы катализатора. Корневой и вершинный рост могут протекать одновременно и приводить к образованию продуктов с различной морфологией. Во многих случаях в ходе процесса наблюдается изменение формы и размера частиц катализатора, а также их непрерывное или импульсное перемещение.

Рост ОУНТ идет по корневому механизму, когда частицы катализатора остаются на поверхности подложки или носителя. В этом случае существенный вклад в механизм процесса вносит взаимодействие частиц металла с подложкой. Механизм образования МУНТ, имеющих небольшое число слоев, скорее всего, также корневой.

Несмотря на активные исследования по механизму роста углеродных нанотрубок – многие вопросы остаются открытыми, и исследования продолжаются. В одной из работ [53] авторы исследовали кинетику роста ориентированных углеродных нанотрубок. Наблюдение за механизмом роста также происходило с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме реального времени, чтобы наблюдать зарождение и самоорганизацию УНТ в вертикально ориентированные леса. После введения источника углерода авторы наблюдали большой разброс в начале зарождения отдельных УНТ. Эксперименты, проводимые при

различных температурах и с различной плотностью частиц катализатора, показывают критическую роль плотности УНТ на динамику самоорганизации. Зарождение УНТ с низкой плотностью приводит к тому, что УНТ прикрепляются к подложке и образуют случайные сети, тогда как зарождение УНТ с более высокой плотностью приводит к самоорганизации УНТ в пучки, которые ориентированы перпендикулярно подложке. Механическое взаимодействие между растущими УНТ изменяет их траектории роста и формы, вызывая при этом значительные деформации и дефекты в стенках УНТ. Связь УНТ-УНТ имеет решающее значение не только для самоорганизации, но также напрямую влияет на качество УНТ и, вероятно, на общее свойство леса УНТ. Таким образом, важно контролировать кинетику зарождения УНТ.

### *Ориентированные УНТ*

В настоящее время возникла необходимость получения массива ориентированных нанотрубок, что продиктовано использованием таких структур как в качестве эмиттеров, так и для создания на их основе нанокomпозиционных материалов с анизотропными свойствами.

При выращивании на гладкой подложке (например, на кремниевой пластине) так называемого «леса», массива ориентированных УНТ, образуются углеродные нанотрубки одинаковой длины. Использование калиброванных частиц катализаторов позволяет получать УНТ заданного диаметра. В работе [54] были получены одностенные УНТ диаметром  $1,45 \pm 0,50$  нм, а в [55] многостенные УНТ диаметром 4-6 нм. В работе [56] путем варьирования концентрации тиофена ( $C_4H_4S$ ) при пиролизе  $CH_4$  изменяли диаметр ОУНТ в диапазоне 0,88-1,18 нм. Если для синтеза тонких многостенных УНТ используется плоская подложка с напыленным катализатором, то диаметр и плотность нанотрубок на подложке можно регулировать путем изменения интенсивности предварительной обработки пленки катализатора.

Получить ориентированные УНТ на подложке возможно несколькими методами: проведение пиролиза в электрическом поле [57], при определенном расположении подложки относительно вектора силы тяжести [58] и газового потока, при магнитном воздействии на частицы катализатора [59].

Рост ориентированных УНТ наблюдался в полях с напряженностью  $\sim 1 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$  [60]. Более совершенное ориентирование УНТ на подложке в электрическом поле требует оптимизации формы электродов и предотвращения взаимодействия нанотрубок за счет действия Вандерваальсовых сил. Возможно получение изогнутых и зигзагообразных нанотрубок за счет периодического изменения положения электродов и направления постоянного электрического поля. После изменения положения электродов для продолжения

синтеза УНТ необходимо дополнительная обработка образца, чтобы стравить углеродный слой, пассивирующий частицы катализатора.

Возможно получение массивов ориентированных УНТ не только на плоских подложках, но и в цилиндрических порах в матрицах из пористого кремния,  $Al_2O_3$  [61]. Варьируя параметры и время обработки подложки, можно изменять как диаметр образующихся УНТ, так и расстояние между ними.

#### 1.4. Методы получения композитов с углеродными нанотрубками

Среди имеющих прикладное значение композитных систем и полученных на их основе материалов все больший интерес проявляется к разработке и созданию полидисперсных сред на основе наноструктур. Причиной интереса является комплекс аномальных для макросистем свойств наноструктур и наноматериалов. К таким свойствам можно отнести аномально высокую механическую прочность, сверхвысокий модуль упругости, превышающие известные для металлов значения тепло- и электропроводности, радиационную стойкость и т.д. Чрезвычайно заманчивой явилась перспектива имплантации всего перечисленного многообразия свойств в макрообъект, но для этого необходимо создать технологию вращивания в него наночастиц, которые не должны отторгаться материалом матрицы-акцептора, а напротив, вживаться в него, коренным образом улучшая свойства. Полученный таким образом нанокомпозит должен оптимально сочетать свойства объединенных в нем составляющих матрицы и наполнителя. В настоящее время наибольший интерес представляет синтез полимерных нанокомпозитов.

Исторически первыми полимерными композиционными материалами были стекло- и углеволокнистые реактопласты на основе эпоксидно-диановых смол: они успешно сочетают низкий удельный вес, антикоррозионные, электро- и теплоизоляционные, а также высокие механические свойства при достаточно низкой стоимости. Спектр материалов, синтезированных по сходной технологии, растет год от года, изменяясь как по составу полимерной матрицы, так и по структуре, составу и свойствам наполнителя.

Однако, несмотря на обширные знания об исходных компонентах (прекурсорах - предшественниках), реальный результат чаще всего оказывается существенно ниже ожидаемого. Проблема состоит в том, чтобы правильно получить прекурсор и правильно его переработать в нанокомпозит, готовый к употреблению.

При синтезе нанокомпозита должно соблюдаться следующее определение: в гетерогенной полимерной системе должно быть, по крайней мере, две составляющие, различающиеся химическим составом или агрегатным/фазовым состоянием, способные

формировать образования с размерами в нанометровом диапазоне [ 62 ]. Указанному определению в полной мере отвечают системы, у которых в качестве наполнителя выступают углеродные нанотрубки, а сплошной средой является полимер. При разработке нанокompозита на основе полимера подразумевается, что от своих компонентов к продукту перейдут их лучшие свойства: от полимеров – гибкость, высокая эластичность, развитые способы переработки, от наночастиц – твердость, прочность, развитая удельная поверхность и т.д. Ожидается, что в результате будут получены развитые межфазные поверхности, специфическое взаимодействие между компонентами, модификация механических, теплофизических, барьерных и иных свойств полимера. Замечательные физические свойства нанотрубок должны быть реализованы в нанокompозитных соединениях для придания им соответствующих свойств. Сегодня этот потенциал еще полностью не реализован, хотя в этом направлении проводится много исследований. Одной из значительных проблем является получение равномерного распределения нанотрубок по полимерной матрице – диспергирование. Нанотрубки имеют диаметральные размеры порядка размеров атомов с соответствующими силами Ван-дер-Ваальса между нанотрубками, что приводит к их стремлению образовывать конгломераты. К сожалению, конгломераты нанотрубок имеют плохое взаимодействие с матрицей, что приводит к ухудшению механических и электрических свойств нанокompозитов по сравнению с равномерно распределенными УНТ, поэтому равномерное распределение нанотрубок по полимерной матрице становится критическим условием для улучшения функциональных свойств нанокompозита при минимальном наличии самих нанотрубок.

Вторая важная проблема, стоящая перед исследователями, понять каким образом нанотрубки влияют на физические свойства полимера, так как сами по себе они имеют резко отличающиеся физические характеристики. Механизм взаимодействия является особенно важным в тот момент, когда мы пытаемся улучшить физические свойства нашего композита, вплоть до величин соответствующих УНТ. Как известно, уникальные свойства нанотрубок не полностью проявляются в нанокompозите. Понимание процесса взаимодействия нанотрубок с полимерной матрицей в данном случае является ключевым моментом решения данной проблемы. Так же очень часто становится важным рассмотреть расположение нанотрубок в композите. Будучи расположенными вдоль одного направления, они существенно изменяют физические характеристики композита вдоль различных направлений, нежели если они расположены хаотично.

Третья значительная проблема, стоящая перед исследователями, заключается в создании сильной физической или химической связи нанотрубок с полимерной матрицей. Эти связи могут эффективно передавать воздействие с матрицы на нанотрубки, что очень важно для механических свойств. Ковалентная связь облегчает обмен фононами между нанотрубками и

полимерной матрицей, что является ключевым фактором для улучшения теплопроводности нанокompозитов. По этой причине применяются различные поверхностно-активные вещества и процедуры по функционализации для изменения поверхности нанотрубки и для придания большего химического взаимодействия с полимерной матрицей.

Химическое растворение и механическое перемешивание в расплаве – два наиболее распространенных метода получения нанокompозитов. Химическое растворение включает в себя приготовление суспензии из нанотрубок в полимерном растворителе, а затем выпаривание растворителя для образования композита. При этом возникает возможность образования глобул нанотрубок при выпаривании. Можно попытаться решить эту проблему уменьшением времени испарения с использованием вращающейся подложки или горячей подложки, так что растворитель испаряется в секунды.

При механическом перемешивании, в отличие от химического растворения, где распределение нанотрубок в полимерной матрице в основном происходит за счет испарения, используются большие температуры и большие поперечные силы для разрушения глобул из нанотрубок. Некоторые исследователи комбинируют эти методы, что приводит к наилучшему распределению УНТ.

В методе коагуляции формируют суспензию из полимера и нанотрубок, в которой нанотрубки хорошо распределены ультразвуковым диспергированием. Суспензию затем заливают в вещество, не растворяющее полимер, который выпадает в осадок, захватывая нанотрубки. Этот процесс довольно быстр, так что нанотрубки не успевают образовывать глобулы.

Также используется полимеризационный метод для создания нанокompозитов, исходя из нанотрубок и мономеров. Обычно полимеризационный метод включает эпоксидную смолу, в которой мономер и упрочняющий агент комбинируют с нанотрубками до полимеризации. Эпоксидная смола наиболее часто используемый термореактивный полимер.

В композитах с матрицей любого химического состава – полимерной или неорганической (металлы, керамика) – углеродные нанотрубки (УНТ) могут служить идеальными упрочняющими наполнителями. Многие показатели УНТ-наполненных композитов способны достичь рекордных значений. При этом немаловажное значение имеет низкий удельный вес УНТ-материалов, что позволяет создавать легкие и сверхлегкие композиты. Таким образом, удельный вес композита является одним из важных параметров, определяющих выбор композита в качестве конструктивных материалов и являющихся параметром постоянного контроля при разработке новых композитов.

Из-за малого размера нанотрубки могут быть интегрированы в сложные системы композитов без нарушения структурной целостности и механической прочности. Нанотрубки

способны выступать в качестве нанометровых теплоотводов, улучшая термическую стабильность и способность тепловыделения композита.

Важными проблемами при создании наполненных композитов являются однородное распределение и ориентирование наполнителя.

Если использовать композиты на основе термопластичных полимеров, то можно добиться параллельной укладки УНТ путем механического растягивания нагретого композита с последующим охлаждением его под нагрузкой [63]. Упорядочение наблюдалось лишь в случае многостенных нанотрубок.

С помощью оптимизации способов получения УНТ стало доступным получать образцы нанотрубок макроскопической длины, что позволяет создавать нанокompозиты с нанотрубками, которые проходят непрерывно через всю матрицу полимера. В нанокompозитах с упорядоченно ориентированными УНТ всегда имеется связь нанотрубок с матрицей полимер – УНТ, что позволяет добиться крайне высокого модуля упругости и прочности материала.

Ключевыми задачами являются: 1) способы подготовки (модификации) наночастиц, 2) совмещение полимерных матриц с наночастицами, 3) степень дисперсности частиц в полимерных матрицах, 4) реология, морфология и структура системы при течении (что происходит при переработке), 5) механические свойства нанокompозитов (конструкционные материалы), 6) функциональные свойства материалов на основе полимеров (медицина, электроника, биология и т.д.).

### *Синтез ПНК с ВО-УНТ*

Композитные материалы на основе полимеров и углеродных нанотрубок (УНТ), которые включают в себя уникальные свойства обеих компонент, как показывают многочисленные исследования, демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с исходным материалом и имеют потенциальное применение во многих областях [64, 65, 66, 67]. Тем не менее, склонность УНТ к агрегации в полимерной матрице всегда была большой проблемой в изготовлении композитов. Доказано, что использование ориентированных массивов УНТ вместо случайно ориентированных УНТ заметно улучшает дисперсию нанотрубок в полимерной матрице [68, 69, 70]. В результате такие нанокompозиты с ориентированными УНТ имеют анизотропные свойства, что открывает им широкую область применения в различных областях (гибкие автоэмиссионные устройства, микроэлектромеханические устройства, химические газовые сенсоры и т.д. [71, 72, 73, 74]).

Композиты с массивом УНТ (вертикально ориентированными УНТ) изготавливаются, как правило, путем погружения чистого массива УНТ в раствор полимера с последующим испарением растворителя [75]. При использовании такого подхода может быть использован

широкий спектр полимеров. При этом нанотрубки остаются высоко ориентированными в полимерной матрице. Кроме того, можно синтезировать композиты с массивом УНТ следующим способом: погрузить массив УНТ в раствор мономеров с их последующей полимеризацией [76]. В работе [77] используется следующий метод: массив УНТ нагревают, тем самым увеличивая его пористость, а затем эти поры заполняют полимером.

В работе [78] авторы в качестве исходной полимерной матрицы для синтеза композитов с ориентированными УНТ использовали поли(н-изопропиловый акриловый амид)гидрогель. Массивы УНТ были получены методом химического осаждения из паров ацетилена с помощью Fe в качестве катализатора. Толщина полученных массивов УНТ составляла около 120 мкм. Поскольку отдельные нанотрубки в исходном массиве находятся довольно далеко друг от друга, то агрегации УНТ при изготовлении композита удалось избежать. Принимая во внимание сильные гидрофобные свойства массивов УНТ, была использована ультразвуковая обработка, призванная способствовать проникновению гидрофильных мономеров. Сопротивление экспериментальных образцов при комнатной температуре составило  $(40 \pm 5)$  Ом для чистого массива ориентированных УНТ,  $(200 \pm 10)$  Ом для композита на основе гидрогеля с ориентированными УНТ и 10 кОм для композита с неориентированными УНТ.

#### *Синтез ПНК с ГО-УНТ*

В работе [79] для изготовления нанокомпозитов использовали 3 вида УНТ – массивы, пленки и волокна. Объемная плотность пленки УНТ составляла  $1,5 \text{ мкг/см}^3$ .

Было установлено, что с увеличением времени синтеза массива УНТ резко снижается способность массива УНТ сворачиваться в пряжу, а массивы, которые синтезируются более 30 минут, не имеют такого свойства. Это объясняется тем, что с увеличением времени роста в верхней части массива растет толщина неупорядоченного слоя (без УНТ). Эта углеродная пленка из аморфного углерода оказывается серьезным препятствием для прядомости массива. Для того чтобы массивы подвергались прядению, необходимо, чтобы нанотрубки, составляющие массив, не содержали примесей, тогда между нанотрубками будет сильное взаимодействие Ван-дер-Ваальса [80].

Ориентирование нанотрубок в нанокомпозитной пленке может быть реализовано механическим способом, а также с помощью магнитного или электрического поля [81, 82, 83]. Ориентирование УНТ в композите при наличии электрического поля связано с их поляризацией. Тем не менее, синтез композитов с ориентированием УНТ такими способами гораздо менее практичен, чем использование уже ориентированных массивов УНТ. Ориентирование УНТ может быть оценено с помощью микроскопов, рентгеновской дифракции и поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ориентированные композиционные волокна могут быть синтезированы путем физической или химической связи полимерных цепей и УНТ. Для улучшения однородности композита к УНТ сначала добавляют мономеры, их размеры гораздо меньше, и они проникают даже в малые пустоты (в которые полимерная цепь не может проникнуть), а уже затем осуществляют полимеризацию. Таким образом был, например, создан композит на основе полидиацетилена (ПДА) с включением волокон из нанотрубок [ 84 ]. В этой работе нанотрубчатые волокна диаметром 4–20 мкм были получены методом химического осаждения из пара (CVD); сами же нанотрубки по данным ПЭМ являются многостенными с диаметром ~10 нм. Композиты УНТ/ПДА были получены непосредственным нанесением на УНТ прекурсоров ПДА с их последующей фотохимической полимеризацией УФ-излучением.

### 1.5. Электропроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением

Многие исследования направлены на изучение электрической проводимости нанокompозитов, состоящих из углеродных нанотрубок и полимерной матрицы. Например, скопление заряда может привести к взрывам на газовых линиях, поэтому туда обычно добавляют сажу для диссипации заряда. Полимерные нанокompозиты с УНТ также диссипируют заряд и имеют дополнительное преимущество, заключающееся в улучшенном защитном свойстве против утечки топлива. В работе [ 85 ] обнаружено резкое улучшение электропроводности в результате добавки весьма малой доли УНТ в различные полимеры при сохранении остальных физических характеристик. Нанокompозит представлял собой нековалентно функционализированную однородно диспергированную среду растворимых ОУНТ и коммерческих полимеров. Отмечен весьма низкий порог перколяции (0,05 – 0,1 мас% ОУНТ).

Согласно теории просачивания электропроводность должна следовать в степенной зависимости от пороговой концентрации  $\sim(v-v_c)^\beta$ , где  $v$  –объемная доля проводящего компонента, а  $\beta$  – показатель экспоненты. Можно считать, что объемная доля для нанотрубок сравнима с массовой долей, поскольку плотности полимера и нанотрубок близки. Данный характер поведения объясняется туннельным механизмом проводимости, проявляющимся в прыжках электрона между двумя близко расположенными нанотрубками, когда расстояние между ними мало. При концентрации большей, чем порог просачивания путь для электрона формируется через весь нанокompозит, потому что расстояние между проводящими элементами (нанотрубками или глобулами из них) мало и достаточно для электронных прыжков.

Проводящие композиционные материалы с добавлением УНТ представляют собой особую ценность, поскольку они сочетают в себе лучшие механические качества полимерных материалов с хорошей электропроводностью, присущей углеродным нанотрубкам. В этой связи представляет интерес работа [86], в которой было предпринято систематическое изучение электрических и оптических свойств тонких пленок (толщиной от 120 до 180 нм) композитов, состоящих из проводящих полимеров полипироло (ПП) или полианилина (ПА) с добавлением одностенных УНТ. Пленки обладали прозрачностью от 70 до 95%. Тонкая сетка одностенных УНТ, обладающая достаточно высокой электропроводностью, наносилась на прозрачную подложку, после чего на нее электрохимическим способом осаждался слой проводящего полимера. Наноконпозитные пленки на основе полипироло и полианилина с УНТ, изготовленные таким образом [87], очень тонкие (150 нм), прозрачные (до 90%) и проводящие: для УНТ-ПА 40-60 См/см, УНТ-ПП 7-60 См/см.

Для систематизации экспериментальных данных и понимания сути процесса разрабатываются теоретические модели. Так, в работе [88] была разработана 3D-модель прохождения электрического тока для исследования влияния упорядоченности углеродных нанотрубок (УНТ) на электрическую проводимость наноконпозитов. В модели считается как внутреннее сопротивление нанотрубок, так и контактное сопротивление между ними, развивается метод сети резисторов. Этот метод приводит к уменьшению размерного эффекта, характерного для трехмерного моделирования с помощью метода Монте-Карло. Модель предсказывает, что пиковое значение проводимости достигается скорее с частично выровненными УНТ, чем с идеально выровненными. Эта модель хорошо работает как для многостенных, так и для одностенных УНТ. Численные результаты показывают количественное соответствие с имеющимися экспериментальными наблюдениями.

Диспергирование углеродных нанотрубок в полимерных изоляционных матрицах может привести к значительному улучшению электрической проводимости материала [89, 90, 91, 92, 93]. Эти наноконпозиты могут использоваться в различных приложениях, но для некоторых приложений может быть необходима преимущественная электропроводность в определенном направлении. Таким образом, ряд методов, включая механическое, магнитное и выравнивание с помощью электрического поля, используются для выравнивания индивидуальных УНТ в тонких пленках и в объемных матрицах [94, 95, 96]. Экспериментальные и теоретические работы показывают, что электрические свойства этих композитов сильно зависят от ориентации нанотрубок в матрице [97, 98, 99]. Например, в работе [95] экспериментально показали, что электрическая проводимость параллельно выровненным УНТ носит немонотонный характер в зависимости от степени выравнивания УНТ и достигает максимума при определенной ориентации. В попытке качественно определить влияние ориентированности УНТ на

электропроводность нанокompозитов были разработаны двумерные (2D) [95], псевдо-трехмерные (3D) (несколько 2D слоев) [98] и 3D-модели [99]. Тем не менее, ни одна из этих попыток не дает количественного сравнения моделирования и экспериментальных данных. Большинство моделей игнорируют внутреннее сопротивление УНТ, а также считают, что все контактные сопротивления являются одинаковыми [98, 99]. Кроме того, было показано, что некоторые моделирования [95] зависят от конечного размера выбранного объема.

В работе [88] была создана 3D сетевая модель случайного протекания тока для исследования электрических свойств нанокompозитов с ориентированными УНТ. В этой модели были учтены как внутренние сопротивления УНТ, так и контактные сопротивления между УНТ. С помощью этого метода на основе моделирования Монте-Карло авторы смогли проанализировать электропроводность нанокompозитов, содержащих УНТ. Есть два вида сопротивления в таких системах УНТ: внутренние сопротивления нанотрубок и контактное сопротивление между взаимодействующими нанотрубками. Контактное сопротивление многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) гораздо меньше, чем у одностенных (ОУНТ), потому что общее количество проводящих каналов у первых, гораздо больше, чем у вторых. Численные прогнозы модели хорошо согласуются с экспериментальными данными. Модель предсказывает, что критический порог протекания составляет около 1% по объему фракции (УНТ). В отличие от работ [100] по протеканию тока по решетке в данном исследовании разработан континуум перколяционной модели сети УНТ на основе туннельных эффектов [101]. Порог протекания в этой модели не может быть точно определен критической объемной фракцией, при которой происходит соединение путей, как в модели протекания по решетке. Типичное контактное сопротивление для МУНТ составляет примерно  $10^3$ - $10^4$  Ом, а внутреннее сопротивление нанотрубок  $10^5$ - $10^6$  Ом, из чего следует, что туннельные эффекты не являются значимыми. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными и моделью сети резисторов Ху и др. [102], которая основана только на внутренних сопротивлениях.

В работе [88] было также исследовано влияние ориентированности УНТ на электропроводность нанокompозитов. Авторы пришли к следующим выводам: электропроводность изменяется с ориентированием УНТ и имеет максимум для каждой фиксированной объемной доли УНТ. Это пиковое значение значительно больше, чем у идеально ориентированных УНТ, а также больше, чем у УНТ, ориентированных случайным образом. Это может быть объяснено тем фактом, что, когда УНТ идеально выровнены или почти выровнены ( $\theta_{\max}=0$  или маленький  $\theta_{\max}$ ), они почти параллельны друг другу, и вероятность формирования из них соединительные путей довольно мала. С увеличением  $\theta_{\max}$  от нуля все больше УНТ задействовано в соединительной сети, по которой течет ток, что

приводит к резкому скачку в проводимости. Однако, при дальнейшем увеличении изотропного (случайного) распределения УНТ (увеличение угла  $\theta_{\max}$ ) возникает все больше узлов контакта и больше соединительных путей, электрический ток начинает протекать и вдоль других осей ориентирования. Это означает, что электрическая проводимость может достичь максимума вдоль желаемой оси, если УНТ распределены в матрице с оптимальной ориентацией  $\theta_{\max}^{opt}$ . Оптимальный угол ориентации  $\theta_{\max}^{opt}$  уменьшается с увеличением объема фракции. Эти функции находятся в качественном согласии с экспериментальными результатами Ду и др. [95].

Следует отметить, что электрические свойства индивидуальных УНТ зависят от их диаметра и хиральности [103]. В полимерной матрице, содержащей распределенные в ней нанотрубки, внутренняя проводимость УНТ также влияет на рассеяние электронов от молекулярных цепей полимера. Молекулярные цепи зависят от типа полимера и способа его изготовления [91]. Исследования показывают, что ориентирование УНТ оказывает влияние на электропроводность объемных нанокомпозитов как с ОУНТ, так и с МУНТ; в результате проводимость имеет максимум в зависимости от ориентации УНТ. Это может быть объяснено следующим образом: 1) Ориентированные или почти ориентированные УНТ имеют меньшую вероятность формирования соединительных путей. В этой ситуации увеличение объемной доли УНТ приводит к увеличению вероятности протекания тока. 2) Увеличение изотропного равномерного распределения УНТ по полимерной матрице или уменьшение степени ориентирования УНТ приводит к увеличению длины соединительных путей. Эти два механизма приводят к существованию максимальной проводимости в зависимости от степени ориентации УНТ.

Химическая функционализация УНТ необходима для повышения качества дисперсии нанотрубок и для укрепления межфазной прочности между УНТ и молекулярными цепями полимера. Однако результаты исследований показывают [104], что химическая функционализация нанотрубок значительно уменьшает электрическую проводимость эпоксидных нанокомпозитов из-за дисбаланса эффекта поляризации и физических структурных дефектов, возникающих из-за окислительных процессов при функционализации. Таким образом, УНТ без химической функционализации являются наиболее подходящими для создания электропроводящих композитов.

## **1.6. Теплопроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением**

Для аморфных полимеров длина свободного пробега фононов является чрезвычайно малой константой (~ несколько ангстрем) в связи с рассеянием фононов на многочисленных дефектах, что приводит к очень низкой теплопроводности полимеров [105]. Теплопроводности

некоторых полимеров приведены в статьях [106, 107]. В связи с тем, что большинство полимеров обладают низкой теплопроводностью, для приложений, требующих повышенной теплопроводности, в полимеры добавляют специальные наполнители. Например, это требуется при использовании композиционных материалов в качестве охладителей в электронных системах (необходимая теплопроводность от 1 до 30 Вт/м•К [108]). Теплопроводность полимеров повышается за счет теплопроводящих наполнителей, таких как – графит (теплопроводность 100 – 400 Вт/м•К при 25 °С (в плоскости)), углеродная сажа (6 – 174 Вт/м•К), углеродные волокна, керамические или металлические частицы (например, серебро 450 Вт/м•К) [109, 110, 111]. Стоит отметить, что наблюдается значительный разброс среди данных по теплопроводности наполнителей. Это зависит от нескольких факторов, включая чистоту наполнителя, кристалличность, размер частиц и метод измерения. Важно также отметить, что некоторые материалы, как правило, волокна и слоистые наполнители, демонстрируют высокую анизотропию теплопроводности: зачастую проводимость вдоль главной оси (или на плоскости) значительно более высокая по сравнению с перпендикулярным направлением.

Высокий процент содержания наполнителя (> 30 об. %), как правило, необходим для достижения соответствующего уровня теплопроводности полимерных композитов, однако большое количество наполнителя сильно меняет механические свойства полимера и плотность материала. По этой причине получение композитов с теплопроводностью выше, чем 4 Вт/м•К вызывает большие сложности в настоящее время. Углеродные наполнители оказались лучшими перспективными наполнителями с высокой теплопроводностью и малым весом. Графит, углеродное волокно и сажа являются хорошо известными традиционными углеродными наполнителями.

Необычно высокую теплопроводность имеют углеродные нанотрубки (УНТ), которые являются лучшим перспективным материалом в качестве наполнителя для теплопроводящих композитов. Все нанотрубки обладают очень хорошей теплопроводностью вдоль оси трубки, проявляются свойства известные как «баллистическая проводимость», т.е. беспрепятственная проводимость или сверхпроводимость. Вместе с тем, поперек оси трубки являются хорошими теплоизоляторами. Температурная стабильность углеродных нанотрубок также высока, по оценкам, до 2800 °С в вакууме и около 750 °С на воздухе [112]. Прошло более 15 лет с момента первых оценок теплопроводности углеродных нанотрубок. Теоретические расчеты предсказывают чрезвычайно высокую теплопроводность изолированной одностенной нанотрубки. Моделирование методом молекулярной динамики прогнозирует максимальное значение теплопроводности УНТ до 37500 Вт/(м•К) при температуре  $T \approx 100$  К и уменьшение до 6600 Вт/(м•К) при комнатной температуре для изолированных (10,10) одностенных

нанотрубок [113]. Однако некоторые более поздние моделирования показали, что полученные значения зависят от размера (длины) ОУНТ, граничных условий, концентрации и типов дефектов и других условий в расчетах, что приводит к большому разбросу теплопроводности от 30 до 6600 Вт/(м•К) [114, 115, 116, 117, 118, 119, 120]. Измеренная теплопроводность также широко варьируется от 2,3 до 8000 Вт/(м•К) в зависимости от метода измерений для ОУНТ [121, 122, 123, 124] и для МУНТ [125, 126, 127]. Высокая теплопроводность обнаружена и в экспериментах на изолированных многостенных нанотрубках – около 3000 Вт/(м•К) [128]. В работе [129] было показано, что МУНТ в составе композита дают больший эффект в увеличении теплопроводности, чем ОУНТ, хотя теоретически теплопроводность одностенных нанотрубок выше. МУНТ имеют внутренние оболочки, которые эффективно проводят фононы, несмотря на большие внешние оболочки, взаимодействующие с полимерной матрицей. Однако затухание фононных мод во внешних оболочках нанотрубки может стать возможной причиной уменьшения теплопроводности.

Теплопроводность пленки ВО УНТ, зажатой между двумя стеклянными пластинами, напрямую измерялась в работе [130]. Величина осевой теплопроводности  $k_z$  оценивалась примерно в 8,3 Вт/(м•К). Принимая во внимание наличие пористости в пленке, считалось, что значение  $k_z$  выше для отдельной УНТ.

Для композитов из нанотрубок и полимера свойственна повышенная тепловая проводимость, следующая из исключительно высокой тепловой проводимости самих нанотрубок. В работе [131] было проведено исследование теплопроводящих свойств нанокompозитов на основе эпоксидной смолы с ОУНТ и УВ. Добавление 1 масс. % нефункционализированных ОУНТ привело к увеличению теплопроводности на 70 % при 40 К и на 125 % при комнатной температуре. Влияние таких же добавок углеродных волокон, имеющих гораздо больший диаметр (~200 нм) и длину (от мкм до 10 мм), примерно в три раза слабее – увеличение теплопроводности на 45 %. Эти результаты показывают, что термические свойства нанокompозитов на основе эпоксидной смолы с включением ОУНТ значительно улучшились по сравнению с эпоксидной смолой и без химической функционализации УНТ.

В работе [132] сообщается о 300 % увеличении теплопроводности при концентрации 3 % по массе ОУНТ в эпоксидной смоле при комнатной температуре. Столь высокие показатели были получены за счет выстроенности ОУНТ под воздействием внешнего магнитного поля при синтезе УНТ – НК. Полученное увеличение теплопроводности меньше, чем ожидалось для совершенного обмена фононами между нанотрубками в полимере. Для более правильного понимания проводимости в композите следовало бы воспользоваться моделью, в которой учитывается термосопротивление между нанотрубками. Исследования теплопроводности при комнатной температуре были проведены в работе [133] и найдено её значение около 30 Вт/м•К.

В отсутствие термосопротивления между нанотрубками, это значение должно быть чуть меньше, чем  $10^3$  Вт/м•К.

На теплопроводность нанотрубок и соответственно композитов с включением УНТ оказывают влияние атомная структура, диаметр, морфология, дефекты и степень чистоты УНТ [134, 135].

Большое влияние на теплопроводность композита также оказывает диспергация УНТ по полимерной матрице [136]. В работе [137] исследователи пришли к выводу, что добавление в эпоксидную смолу МУНТ в количестве от 0,1 до 1,0 % приводит к увеличению теплопроводности материала на 40 % по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Дальнейшее увеличение концентрации нанотрубок приводит к уменьшению теплопроводности. Такое поведение может быть результатом ухудшения дисперсии нанотрубок при высоких концентрациях. Максимальное увеличение теплопроводности эпоксидного нанокompозита во всем температурном диапазоне наблюдается при 0,1 % МУНТ.

Влияние функционализации нанотрубок на теплопроводность можно рассмотреть на примере работы [138], в которой исходным полимером служила фенольная смола. Результаты показывают, что при добавлении до 10 % масс. МУНТ теплопроводность материала увеличивается от 0,612 до 1,473 Вт/(м•К), в то же время электропроводность сильно увеличивается от 0 до 135,52 мСм. В целях улучшения диспергации нанотрубок по матрице полимера использовались два вида модифицированных УНТ: карбоксильные МУНТ (к-МУНТ) и МУНТ с ПАВ (лаурилсульфат натрия) (ПАВ-МУНТ). Просвечивающая электронная микроскопия показала, что к-МУНТ становятся значительно короче и концы к-МУНТ становятся открытыми, а длина ПАВ-МУНТ практически не изменяется и концы ПАВ-МУНТ по-прежнему закрыты частицами катализатора. Измерения с помощью спектрофотометра в ультрафиолетовом и видимом диапазонах указывают на то, что дисперсия к-МУНТ гораздо выше, чем ПАВ-МУНТ и немодифицированных МУНТ. Дисперсия ПАВ-МУНТ в фенольной смоле лучше, чем у немодифицированных МУНТ, кроме того, электропроводность и теплопроводность таких композитов значительно выше. Однако теплопроводность у композитов с к-МУНТ ниже, что может быть объяснено уменьшением длины УНТ и структурными дефектами после кислотного травления. Улучшенная дисперсия к-МУНТ могла бы привести к увеличению теплопроводности, однако этот эффект уменьшается из-за укорачивания нанотрубок при окислении, тем самым эффекта не наблюдается. Таким образом, в отличие от электропроводности, сильного влияния нанотрубок на теплопроводность не наблюдается.

Выравнивание УНТ может дать большой вклад в увеличение теплопроводности композита. УНТ могут обеспечить прямой контактный путь через всю толщину композита и,

следовательно, высокую величину теплопроводности. Также большой интерес представляет создание нанокompозитов с анизотропными тепловыми свойствами, используя ориентированные нанотрубки. Как показывают экспериментальные данные [ 139 ], теплопроводность композитов зависит от ориентации УНТ в полимерной матрице. Теплопроводность композитов с ориентированными УНТ гораздо выше, чем у композитов с неориентированными, диспергированными по всей матрице УНТ. Теплопроводность вдоль направления выравнивания УНТ по меньшей мере в 6 раз больше, чем теплопроводность полимерной матрицы и в 2–4 раза больше, чем поперек ориентации УНТ [140].

В работе [ 141 ] авторы исследовали теплопроводность нанокompозитных пленок с различной концентрацией ориентированных многостенных нанотрубок. Исследования показывают, что 1 % (по объему) углеродных нанотрубок улучшает теплопроводность исходного материала более чем в два раза.

Теплопроводность в осевом направлении в нанокompозитах с ориентированными УНТ, согласно простой модели проводимости, изменяется линейно с возрастанием объемной доли УНТ (с увеличением плотности массива МУНТ). Тем не менее, осевая теплопроводность композитов не следует точно линейному тренду, вместо этого теплопроводность с увеличением объемной доли УНТ (больше 10 %) резко возрастает, предполагая, что плотность нанотрубок в массиве не единственный фактор, влияющий на теплопроводность. Нелинейная зависимость осевой теплопроводности для композитов с ориентированными массивами нанотрубок схожа с нелинейной зависимостью теплопроводности для композитов с неориентированными УНТ, за исключением того, что порядок изменения теплопроводности в первом случае гораздо выше. Теплопроводность в поперечном направлении остается близка к первоначальной теплопроводности полимера, она лишь немного увеличивается при увеличении доли объемной фракции УНТ свыше 10 %. Самое большое значение измеренной поперечной теплопроводности составляет 2,41 Вт/(м•К) при 14,8 % об. УНТ. Для обоих видов теплопроводности – осевой и продольной – наблюдается существенный разброс экспериментальных данных при объемной доле УНТ свыше 10 %. Это говорит о том, что небольшие различия в качестве образца существенно влияют на его теплопроводность. У образцов нанокompозитов с ориентированными УНТ, как и ожидалось, наблюдается существенная анизотропия теплопроводности ( $k_{\text{продольная}}/k_{\text{поперечная}} \approx 2-5$ ). Осевая теплопроводность растет быстрее с увеличением объемной доли УНТ, чем поперечная, в результате чего наблюдается высокая степень анизотропии при больших объемах фракций УНТ. Также авторы сообщают, что наблюдаемая анизотропия теплопроводности хорошо коррелирует со степенью ориентированности УНТ. Сильно нелинейные изменения осевой теплопроводности с изменением объемной долей УНТ связывают с сопротивлением на границе

УНТ – полимер, несовершенством используемых УНТ и с изменением фонной проводимости нанотрубок в связи с взаимодействием с полимерной матрицей (например, увеличение рассеяния, затухание фонных мод и т.д.).

Измеренная теплопроводность массива УНТ значительно ниже литературных данных [например, 142]. Низкая теплопроводность незаполненных массивов УНТ определяется качеством нанотрубок, полученных пиролитическим газофазным осаждением, а также проблемой создания хорошего теплового контакта между всеми нанотрубками. Таким образом, теплопроводность массивов УНТ, заполненных эпоксидной смолой (для RTM6  $k=0,26$  Вт/(м•К)), не будет такой высокой, как предсказывают теоретические расчеты и модели, так как теплопроводность исходных массивов УНТ довольно низкая. Эффективная теплопроводность композитов, содержащих УНТ, зависит от многих факторов, в том числе от индивидуальной проводимости УНТ, от плотности УНТ, морфологии УНТ и от контактного сопротивления. В частности, дефекты в индивидуальных нанотрубках, таких, как – дефекты кристаллической решетки, примеси, аморфный углерод, приводят к уменьшению теплопроводности нанотрубок, и соответственно, к уменьшению теплопроводности композита на их основе.

Теплопроводность нанокompозитов на основе полимеров с добавлением УНТ получается относительно низкой по сравнению с ожидаемыми результатами от высокой внутренней теплопроводности УНТ (рисунок 1.6). Поскольку у атомов, формирующих углеродные нанотрубки, частота колебаний намного выше, чем у атомов окружающего материала, это приводит к большому термическому сопротивлению на границе между нанотрубками и другими компонентами материала, по этой причине теплопроводность полимеров с нанотрубками в качестве наполнителя оказывается намного ниже ожидаемых прогнозов.

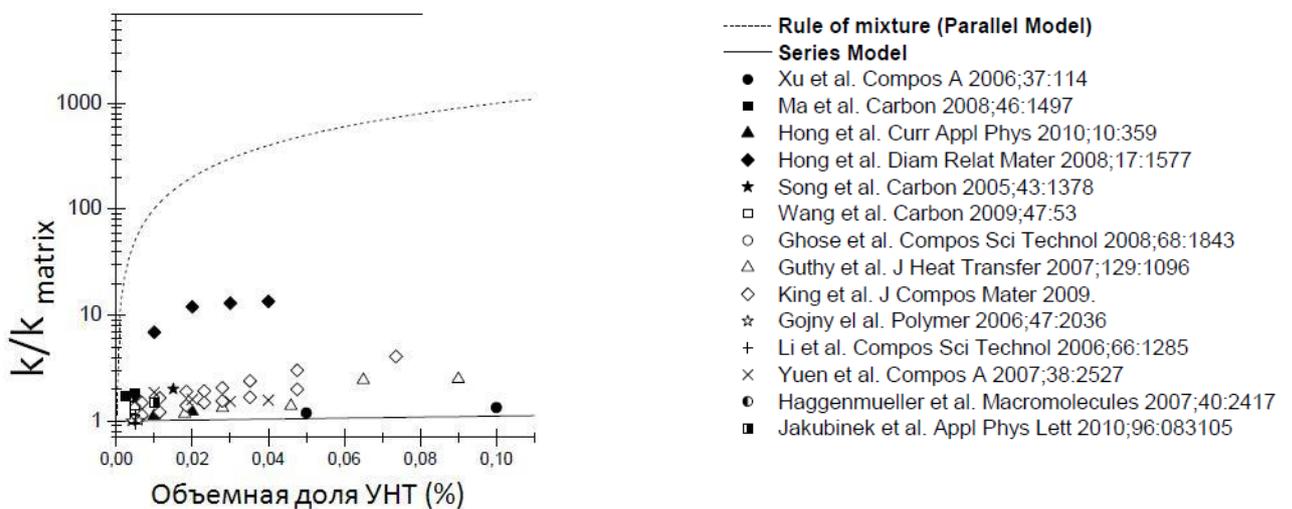


Рисунок 1.6 – Литературные данные по улучшению коэффициента теплопроводности

по сравнению с первоначальной матрицей в зависимости от объемной доли УНТ в композите (по оси ординат логарифмическая шкала).

В работе [ 143 ] были предприняты модельные расчеты теплопроводности нанокompозитов на основе полистирола с добавлением одностенных УНТ. Расчеты показали, что основным параметром, определяющим величину теплопроводности композита, является вероятность проникновения фонона через границу, разделяющую поверхность нанотрубки и полимерную матрицу  $f_{m-cnt}$ . Этот показатель не поддается теоретическому определению и вводится в программу расчета в качестве варьируемого параметра. Вероятность проникновения фонона через границу всегда много меньше единицы, причем величина этого параметра практически слабо чувствительна к концентрации наполнителя. Расчеты показывают, что при высоких (свыше 30%) содержаниях УНТ теплопроводность композита определяется контактом между соседними нанотрубками. Обработка результатов измерений при повышенных содержаниях УНТ позволяет определить величину теплового сопротивления при таком контакте, которое оказалось равным  $12,1 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ .

Добавление углеродных нанотрубок дает лишь незначительное увеличение теплопроводности по сравнению с теоретическими предсказаниями, причины такой относительно низкой теплопроводности не совсем понятны (теплопроводность около  $0,2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ). Малые концентрации УНТ (менее 1 % по объему) либо ухудшают исходную теплопроводность материала, либо совсем незначительно её улучшают [ 144, 145, 146 ]. Более высокие концентрации ( $>1$  % по объему) улучшают теплопроводность материала, но, как правило, не более чем в 2 раза по сравнению с чистой эпоксидной смолой [147]. Таким образом, композиты с нанотрубками имеют теплопроводность ниже, чем предсказывалось по теории [ 148 ], где коэффициент увеличения теплопроводности композита со случайно ориентированными УНТ (5 % по объему) составлял 250 для эпоксидной матрицы. Возможные причины несоответствия между прогнозами и данными заключаются в следующем: изменение фононной проводимости отдельных нанотрубок в полимерной матрице, межфазное термическое сопротивление, которое нарушает передачу тепла между нанотрубками и полимером или между контактирующими нанотрубками, примеси и дефекты решетки индивидуальных нанотрубок [149, 150, 151] и образование пустот между УНТ и полимером [152, 153]. В отличие от ориентированных случайным образом УНТ массивы ориентированных УНТ потенциально могут обеспечить более высокую теплопроводность через всю толщу композита [154]. У массивов вертикально ориентированных УНТ осевая теплопроводность, усредненная по объему, может достигать значений больших, чем у металлов –  $265 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  [155].

Для формирования высокой теплопроводности нанокомпозитов необходимо, чтобы теплопроводность нанотрубок, входящих в композит, была стабильно высокой, а это достигается не всегда в количествах, необходимых для создания нанокомпозитов. Во-вторых, даже в самом лучшем массиве ориентированных УНТ существуют контакты между УНТ, которые рассеивают фононы вдоль контакта нанотрубок, уменьшая тем самым индивидуальную проводимость УНТ и создавая дополнительное термическое сопротивление на границе между нанотрубками. Величина теплового сопротивления на границе УНТ-УНТ сильно влияет на эффективную теплопроводность материала – высокое контактное сопротивление уменьшает теплопроводность композита. Авторы работы [156] показали, что теплопроводность случайно ориентированных МУНТ определяется контактным термическим сопротивлением УНТ – УНТ, которое на несколько порядков выше, чем внутреннее тепловое сопротивление УНТ. Если термическое сопротивление между УНТ мало, то с увеличением объемной доли УНТ теплопроводность увеличивается. Теория перколяции предсказывает, что свыше определенной объемной доли УНТ, нанотрубки образуют сеть, которая будет проходить через всю толщу композита, что приведет к более эффективному переносу теплоты через образец [157]. Авторы работы [158] показали, что не все нанотрубки, присутствующие в массиве, вносят вклад в перенос теплоты в связи с отсутствием взаимодействия всех УНТ с ее источником. Ориентированность и непрерывность УНТ меняются по всему массиву, поэтому контакты УНТ – УНТ становятся все более важными для эффективного переноса тепла по композиту. В-третьих, сопротивление на границе УНТ – полимер оказывает влияние на теплопроводность композита. В композитах с неориентированными УНТ индивидуальные нанотрубки не пересекают всю толщу образца, в отличие от композитов с ориентированными УНТ, таким образом, сопротивление на границах УНТ – полимер имеет решающее значение. В этом и состоит преимущество композитов с массивом ориентированных УНТ: нанотрубки охватывают всю толщу полимера в направлении оси ориентирования, обеспечивая тем самым прямой путь для переноса теплоты через композит. По теории, сопротивление на границе УНТ – полимер в таком случае играет роль только для поперечной к оси УНТ теплопроводности. Однако на практике не все УНТ имеют одинаковую длину и достигают поверхности полимера, тем самым сопротивление на границе УНТ – полимер также оказывает влияние. Кроме того, фононные моды в УНТ могут затухать и рассеиваться полимерной матрицей, тем самым понижая теплопроводность. Влияние контактов УНТ–УНТ является наиболее вероятной причиной, которая приводит к нелинейности теплопроводности с увеличением объемной плотности УНТ в массиве. Количество точек контакта и их площадь могут возрастать из-за сжатия массива УНТ (при уплотнении) и при добавлении эпоксидной смолы (при создании композита). Возрастающая площадь контакта приводит к уменьшению контактного

сопротивления, в то время как увеличение числа контактов приводит к увеличению рассеяния. Сопротивление на границе УНТ–полимер также может способствовать нелинейности теплопроводности с увеличением плотности УНТ в массиве, особенно в поперечном направлении к оси УНТ.

Сравнение электрической и тепловой проводимости в композитах из полимеров и УНТ проливает свет на механизм транспортировки тепловой энергии. Так 2 % концентрация ОУНТ в нанокompозите на основе ПММА (полиметилметакрилат) достаточно для электрической проводимости (порог которой около 0,4 %), но недостаточно для тепловой проводимости. И это может быть объяснено различием в механизмах транспортировки электронов и фононов. Электронные прыжки случаются, когда нанотрубки расположены довольно близко (но не в прямом контакте) в композите. Передача же тепла через композит из полимера и УНТ заключается в транспортировке фононов. Нанотрубки связаны с полимерной матрицей лишь небольшим числом низкочастотных вибрационных мод в отсутствие ковалентных связей между ними. Таким образом, тепловая энергия, содержащаяся в высокочастотных модах фононов внутри УНТ, должна быть трансформирована в низкочастотные моды через взаимодействия фонон–фонон для обмена с окружающей средой. Это и является причиной появления граничного теплового сопротивления в композитах из УНТ и полимера. Проблема заключается в большом поверхностном тепловом сопротивлении между УНТ и окружающей полимерной матрицей, что препятствует передаче доминирующей фононной теплопроводности между полимером и УНТ. В результате теплопроводность композита из УНТ и полимера гораздо меньше теплопроводности нанотрубок. Улучшение теплопроводности в данных композитах возможно путем введения ковалентных связей между УНТ и полимером.

Существует несколько методов измерения теплопроводности полимеров и композитов [159, 160]. Классические стационарные методы, такие как измерение разности температур образца в ответ на применяемый тепловой нагрев, занимают много времени и требуют относительно громоздких образцов. Такие методы, как метод горячей проволоки и горячей пластины, метод температурной волны и метод лазерной вспышки относятся к нестационарным методам. Среди них наиболее широко используется метод лазерной вспышки для измерения коэффициента диффузии. Этот метод является относительно быстрым способом измерения теплопроводности с помощью небольших размеров образцов [161, 162].

## Глава 2. Методика эксперимента. Методы исследования

### 2.1. Синтез массивов УНТ

Условно, можно выделить два основных принципа формирования каталитических частиц – зародышей роста УНТ:

а) непосредственно в процессе синтеза УНТ из химических соединений, содержащих каталитически активный материал («инжектируемый» катализатор) [163], [164];

б) предварительное формирование каталитически активных центров («локализованный» катализатор) [165], [166];

в) совмещение двух вышеописанных методов [167].

Выбор метода формирования каталитических частиц напрямую определяется требуемыми параметрами синтезируемых УНТ и нельзя выделить оптимальный вариант для всех задач. Например, для осаждения углеродных нанотрубок в строго определенном месте подложки используется предварительно осажденный катализатор; если требуется достаточно большой массив длинных нанотрубок (например, высота массива порядка 1 мм), то это возможно получить только с инжектируемым катализатором.

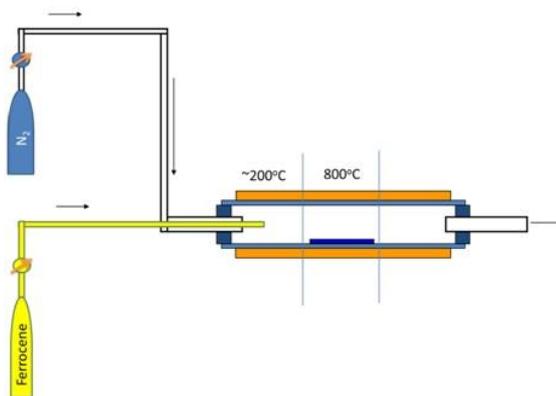
В начале работы, опираясь на анализ литературных источников, была собрана установка для синтеза углеродных нанотрубок с предосажденным каталитическим слоем [A1, A2, A3]. Катализатор наносился магнетронным напылением в виде тонкой нанометровой пленки, затем отжигался в вакууме – в результате чего получались островки катализатора нанометрового размера. Также был разработан метод нанесения катализатора для проводящих подложек (например, углеродных волокон) с помощью электролиза, например, Ni из раствора солей. Углеводородное сырье в данном случае могло подаваться как в жидком состоянии (циклогексан, этанол и т.п.) с помощью перистальтического наноса путем подачи в зону испарения, так и в газовом (например, ацетилен). В результате таких экспериментов получались массивы из неориентированных углеродных нанотрубок. Затем была проведена модернизация установки для синтеза ориентированных углеродных нанотрубок, так называемого «леса», методом пиролитического газофазного осаждения (ПГО) [A4, A7].

Установка состоит из трубчатого кварцевого реактора (диаметром 30 мм с толщиной стенки 2,5 мм и длиной в 1 м), помещенного в лабораторную трубчатую печь (СУОЛ 0.16-11), которая обеспечивает нагрев образцов до температуры 1200 °С, и систем подачи газоносителей и жидкого катализатора – ферроцена, растворенного в углеводороде (например, в циклогексане) (рисунки 2.1, 2.2). Подаваемая газовая смесь может содержать водород, например, для предварительного восстановления подложки (0-100 см<sup>3</sup>/мин) и азот (0-

75 см<sup>3</sup>/мин), который выполняет функцию газа-носителя. Дозировка газов производится четырьмя электронными дозаторами MKS Digital Mass Flow Controller Type 2259B, один на водород, параллельно два на азот – для подачи несущего газа в систему. Есть возможность подачи углеродосодержащего газа из баллона (например, ацетилена), что было реализовано в первых экспериментах (углеродосодержащий газ при разложении служит источником атомов углерода для роста углеродных нанотрубок). Управление дозаторами осуществляется с блока управления MKS Type 247D и при помощи системы пневматических клапанов. Также при помощи пневматического клапана реализована возможность быстрой продувки системы азотом для охлаждения системы и освобождения химического реактора от лишних образовавшихся газов.

Внутри кварцевой трубки в середину рабочей зоны загружаются подготовленные пластины кремния (или другие подложки различного вида – углеродные ткани, углеволокно, оксиды алюминия/кремния и т.п.). Подача рабочей газовой атмосферы и отвод продуктов реакции осуществляется через штуцеры в резиновых пробках, служащих заглушками реактора. Создание рабочей газовой атмосферы осуществляется путем подачи и дозирования азота, подаваемого из 40-литрового баллона. Контроль избыточного давления и предотвращение обратного тока атмосферного воздуха в реакционный объем производились с помощью водяного затвора путем регулировки столба жидкости в мерном цилиндре по мере погружения выпускного патрубка на нужную глубину.

Раствор сырья (он же – каталитически активная смесь) подается в реактор с помощью перистальтического насоса. Кварцевый реактор условно состоит из двух зон. В первой зоне (зоне испарения) при 100–200 °С газ-носитель насыщается реагентами активной смеси, состоящими из раствора катализатора в углеводороде (в частности, ферроцен в циклогексане в соотношении 0,2 г на 50 мл). Насыщенный реагентами раствора газ поступает во вторую, высокотемпературную зону (600–950 °С), где катализатор разлагается до металлической фазы (Fe) с наноразмерами, осаждаясь на подложке кремния, а углеводород пиролизует до углерода. В этой зоне реактора протекает синтез УНТ. Регулируемыми параметрами роста являются скорости потоков газов-носителей, скорость подачи активной смеси, температура зоны роста, время подачи каталитически активной смеси.



a)



б)



в)

Рисунок 2.1 – а) Схема установки синтеза УНТ методом пиролитического газофазного осаждения; б) фотография установки ПГО; в) блок управления натеканием газов-носителей.

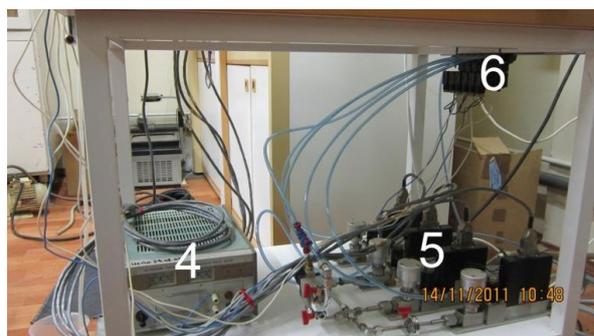
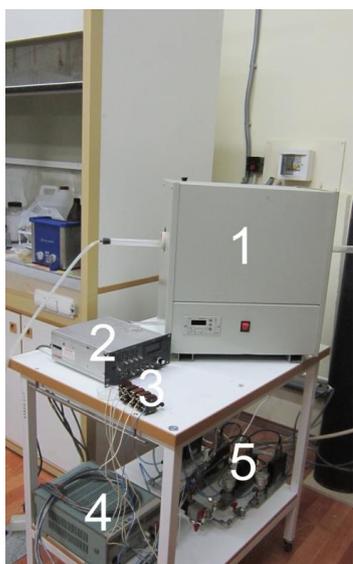




Рисунок 2.2 – Составные части установки по ПГО.

1. Печь с помещенной в нее кварцевой трубкой. Кварцевая трубка является реактором ПГО, в нее подается необходимая газовая смесь.
2. Блок управления MKS Type 247D. Осуществляет контроль четырех электронных дозаторов и входящих в их состав электрических клапанов (5).
3. Блок управления электрическими клапанами. При помощи него осуществляется попеременное включение электрических клапанов (6).
4. Блок питания Б5-47. Является источником питания для клапанов (6).
5. Электронные дозаторы MKS Digital Mass Flow Controller Type 2259B. Также включают в себя электрический и пневматический клапан. Контроль дозатора и открытие электрического клапана осуществляется при помощи блока управления (2). Открытие пневматических клапанов осуществляется электрическими клапанами (6). После дозаторов газы смешиваются, и газовая смесь подается в реактор (1).
6. Электрические клапана. Попеременно открываются для открытия пневматических клапанов дозаторов (5) или быстрой продувки реактора (1) и газопроводной арматуры азотом.

На рисунке 2.3 изображены графики реального распределения температуры по оси кварцевого реактора в трубчатой печи. Отличия в установленной температуре и в реальной объясняется прежде всего наличием потока технического газа; также малые габариты печи при высокой температуре не позволяют избежать сильных тепловых градиентов к концам трубки, отсутствие теплоизоляции у краев печи также понижает температуру. Измерения проводились с использованием кабельной термопары типа ТХА, выполненной в жестком чехле из коррозионностойкой нержавеющей стали с повышенной теплостойкостью, имеющей индивидуальную градуировку, путем замеров термо-ЭДС датчика образцовым цифровым милливольтметром с учетом температуры холодного спая. Исследование осевого распределения температур позволило уточнить диапазон рабочих температур в реакторе и границы зоны обработки образцов. Поправки в значения температур от данных установки программатора трубчатой печи не вносились, однако, пользуясь приведенными графиками,

можно пересчитать параметры задания процесса в реальные температуры, при которых осуществляется синтез УНТ и окисление образцов. Далее речь пойдет о заданной температуре, однако для проведения подобных экспериментов на других установках следует помнить о разнице температур заданной и действительной и соответствующей корректировке.

Как видно из графика 2.3 зона роста при стабильной температуре составляет примерно 8 см. Проводится дальнейшая модернизация установки ПГО для увеличения зоны стабильного роста углеродных нанотрубок.

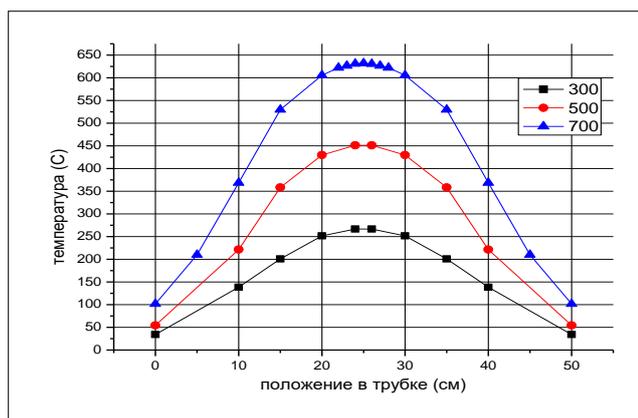


Рисунок 2.3 – Графики реального распределения температур по оси кварцевого реактора ПГО.

В экспериментах были использованы несколько видов катализаторов – как нанесенный на подложку/волокна/ткань методами магнетронного напыления или электролизом, так и инжектируемый катализатор из раствора – ферроцен/никелоцен, растворенные в циклогексане. При нанесении магнетронным напылением можно наносить катализатор через маски/сеточки для получения углеродных нанотрубок в заданных местах на подложке, также регулируя толщину и отжиг нанесенных пленок можно получить нанотрубки заданного диаметра, так как диаметр нанотрубок тесно связан с размером каталитических частиц. Также при распределении катализатора на подложке можно использовать ионную колонну FIB (Focused Ion Beam – приставка к электронному микроскопу), которая позволяет ионами распылять верхние слои, для формирования строго структурированной поверхности.

В эксперименте с инжектируемым катализатором каталитические частицы формируются непосредственно из химического соединения. В случае ферроцена каталитическими частицами выступают наноразмерные частицы Fe, образующиеся в процессе пиролитического разложения соединения (дициклопентадиенжелезо – представитель обширного класса металлоорганических соединений – металлоценов) –  $(C_5H_5)_2Fe$  (рисунок 2.4).

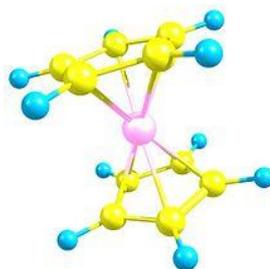


Рисунок 2.4 – Молекула ферроцена. Желтые шарики – атомы углерода, бирюзовые – водорода, розовый – железа. Исключительно устойчивое жёлто-оранжевое кристаллическое соединение, содержащее железо. Пятичленные кольца  $C_5H_5$  в молекуле свободно вращаются вокруг оси, соединяющей центры колец. Ферроцен — одно из наиболее известных металлоорганических соединений, представитель класса «сэндвичевых» соединений. Номенклатурное название: бис- $\eta^5$ -циклопентадиенилжелезо(II)  $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ .

Устойчив до  $470\text{ }^\circ\text{C}$ ; возгоняется при атмосферном давлении; растворим в органических растворителях, нерастворим в воде; устойчив к действию воздуха, горячей концентрированной соляной кислоте и растворам щелочей.

Ферроцен использовался в виде раствора в углеводородном сырье. В качестве растворителя ферроцена могут быть использованы как алканы и алкены гомологического ряда, так и ареновые углеводороды, а также альдегиды, спирты и другие углеродосодержащие соединения, в которых ферроцен достаточно легко растворим. Однако следует учитывать химическую стойкость шлангов системы подачи смеси, далеко не все растворители ферроцена можно использовать именно по этой причине. В экспериментах использовались растворы ферроцена в циклогексане, которые подавались с помощью перистальтического насоса через химически стойкую систему шлангов типов Tygon и Fluran.

Наиболее часто для получения массивов ориентированных углеродных нанотрубок большой площади в качестве подложки использовались полированные пластины кремния с ориентацией (100). От исходной пластины с помощью алмазного стеклореза отрезались образцы примерно размером  $8 \times 2\text{ см}^2$ , которые очищались в ультразвуковой ванне с этиловым спиртом от возможных загрязнений из окружающей атмосферы за время хранения. Для этого использовалась ультразвуковая мойка Fisher Scientific FB15047 (рисунок 2.5) (также она использовалась для подогрева и диспергации компонентов при изготовлении композитов). Далее после ополаскивания дистиллированной водой и сушки с помощью фильтров и вытяжки образцы подвергались оксидированию.



Рисунок 2.5 – Ультразвуковая мойка Fisher Scientific FB15047.

## 2.2. Получение композитов с различной ориентацией УНТ

На основе собственных разработок и экспериментальных данных была изучена степень влияния структуры и формы нанотрубок, их ориентации в полимерной матрице на проводимость композитов в целом для теоретического объяснения несоответствия теоретических и экспериментальных данных [A4, A5, A8, A10, A14, A15].

### *Синтез нанокompозитов с вертикально ориентированными (ВО) УНТ*

Образцы нанокompозитов с включением вертикально ориентированных УНТ изготавливались с использованием массивов («леса») УНТ, выращенных методом пиролитического газофазного осаждения с помощью раствора ферроцена в циклогексане на кремниевой подложке. Массив упорядоченно ориентированных УНТ пропитывался полимером, используя капиллярный эффект.

В качестве полимерной основы в создании экспериментальных образцов использовалась в основном эпоксидная смола различных марок, также были получены образцы с полиуретаном, протокастом, трукастом, ласилом, а также с кремнийорганическим лаком КО-916, К-67-РК.

Эпоксидно-диановые смолы (рис. 2.6) являются одним из лучших видов связующего для большого числа волокнистых композитных материалов. Основные причины этого заключаются в следующем: эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией к большому числу наполнителей и армирующих компонентов; реакция отверждения не сопровождается выделением воды или каких-либо летучих веществ, при этом усадка смол ниже, чем во многих других случаях; отвержденные смолы обладают высокой химической стойкостью. Покрытия на основе эпоксидно-диановых смол характеризуются хорошей адгезией к металлу, стеклу, керамике, высокой твердостью, стойкостью в агрессивных средах.

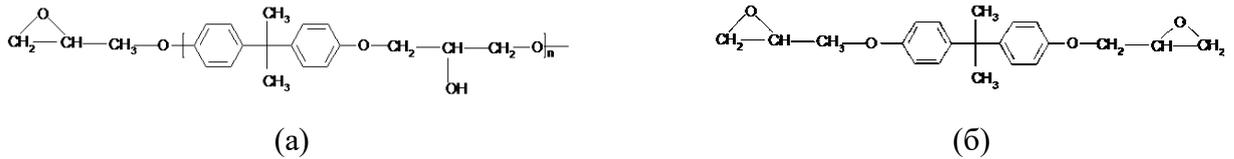


Рисунок 2.6 – а) Общая структурная химическая формула эпоксидных смол;  
б) структурная формула эпоксидной смолы ЭД-20.

Вместе с тем создание эпоксидных композитов, модифицированных УНТ, вызывает существенные трудности, связанные с достижением их однородного распределения в матрице из-за высокой поверхностной активности, склонности к агрегированию и седиментации в менее плотной среде. Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками приводит к повышенной хрупкости композиционного материала, которая проявляется в разрушении индивидуальных нанотрубок при относительно невысоких нагрузках [168]. Было рассмотрено несколько вариантов решения данной проблемы: химические диспергаторы, которые препятствуют агрегации углеродных нанотрубок в жгуты, ультразвуковое воздействие и использование уже ориентированных массивов УНТ. Первый метод показал неэффективность в плане негативного влияния на физические свойства уже готового композита.

В реакцию со смолой для ее отверждения нужно в состав вводить отвердители: например, триэтилентетрамин (ТЭТА) или полиэтиленполиамин (ПЭПА). В реакцию при этом вступают третичные амидные группы, которые находятся на концах молекул, с эпоксидными группами смолы. Эти группы наиболее подвижные, они легче вступают в реакцию отверждения. Образуется неподвижная сетчатая структура отвержденной смолы.

Отвердители бывают двух видов: холодного отверждения (ПЭПА (рис. 2.7), ТЭТА), которые отверждают смолу при комнатной температуре, и горячего отверждения (малеиновый ангидрид, ДЭТА и др.) – отверждают смолу при 50-60 °С.

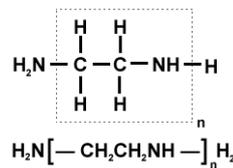


Рисунок 2.7 – Химическая формула полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Эпоксидную смолу смешивали с отвердителем в количестве 15 % по массе от массы эпоксидной смолы и тщательно механически перемешивали.

Для более однородного проникновения смолы между нанотрубками необходимо было уменьшить вязкость смолы. Для этого применялись следующие методы:

**I.** Добавление раствора ацетона со спиртом (ацетон : спирт = 3 : 1) в количестве 10-15 % масс. в эпоксидную смолу.

После добавления к смоле растворителя ее вязкость резко снижалась, при этом неизбежно меняются основные физико-механические свойства. Поэтому становится важным подобрать оптимальное соотношение между вязкостью смолы и изменением ее свойств.

**II.** Нагревание эпоксидной смолы с отвердителем в течение 5 минут до 60 °С.

При повышении температуры смолы на 10 °С, её вязкость снижается в 2-3 раза. Однако необходимо помнить, что с повышением температуры скорость реакции отверждения эпоксидной смолы увеличивается в разы. Если требуется покрыть эпоксидной смолой большую площадь, то лучше нагревать компоненты по отдельности.

Преимущество второго метода состоит в том, что после отверждения нагретой смолы она обладает теми же характеристиками, что и смола отверждённая без подогрева.

Тепловой метод понижения вязкости смолы имеет ряд своих минусов. Процесс полимеризации в теплой смоле сильно ускоряется, особенно в толстом слое. Рабочее время смолы может сокращаться вплоть до 1 минуты.

**III.** Нагревание поверхности кремния с УНТ перед нанесением эпоксидной смолы на образец.

При работе, если позволяют условия, можно нагреть для снижения вязкости саму поверхность образца, на которую наносится эпоксидная смола, без нагрева смолы и отвердителя. Надо просто смешать компоненты и нанести смолу на теплую поверхность. При этом следует убрать источник тепла непосредственно перед самым нанесением. Когда смесь смолы с отвердителем оказывается на теплой поверхности, происходит её нагревание, и смола теряет вязкость. До понижения температуры поверхности смола успевает проникнуть и пропитать достаточно глубоко материал до начала реакции полимеризации. При использовании такого метода (нагрев поверхности вместо смолы) получается два преимущества: непосредственно на рабочей поверхности смола греется и имеет низкую вязкость за счёт чего улучшается её текучесть и пропитывающая способность, а рабочая смесь эпоксидной смолы и отвердителя не теряет времени жизни в массе и есть столько же времени для работы с ней.

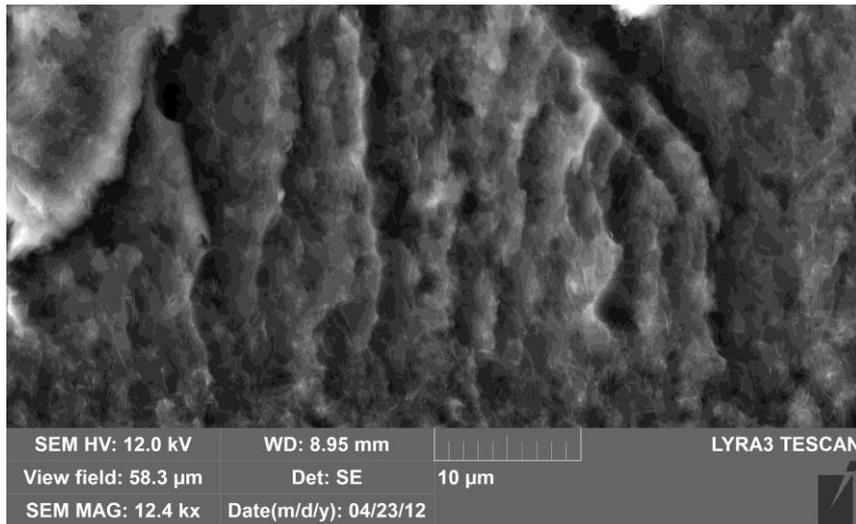
Небольшое количество полученного раствора эпоксидной смолы с помощью шприца выливается в центр образца (лес ориентированных УНТ на кремнии). Так как вязкость эпоксидной смолы снижена одним из перечисленных выше способов, то она легко проникает в пространство между нанотрубками, заполняя его полностью, вплоть до подложки из кремния, что хорошо подтверждается снимками сканирующего электронного микроскопа (рисунок 2.8). На снимке сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рисунок 2.8 б) хорошо видно, что образец композита (лес УНТ, пропитанный эпоксидной смолой) является электропроводящим,

в то время как чистая эпоксидная смола (сверху композита) легко заряжается под действием электронного пучка, что говорит о ее диэлектрических свойствах. Однако, отдельных УНТ (рисунок 2.8 а) рассмотреть не удастся, эпоксидная смола обволакивает УНТ, это говорит о хорошем проникновении полимера в лес УНТ.

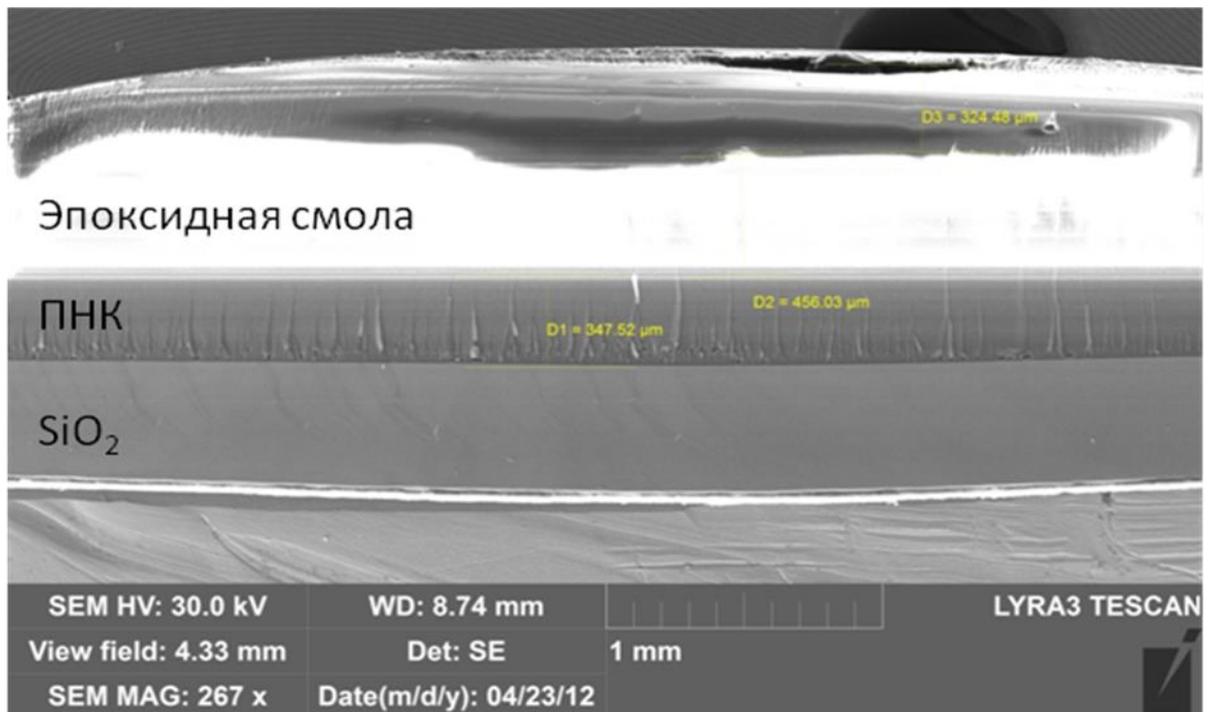
Далее образцы помещались на ровную поверхность и полимеризовались при комнатной температуре примерно 72 часа.

Скорость, с которой смола отверждается, зависит от температуры смеси. Чем выше температура, тем быстрее реакция. В ходе реакции выделяется теплота. Если выделяемое тепло сразу поглощается окружающей средой (как это происходит со смолой в виде тонкой пленки), температура полимеризующейся смолы не возрастает, и скорость реакции остается неизменной. Если же смола занимает компактный объем (как в случае банки), экзотермическая реакция повышает температуру клеевой смеси, и реакция ускоряется. Вязкость смеси в емкости будет расти (к примеру, при 25 °С) в силу полимеризации, но из-за разогрева смеси будет казаться, что вязкость уменьшается. При нормальной температуре смола достигает от 60 до 80 % окончательной прочности спустя 24 часа. Дальнейшее отверждение будет продолжаться в течение последующих нескольких недель, достигнув в конце концов точки, когда дальнейшее отверждение будет невозможно без значительного роста температуры. Однако можно считать, что смолы, полимеризующиеся при комнатной температуре, окончательно отверждаются спустя 72 часа при 20 °С.

После полной полимеризации эпоксидной смолы образец подвергался алмазному шлифованию для снятия верхнего слоя эпоксидной смолы до торцов УНТ, т.е. до начала непосредственно композита. Высота слоя леса измерялась с помощью опции на сканирующем электронном микроскопе, при шлифовании толщина образца контролировалась микрометром.



а)



б)

Рисунок 2.8 –  
Изображение СЭМ:  
а) вид с торца леса  
УНТ, пропитанного  
эпоксидной смолой,  
б) общий вид  
образца с торца.

### *Синтез нанокомпозитов с горизонтально ориентированными (ГО) УНТ*

Образцы нанокомпозитов с включением горизонтально ориентированных УНТ изготавливались следующим образом. Кремниевую подложку с «лесом» УНТ закрепляли на предметном стекле, обернутом фторопластовой лентой. В свою очередь предметное стекло также фиксировали (рисунок 2.9). Затем в центр массива вертикально ориентированных УНТ на кремниевой подложке с помощью шприца добавляли эпоксидную смолу с отвердителем (в количестве 15% по массе от массы эпоксидной смолы), вязкость которой уменьшена одним из трех способов, перечисленных выше.

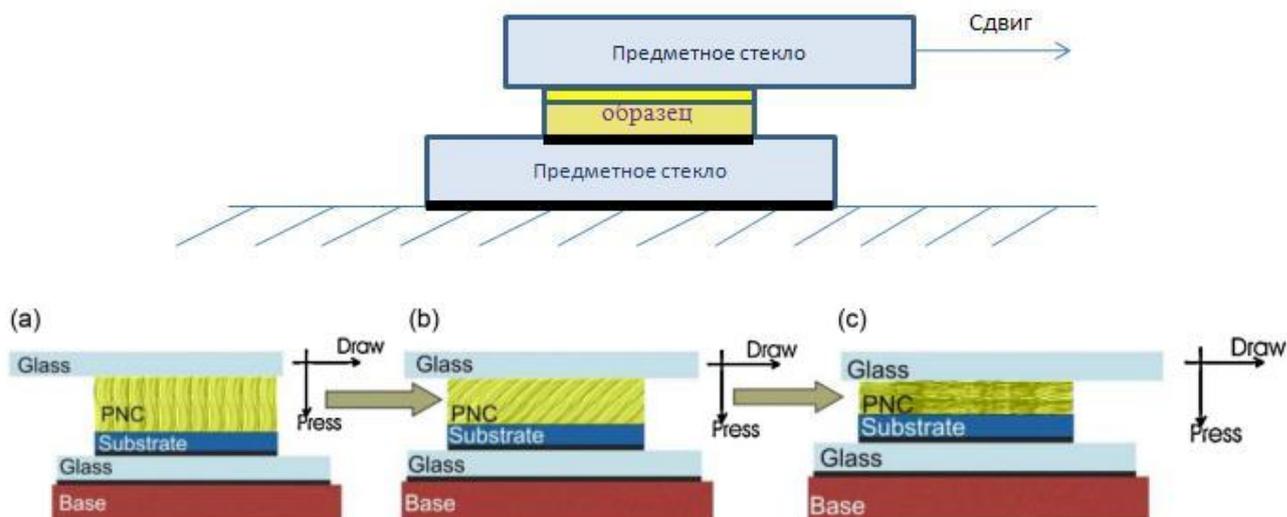


Рисунок 2.9 – Схема изготовления нанокompозитов с горизонтально ориентированными УНТ.

После того, как эпоксидная смола полностью проникнет в «лес» УНТ, сверху аккуратно кладется второе предметное стекло, обернутое фторопластовой лентой, и совершается сдвиг под плотным прижатием стекла к образцу (рисунок 2.9).

Важно отметить, что УНТ действительно из вертикально ориентированных становятся горизонтально ориентированными, что подтверждается СЭМ снимками прокатанного «леса» УНТ без эпоксидной смолы (рисунок 2.10) (прокатанные УНТ в эпоксидной смоле с помощью СЭМ рассмотреть невозможно по двум причинам: 1) эпоксидная смола даже с «лесом» УНТ заряжается, четкий СЭМ снимок при большом увеличении получить невозможно, а следовательно, и увидеть УНТ, так как их диаметр порядка 25 нм; 2) эпоксидная смола довольно сильно обволакивает УНТ, иногда удается увидеть небольшие фрагменты УНТ, но не «лес» УНТ в целом).

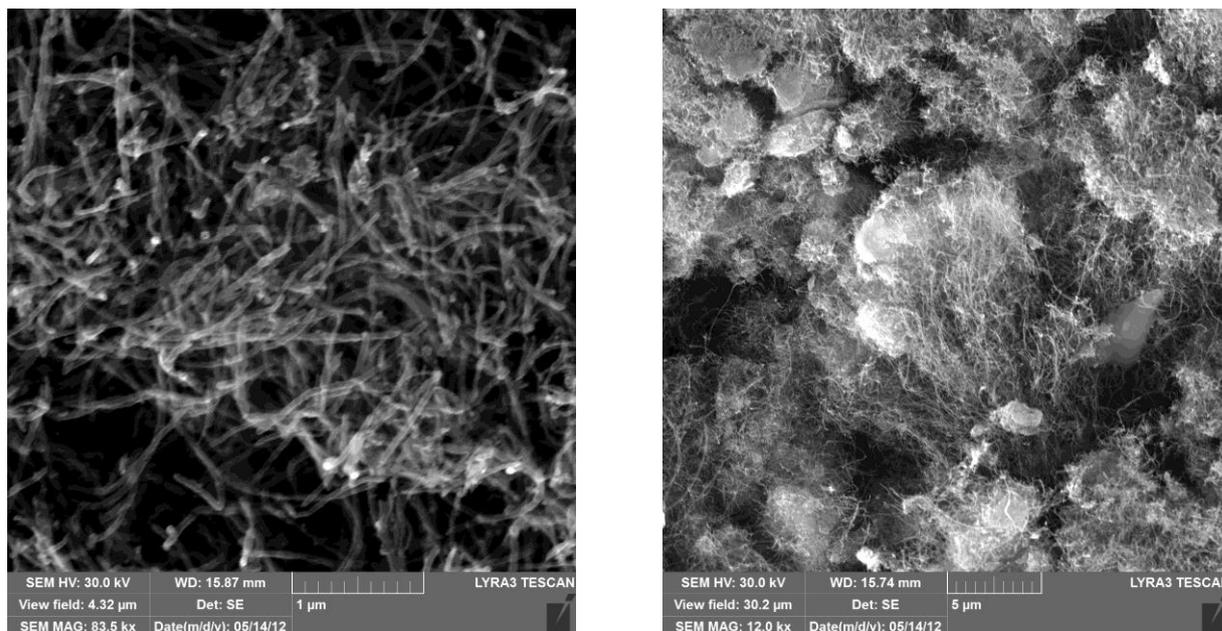


Рисунок 2.10 – Изображения СЭМ прокатанного леса углеродных нанотрубок (УНТ).

Далее образцы помещались на ровную поверхность и полимеризовались при комнатной температуре примерно 72 часа. После полной полимеризации образец подвергался алмазному шлифованию для снятия верхнего слоя эпоксидной смолы до начала непосредственно дисперсной фазы композита. Величина слоя «леса» измерялась с помощью опции на сканирующем электронном микроскопе, при шлифовании толщина образца контролировалась микрометром.

#### *Синтез нанокомпозитов с неориентированными УНТ*

Степень однородности композиционного материала, содержащего УНТ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты, содержащие нанотрубки. С ростом концентрации УНТ начинает негативно проявляться их жгутовая структура, в силу которой между различными жгутами, по-разному ориентированными в полимерной матрице, образуется свободное пространство, заполняемое полимерным материалом. Одним из возможных способов преодоления указанных проблем является использование перемешивания при помощи ультразвукового диспергатора, а также использование массивов ориентированных углеродных нанотрубок. Как показали эксперименты, добавление диспергирующих добавок (например, молекулярного сита) негативно сказывается на дальнейшей полимеризации композита, поэтому было исключено.

При разработке методик в качестве нанонаполнителя использовались: углеродный наноматериал «Таунит» и выращенные в лаборатории методом ПГО образцы УНТ.

Углеродный наноматериал «Таунит» представляет собой многостенные нанотрубки диаметром 10—60 нм и длиной до нескольких мкм. Гранулы УНМ «Таунит» микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных нанотрубок. Пошаговая методика создания экспериментальных образцов композитов приведена в Приложении 2.

### **2.3. Метод исследования структуры нанотрубок ПЭМ**

Структура и состав массивов вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы, были изучены с использованием высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ТЕМ JEOL 2010 и системы микроанализа Bruker QUANTAX в JEOL 2010 (Университет Гронингена, Нидерланды)) [А6].

Для исследований с помощью ПЭМ откалывался маленький кусочек ориентированных УНТ от массива, затем УНТ были диспергированы в этаноле с использованием пестика. Растворенные в большом объеме этанола УНТ высаживались на медную сетку, покрытую пористой углеродной пленкой, и высушивались на воздухе. УНТ, высаженные на сетку, были исследованы в ПЭМ.

Данный метод позволяет исследовать структуру углеродных нанотрубок, когерентность атомного расположения в соседних слоях УНТ, а также структурную фазу катализатора, его положение внутри углеродных нанотрубок. Также данная методика позволяет непосредственно наблюдать дефекты в слоях углеродных нанотрубок.

### **2.4. Метод исследования структуры массивов УНТ СЭМ**

Исследуемый образец в условиях высокого вакуума сканируется сфокусированным электронным пучком средних энергий. В зависимости от механизма регистрирования сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим отражённых электронов, режим вторичных электронов и др. Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные (отраженные) электроны. Обратное рассеянные электроны, которые генерируются одновременно с вторичными, кроме информации о морфологии поверхности несут дополнительную информацию и о составе образца. Облучение образца пучком электронов приводит к генерации вторичных и обратно рассеянных электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Когда к микроскопу подключены соответствующие детекторы, можно одновременно получить информацию обо всех этих видах вторичной эмиссии.

Пространственное разрешение сканирующего электронного микроскопа зависит от поперечного размера электронного пучка, который в свою очередь зависит от электронно-оптической системы, фокусирующей пучок. Разрешение также ограничено размером области взаимодействия электронного зонда с образцом, то есть от материала мишени. Размер электронного зонда и размер области взаимодействия зонда с образцом намного больше расстояния между атомами мишени, таким образом, разрешение сканирующего электронного микроскопа не настолько велико, чтобы отображать атомарные масштабы, как это возможно, например, в просвечивающем электронном микроскопе. Однако сканирующий электронный микроскоп имеет свои преимущества, включая способность визуализировать сравнительно большую область образца, способность исследовать массивные мишени (а не только тонкие пленки), а также разнообразие аналитических методов, позволяющих измерять фундаментальные характеристики материала мишени. В зависимости от конкретного прибора и параметров эксперимента, может быть получено разрешение от десятков до единиц нанометров.

Для отображения контраста по атомному номеру был использован детектор отраженных электронов BSE (backscattered electrons) для получения изображения с информацией о вариациях состава.

В составе микроскопа LYRA Tescan входит ионная колонна FIB, оснащенная жидкометаллическим источником ионов галлия для микро/нано модификации поверхности образцов ионным пучком. Также рентгеновская приставка позволяет получать более точно информацию об элементном составе образцов.

## **2.5. Спектрометрия комбинационного рассеяния УНТ**

Одним из наиболее чувствительных методов исследования дефектов в  $sp^2$  нанотрубах является спектроскопия комбинационного рассеяния [169]. Этот метод помогает выявить качество и количество дефектов за счет наличия дефектно-индуцированных полос в спектре, активируемых механизмами двойного резонанса. Наряду с микроскопическими методами, этот метод дает улучшенную картину того, как организована структура материала.

Комбинационное рассеяние (КР) света относится к неупругому рассеянию оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется

молекулярным строением вещества, в связи с чем спектрометрия комбинационного рассеяния это эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света имеет хорошее пространственное разрешение ( $\sim 0,5$  мкм) и чувствительность (до одиночной нанотрубки), она требует лишь минимальной подготовки образцов и является весьма информативной, поэтому спектрометрия КР является весьма популярным методом исследования характеристик УНТ [170, 171]. Характерный спектр КР одностенных нанотрубок приведен на рисунке 2.11.

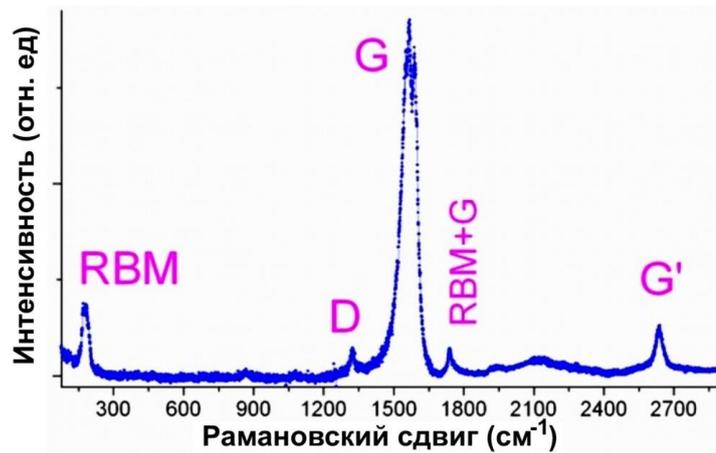


Рисунок 2.11 – Спектр комбинационного рассеяния ОУНТ.

Режим радиального дыхания (RBM (radial breathing mode) на рисунке 2.11) соответствует радиальному расширению-сжатию нанотрубки. Таким образом, его частота  $\nu_{\text{RBM}}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) зависит от диаметра нанотрубки  $D$  (в нм) и может быть оценена [170, 171] по соотношению

$$\nu_{\text{RBM}} = 223 / D + 10, \quad (2.1)$$

которое является весьма полезным при выводе диаметра ОУНТ из положения RBM-линии в спектре КР. Типичный диапазон RBM 100-350  $\text{см}^{-1}$ . Для случаев особо сильных RBM-мод, можно наблюдать его слабый второй обертона на удвоенной частоте. Имеется особый режим RBM-моды, предположительно происходящих из коллективной вибрации пучка УНТ [172].

Интерпретация экспериментальных спектров МУНТ обычно основывается на хорошо известных результатах, полученных для ОУНТ. Типичный спектр МУНТ:

1) Группа пиков в диапазоне 1550-1600  $\text{см}^{-1}$  – G-пики. В графите пик на частоте 1582  $\text{см}^{-1}$  соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода [173]. Интенсивность G-пика считается показателем графитизации образца.

2) Группа пиков около 1350  $\text{см}^{-1}$  – D-пики. Их появление объясняется наличием дефектов и разупорядочения в графитоподобных материалах [173]. Соотношение мод G/D традиционно используется для количественной оценки структурного качества углеродных нанотрубок.

3) Группа пиков, соответствующих гармоникам второго порядка или обертонам, возникающим в результате двухфононного процесса рассеяния. В частности, практически на всех спектрах МУНТ присутствует яркий пик на частоте около  $2600\text{ см}^{-1}$  (G'-мода) – это обертоном дефект-индуцированного D-пика, его связывают с присутствием дальнего порядка в структуре: название этого режима часто вводит в заблуждение, такое название дано, потому что в графите этот режим обычно является вторым сильнейшим после режима G.

На данный момент в научном сообществе ведутся дискуссии по разложению рамановских спектров УНТ, поскольку трех пиков D, G и D' не хватает, чтобы хорошо аппроксимировать спектры. Спектры дефектных и функционализированных УНТ и графена вызывают особый интерес, поскольку имеют огромные перспективы для практического применения. В работе [174] представлен спектр оксида графена и предлагаемое разложение. В статье указывается на необходимость использовать при разложении дополнительные пики – D\* на частоте около  $1150\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  и D'' –  $1500\text{-}1550\text{ см}^{-1}$  (см. рисунок 2.12).

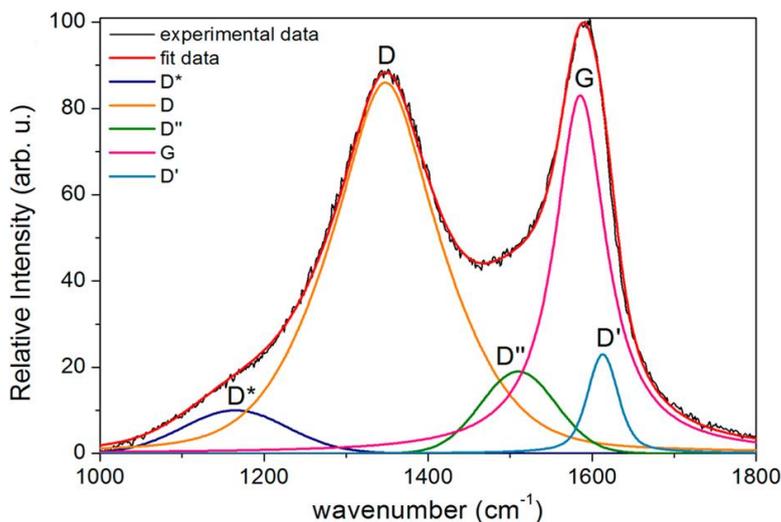


Рисунок 2.12. КР-спектр оксида графена.

Появление D\* в некоторых статьях объясняется наличием кристаллитов конечных размеров или наличием междоузельных дефектов, связанных с аморфным углеродом в состоянии  $sp^2$  гибридизации. Авторы приводят результаты своих исследований: отношение интенсивностей  $I(D'')/I(G)$  убывает с уменьшением размера кристаллита, а отношение  $I(D^*)/I(G)$  убывает с увеличением количества  $sp^3$  связей между графеновыми листами.

Полученные в работе спектры углеродных нанотрубок раскладывались на компоненты, пики аппроксимировались функциями Войта. Также было показано, что с увеличением процентного содержания кислорода полоса D\* смещается в сторону низких частот, а D'' в сторону высоких. Таким образом, раскладывая данную область спектра на пять мод, по

положению полос  $D^*$  и  $D''$  можно определить насколько окислены графитоподобные структуры.

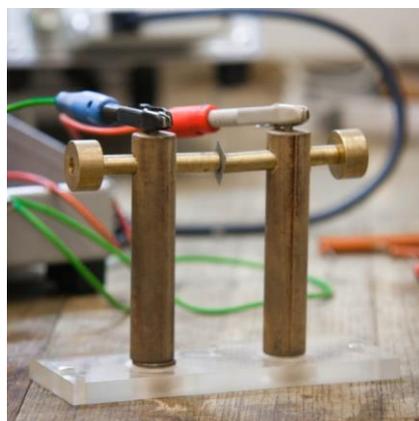
В спектрах МУНТ присутствуют дополнительные  $D^*$ -пик (около  $1100 \text{ см}^{-1}$ ) и  $D''$ -пик (около  $1500 \text{ см}^{-1}$ ). В работе [175] предположено, что  $D''$ -пик может быть связан как с кристаллитами графита, так и с междоузельными дефектами, связанными с аморфным углеродом, находящимся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.  $D^*$ -пик может быть связан с  $sp^2$ - $sp^3$  связями на краях и изгибах углеродных нанотрубок [176].

## 2.6. Метод исследования электропроводности композитов с УНТ

Исходя из анализа литературных данных, были изготовлены нанокompозиты с нефункционализированными углеродными нанотрубками. Для измерения сопротивления полученных нанокompозитов применялся экспериментальный комплекс, состоящий из следующих компонентов: тераомметр Е6-13А, предназначенный для измерения сопротивления постоянному току; экранированный от внешних наводок бокс для измерения сопротивления образцов; набор зажимов и держателей для образцов различных геометрических форм и параметров (рисунок 2.13).



а)



б)



в)

Рисунок 2.13 – а) Внешний вид тераомметра Е6-13А; б) и в) держатели и зажимы для образцов.

Пределы допускаемой основной погрешности измерения:

- по линейной шкале не более  $\pm 2,5 \%$  от конечного значения установленного поддиапазона;

- по обратно пропорциональной шкале в процентах от длины рабочей части шкалы, не более:  $\pm 2,5 (10^6 - 10^8 \text{ Ом})$ ;  $\pm 4 (3 \cdot 10^8 - 10^{11} \text{ Ом})$ ;  $\pm 6 (3 \cdot 10^{11} - 10^{12} \text{ Ом})$ ;  $\pm 10 (10^{13} \text{ Ом})$ .

Напряжение на клеммах (по обратно пропорциональной шкале) составляет 100 В или 10 В, выходное напряжение преобразователя:  $100 \pm 2,5$  мВ, выходное сопротивление:  $1000 \pm 50$  Ом, потребляемая мощность: 20 В·А.

Перед экспериментами по исследованию величины сопротивления образцов нанокompозитов производилась предварительная подготовка образцов. Данная подготовка заключалась в тщательной шлифовке образцов и приведение серии образцов к единым размерам, что позволило в дальнейшем проводить сравнение полученных данных. Шлифовка образцов производилась со всех сторон с применением алмазного шлифовального бруска. Шлифовка образцов производилась в жидкости для уменьшения воздействия остатков сошлифованных элементов покрытия на экспериментальный образец. После шлифования экспериментальные образцы тщательно промывались и высушивались.

Были разработаны две методики измерения сопротивления и специальные оснастки для проведения этих измерений. Одна из методик заключалась в измерении сопротивления поперек исследуемого образца, другая – в измерении сопротивления по длине образца с контролем расстояния между электродами для определения удельного сопротивления исследуемого нанокompозитного покрытия.

Измерение поперечного сопротивления исследуемых образцов производилось с применением специально разработанной оснастки для жесткого крепления образца, представленной на рисунке 2.13б.

Исследуемый образец помещался между электродами 1 и 2, далее оснастка с закрепленным образцом помещалась в экранированный бокс (рисунок 2.14), где и подключалась к измерительному прибору тераомметр Е6-13А.



Рисунок 2.14 – Изображение измерительной установки: экранированный бокс, тераомметр и держатель образца.

Определение величины поперечного сопротивления исследуемого нанокompозита проводилось в нескольких точках для уменьшения возможных статистических ошибок при измерении. Проведение измерений величины поперечного сопротивления нанокompозитов возможно в случае равных толщин исследуемых композитов.

Измерение сопротивления по длине образца производилось с контролем расстояния между зондами. Зонды закреплялись на образце на определенном равном расстоянии для всей серии экспериментов. Измерение производилось в нескольких точках для уменьшения возможных статистических ошибок при измерении. Закрепленный с помощью зондов экспериментальный образец помещался в экранированный бокс для уменьшения внешних наводок на образец.

## 2.7. Метод исследования теплопроводности массивов УНТ и композитов с УНТ

Теплопроводность и температуропроводность экспериментальных образцов измерялись с помощью прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash (рис. 2.15) на основе стандартизованного метода в соответствии со следующими стандартами: ASTM E-1461, DIN EN 821 и DIN 30905.

В методе вспышки поверхность плоскопараллельного образца облучается очень коротким лазерным импульсом и измеряется температура на противоположной стороне образца. Возрастание температуры измеряется в зависимости от времени с помощью инфракрасного детектора. Это позволяет рассчитать коэффициент температуропроводности материала после соответствующей математической разработки. Температуропроводность  $\alpha$  и в большинстве случаев удельная теплоемкость  $C_p$  могут быть определены по измеренному сигналу. Если известна плотность  $\rho$ , теплопроводность может быть рассчитана по формуле:

$$\lambda = \alpha * C_p * \rho . \quad (2.2)$$

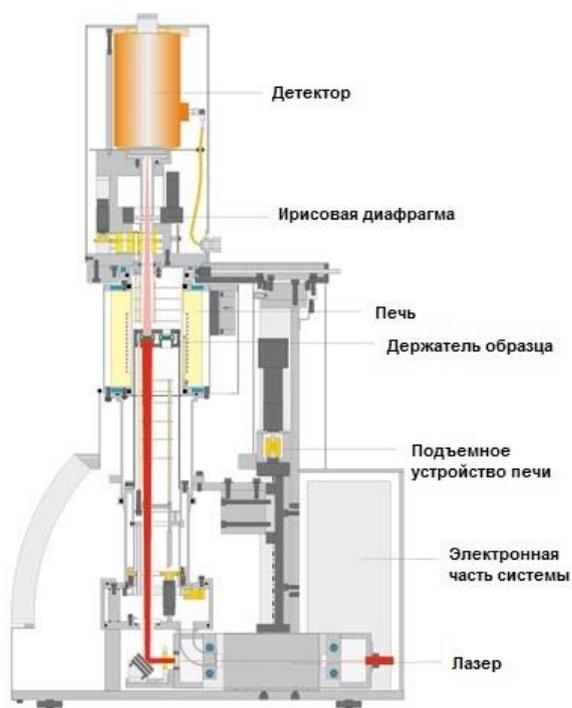
Стоит отметить, что в связи с трудностями в управлении условиями испытаний, такими как тепловой контакт и сопротивление образца, могут возникать значительные погрешности в измерении теплопроводности. Это приводит к погрешности измерений теплопроводности, как правило, 5-10 %. В косвенных методах, таких, как расчет теплопроводности по температуропроводности, погрешность определения значений плотности и теплоемкости образца будут также увеличивать погрешность экспериментальных значений теплопроводности.

Таблица 2.1. Основные характеристики прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash®.

Основные характеристики прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash®	
Размеры образцов	Для квадратных образцов: 10 мм x 10 мм, 0,1 – 6 мм толщ. Для круглых

	образцов: D=10 мм, 0,1 – 6 мм толщ.; D=12,7 мм, 0,1 – 6 мм толщ.; D=25,4 мм, 0,1 – 6 мм толщ.
Температурный диапазон тестирования	–125 °С до 1100 °С
Лазер	Nd:YAG (неодим: алюмоиттриевый гранат). Энергия: до 18,5 Дж. Ширина импульса: 0,5 мс.
Детекторы	Инфракрасный МСТ (Mercury Cadmium Telluride (ртуть-кадмий-теллурид)) в диапазоне от -125 до 1100 °С, дополнительно LN2 InSb (Indium Antimonide (антимонид индия)).
Диапазон температуропроводности	0,01 – 1000 мм <sup>2</sup> /с
Диапазон теплопроводности	0,1 – 2000 Вт/(м·К)
Воспроизводимость	Температуропроводность: ±3%. Удельная теплоемкость: ±5%.
Погрешность измерения	Температуропроводность: ±5%. Удельная теплоемкость: ±5%.

Данный метод является бесконтактным и неразрушающим: после измерений образцы могут быть проанализированы другими методами. Метод вспышки – абсолютный метод измерения температуропроводности. Для определения этой теплофизической характеристики не требуется калибровки прибора.



а)



б)

Рисунок 2.15 – (а) Схематическое изображение прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash, (б) Фотография прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash.

Импульс лазера направляется зеркалом к держателю образца в печи. ИК-детектор направлен сверху вниз на обратную сторону образца. Малые расстояния между источником света, образцом и детектором обеспечивают хорошее отношение сигнал-шум, легкость в управлении и смене образца. Широкий набор различных держателей образца, типов детекторов и печей, наряду с вакуумплотной конструкцией позволяют проводить быструю настройку прибора почти для всех возможных применений. Лазер расположен в нижней части прибора. Мощность излучения управляется программным обеспечением и может быть легко настроена в зависимости от применения.

## 2.8. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок методом воздействия ионным пучком

Исследования по модификации поверхностей проводились на различных многостенных углеродных нанотрубках (УНТ), например, неориентированных «Таунит-М», «Таунит-МД» и многостенных вертикально ориентированных. «Таунит-МД» представляет собой порошок из многостенных углеродных нанотрубок с диаметром десятки нм, а нанотрубки «Таунит-М» гораздо тоньше, их диаметр до 15 нм. Массивы ориентированных и неориентированных УНТ подвергались облучению ионными пучками на ускорителе HVEE-500 (He<sup>+</sup>, энергия 80 кэВ, флюенсы от  $5 \cdot 10^{13}$  до  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) (рисунок 2.16). Для удобства исследований неориентированные углеродные нанотрубки были спрессованы в таблетки диаметром ~2 см.

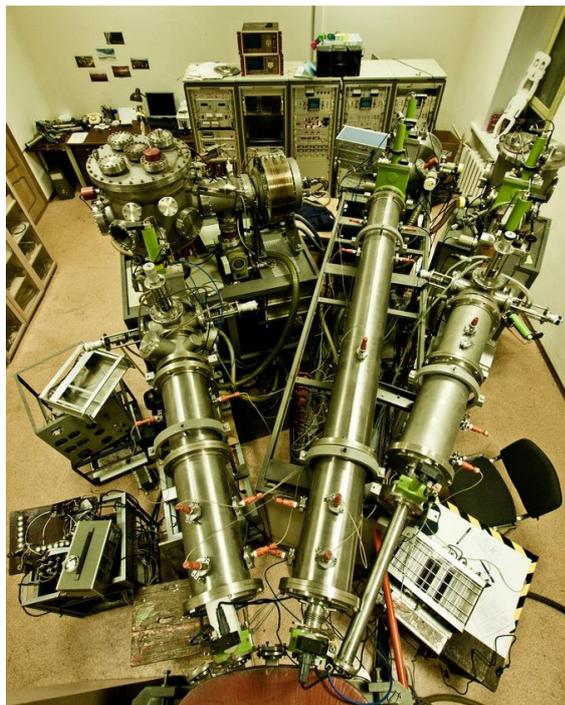


Рисунок 2.16 – Фотография ускорителя ионов HVEE-500.

## Глава 3. Структура синтезируемых многостенных углеродных нанотрубок

### 3.1. Структура неориентированных МУНТ

Разработанная методика позволяет получать УНТ как ориентированные, так и неориентированные на различных подложках, используя различные катализаторы (Fe, Ni и т.п.) – предсажденные и инжектируемые. Ниже приводятся некоторые из исследованных видов подложек и типов катализаторов с синтезированными на них УНТ.

1) **Никелоцен**, также, как и ферроцен, относится к металлоценам, но используется в химической отрасли гораздо реже. Никелоцен это металлоорганическое сэндвичевое соединение никеля ( $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), физически представляет собой порошок из кристаллов темно-зеленого цвета. Была проведена серия экспериментов с никелоценом в качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок на кремниевой подложке, также были тщательно подобраны условия синтеза, однако практический выход углеродных нанотрубок в таком синтезе гораздо ниже, и нанотрубки растут неориентированные (рисунок 3.1).

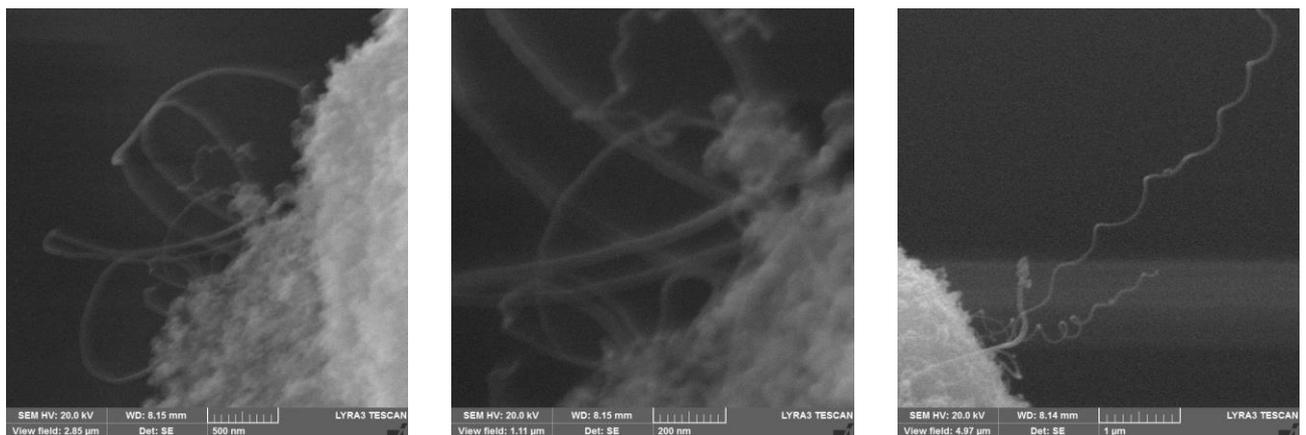


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на кремниевой подложке с никелоценом (температура ПГО  $t=720$  °С, время ПГО – 30 мин).

В данном случае на подложке образуется тонкий слой из неориентированных нанотрубок с довольно малым диаметром (менее 30 нм), что имеет определенную ценность для некоторых приложений, например, когда есть необходимость в создании пористого углеродного массива для нанесения катализатора.

#### 2) Нанопорошок Ni.

На рисунке 3.2 видно, что рост массива ориентированных УНТ на нанопорошке никеля не наблюдается, а происходит рост простых УНТ (главным образом МУНТ). Однако это достаточно простой способ получения большого количества УНТ.

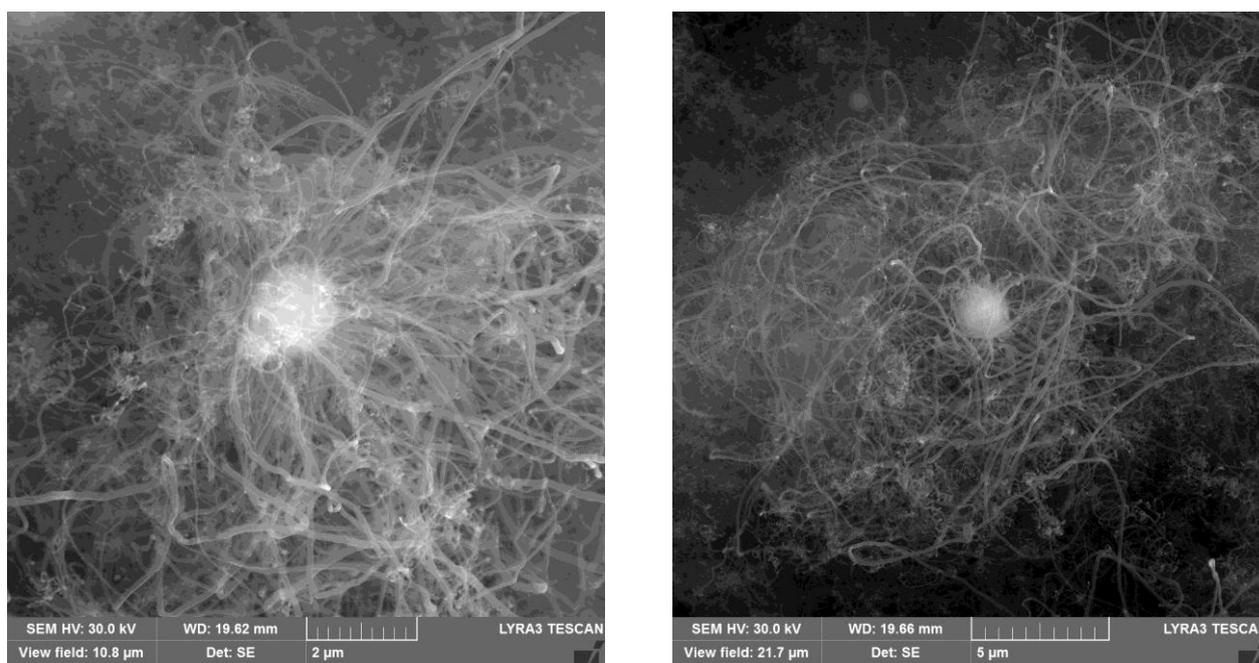


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения УНТ, выращенных на зернах нанопорошка Ni.

### 3) Предосажденный катализатор.

Первые эксперименты по синтезу нанотрубок проводились с предосажденным катализатором, ацетиленом в качестве источника атомов углерода для роста углеродных нанотрубок. В данном случае получают неориентированные нанотрубки, даже спиралевидной формы, что говорит о большом количестве дефектов. Как видно со снимков СЭМ, диаметр нанотрубок сильно варьируется. Диаметр синтезируемых УНТ зависит от размеров частиц катализатора.

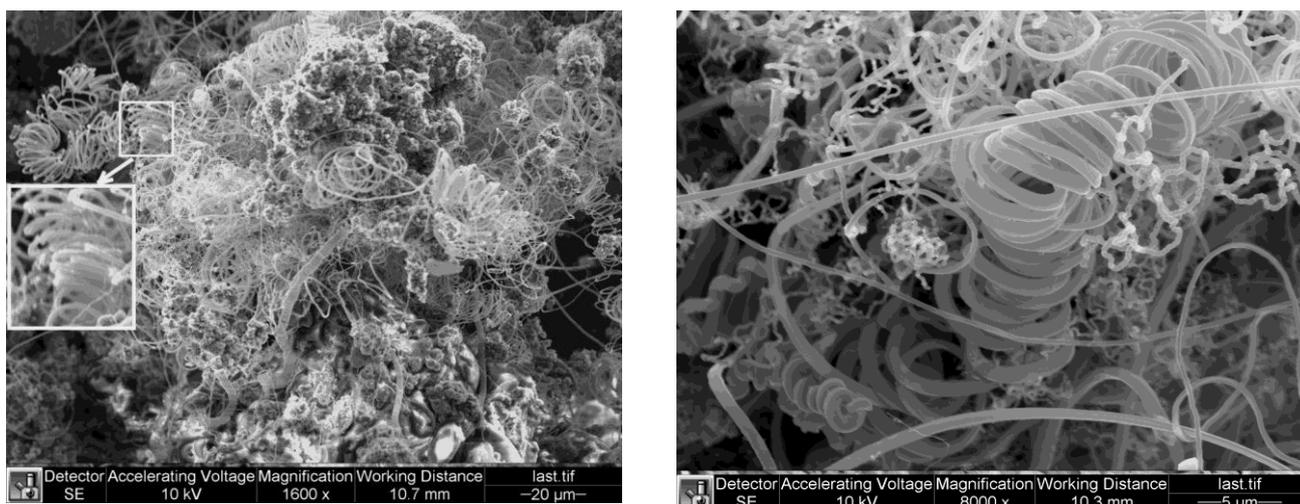


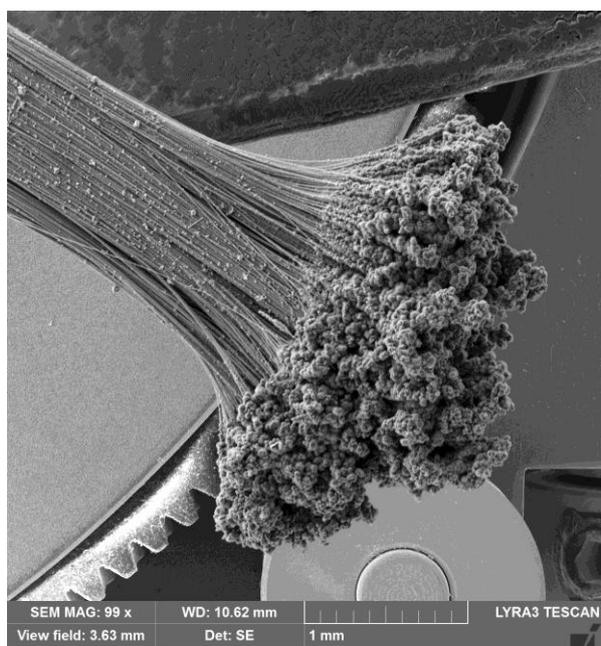
Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения УНТ, полученных с использованием ацетилена в процессе ПГО.

### 4) Углеродные волокна.

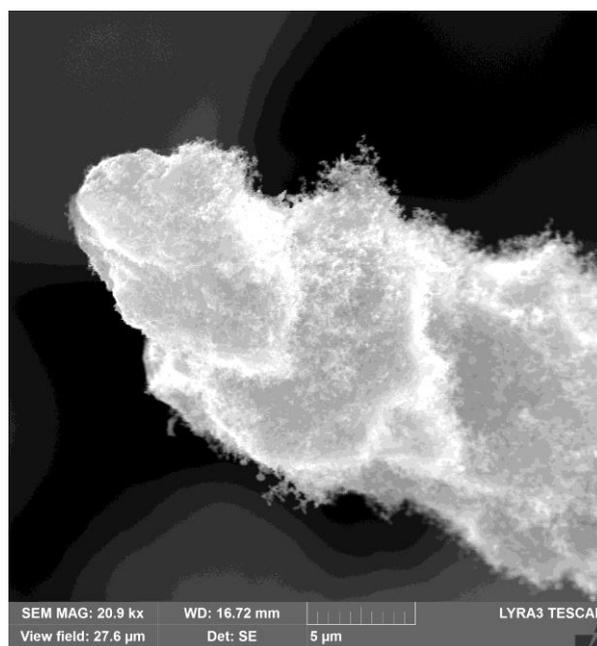
Для интенсивного и постоянного роста углеродных нанотрубок на углеродных волокнах необходимо предварительное осаждение катализатора. Было исследовано несколько способов нанесения катализатора на углеродные волокна – это магнетронное напыление и осаждение с помощью электролиза. Магнетронным осаждением наносились частицы Ni и Ta, а электролитическим способом – Ni и Fe. На полученных такими способами образцах были произведено пиролитическое газофазное осаждение при различных температурах процесса и различной скорости подачи активной смеси, необходимой для роста углеродных нанотрубок.

Наиболее интенсивный рост углеродных нанотрубок (рисунок 3.4) наблюдался на углеродных волокнах с катализатором Ni, нанесенным с помощью электролиза. На образцах с нанесенным электролизом Fe рост УНТ был не настолько активным, как в случае с Ni.

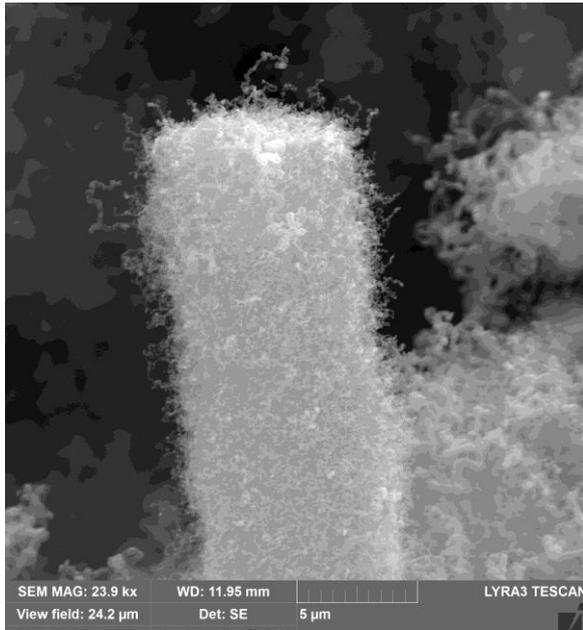
Относительное количество и длину получаемых УНТ на волокнах можно варьировать, изменяя условия предварительного осаждения катализатора и условия пиролитического осаждения – время процесса, температуру, скорость подачи активной смеси и т.п. (для сравнения рисунки 3.4 б и 3.4 в. Этот способ имеет ряд преимуществ: 1) можно достаточно легко контролировать относительное количество и длину получаемых УНТ, 2) при электролизе частицы металла покрывают каждое волокно в отдельности, таким образом, нанотрубки растут достаточно равномерно на каждом волокне, 3) этот способ легко реализуем, достаточно быстрый и не требует дорогого оборудования. Однако в данном методе есть один небольшой недостаток: получаемые УНТ не являются ориентированным массивом, то есть так называемым «лесом» УНТ.



а)



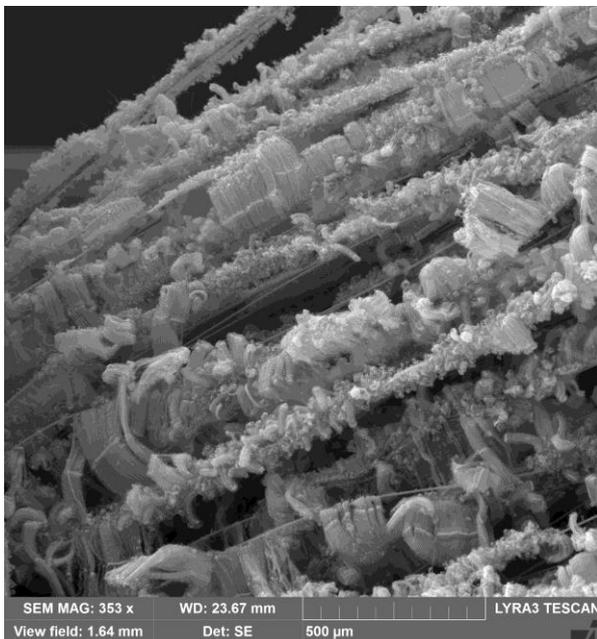
б)



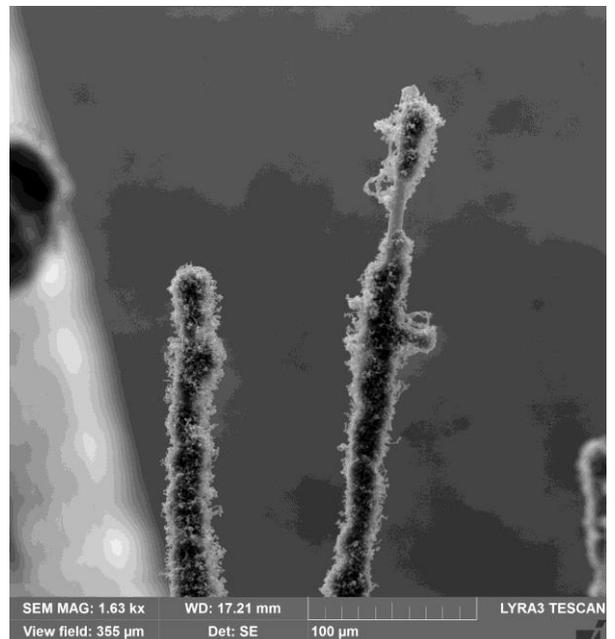
в)

Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на углеродных волокнах с предварительно нанесенным на них электролизом Ni: (а) – общий вид углеродных волокон после ПГО (температура ПГО  $t=860$  °С, время ПГО - 60 мин, скорость подачи активной смеси – 0,233 мл/мин; время электролиза 20 сек); (б) – отдельное УВ после ПГО; (в) – углеродное волокно после ПГО (температура ПГО  $t=860$  °С, время ПГО - 60 мин, скорость подачи активной смеси – 0,267 мл/мин; время электролиза 10 сек).

На образцах углеродных волокон с катализатором, нанесенным с помощью магнетрона, после ПГО при определенных условиях наблюдаются ориентированные массивы УНТ (рисунок 3.5 а). Это является определенным преимуществом по сравнению с методом синтеза УНТ на волокнах, модифицированных катализатором с помощью электролиза.



а)



б)

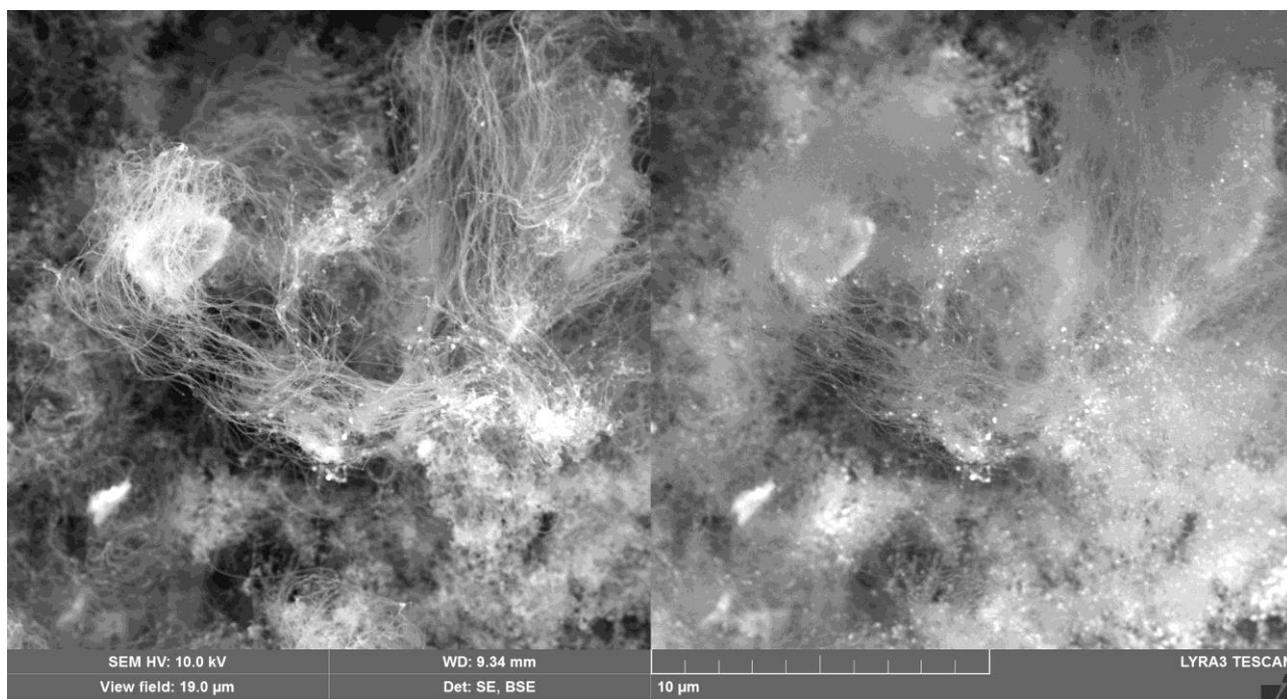
Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на углеродных волокнах: а) – с предварительно нанесенным на них магнетронным напылением Ta после ПГО (температура ПГО  $t=870$  °С, время ПГО - 60 мин, скорость подачи активной смеси – 0,516 мл/мин); б) – с предварительно нанесенным на них магнетронным напылением Ni после

ПГО (температура ПГО  $t=860$  °С, время ПГО – 120 мин, скорость подачи активной смеси – 0,292 мл/мин).

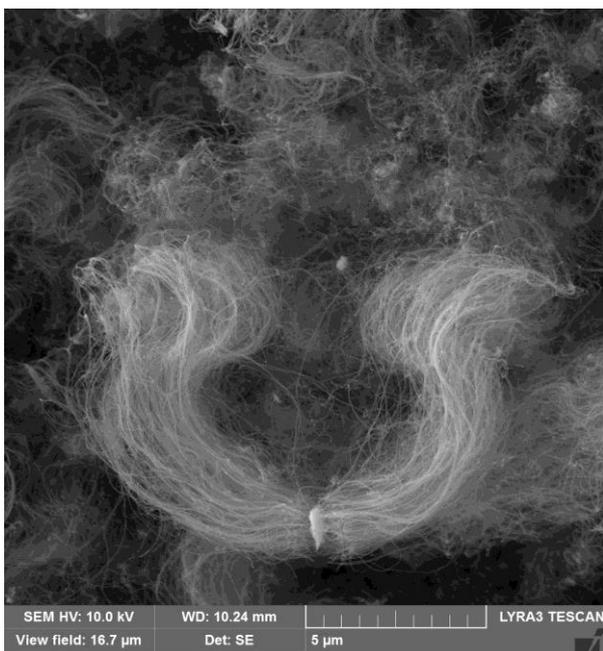
Данные структуры были получены по проекту для создания датчиков дофамина с целью отслеживания болезни Альцгеймера.

#### 4) Алюминий.

Несмотря на относительно низкую температуру плавления алюминия, удалось провести пиролитическое газофазное осаждение углеродных нанотрубок с участием алюминиевой подложки. Поскольку для роста углеродных нанотрубок необходима достаточно высокая температура-синтез происходил на грани между температурой синтеза УНТ и температурой плавления алюминия. Формально по показаниям печки температура была 720 °С, но с учетом зоны и потоков газа и как показывают дополнительные измерения с помощью термопары, реальная температура в зоне роста отличается примерно на 60 градусов от показаний печки. Чтобы не вводить путаницу – в журнал записываются показания печки. Тем не менее, удалось получить углеродные нанотрубки на алюминии, но частицы алюминия буквально были захвачены нанотрубками, вблизи поверхности также ориентированными, но получить массив леса не удалось (рисунок 3.6). Частицы алюминия хорошо видны в BSE детекторе (рис. 3.6).



а)

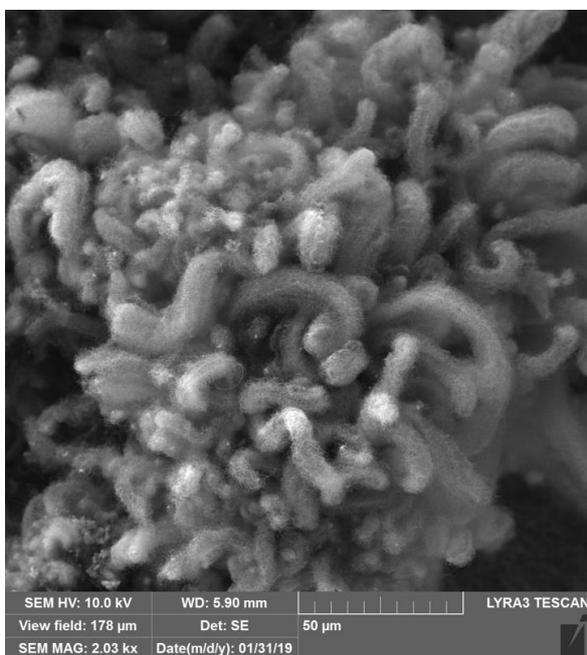


б)

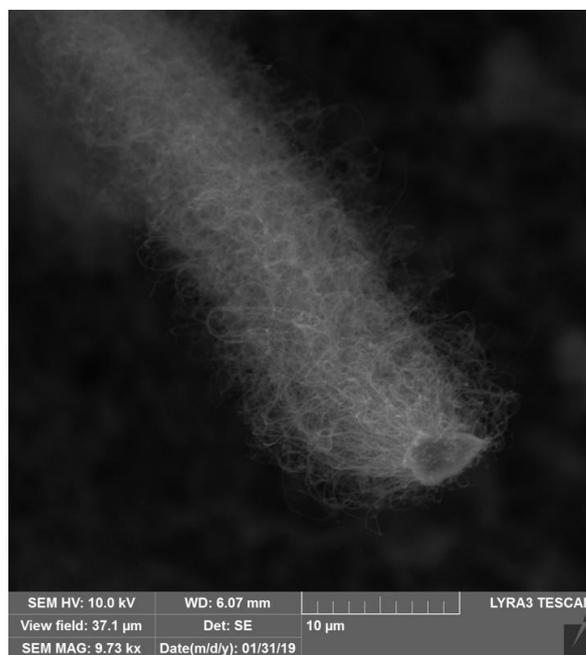
Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на алюминиевой подложке: а) BSE-контраст справа (температура ПГО  $t=720$  °С, время ПГО – 30 мин); б) частица алюминия с углеродными нанотрубками при большем увеличении.

### 5) Оксид алюминия (альфа-корунд).

Для разработки газочувствительных сенсоров на основе углеродных нанотрубок была отработана методика по получению массивов ориентированных нанотрубок на поверхности материалов датчиков. В случае получения массивов с ориентированными углеродными нанотрубками они также формируются в жгуты/трубки/колонны.



а)



б)

Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на альфа-корунде (температура ПГО  $t=790$  °С, время ПГО – 30 мин): а), б) - при разном увеличении.

### б) Оксид кремния (кварц).

На подложке оксида кремния (кварце) для разработки газочувствительных сенсоров был подобран режим для синтеза углеродных нанотрубок (рис. 3.8). При этом важно отметить, что адгезия у синтезированных на подложке гораздо лучше, чем у нанесенных на подложку нанотрубок.

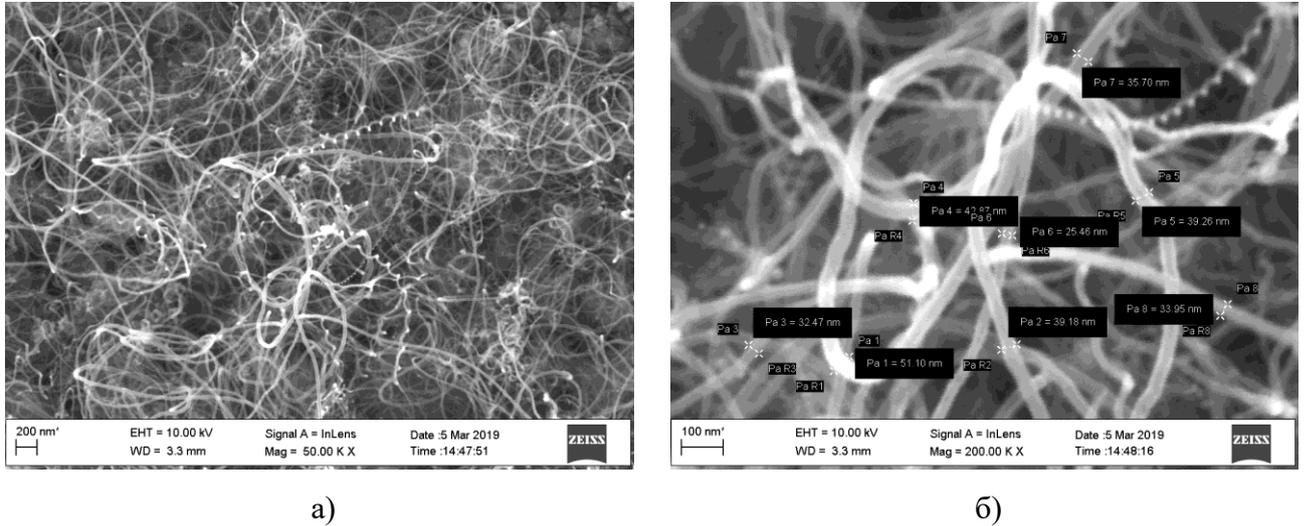


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на кварце (температура ПГО  $t=760$  °С, время ПГО – 30 мин): а), б) - при разном увеличении.

### 7) Профилированная подложка Si.

С помощью ионной литографии, пучка ионов FIB возможно профилирование поверхности для роста массивов углеродных нанотрубок определенных образом (см. рис. 3.9). В данном случае время пиролиза составляет секунды.

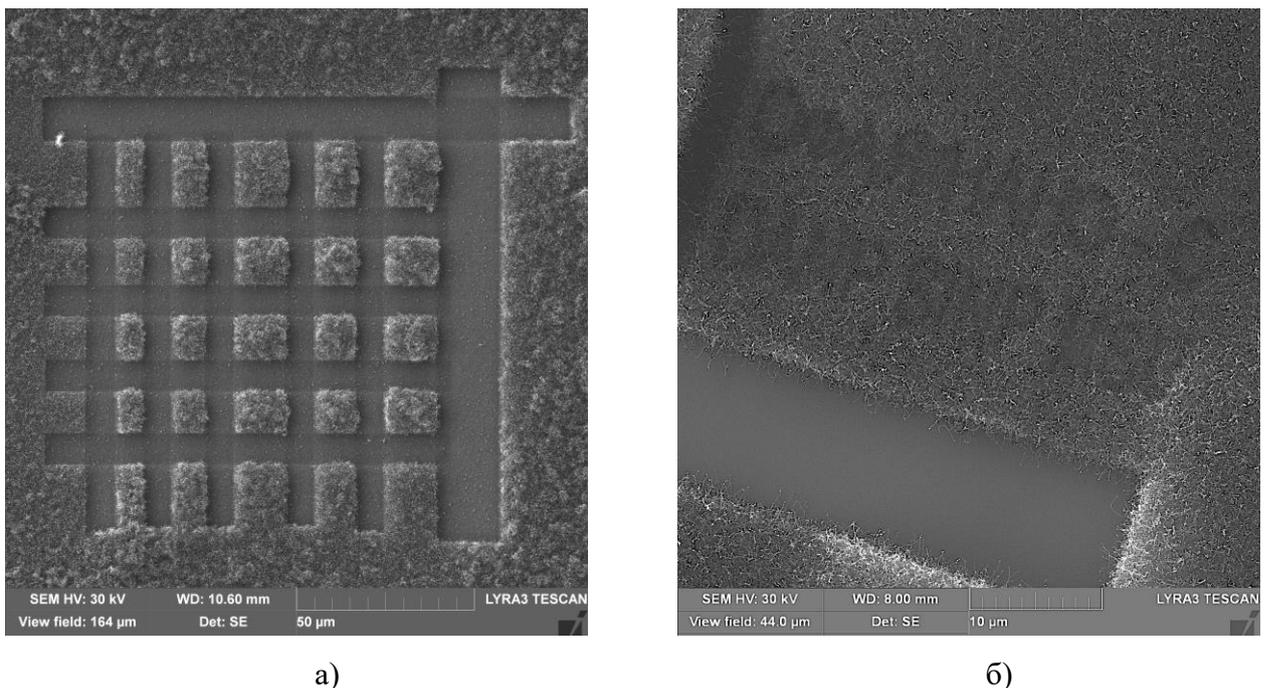
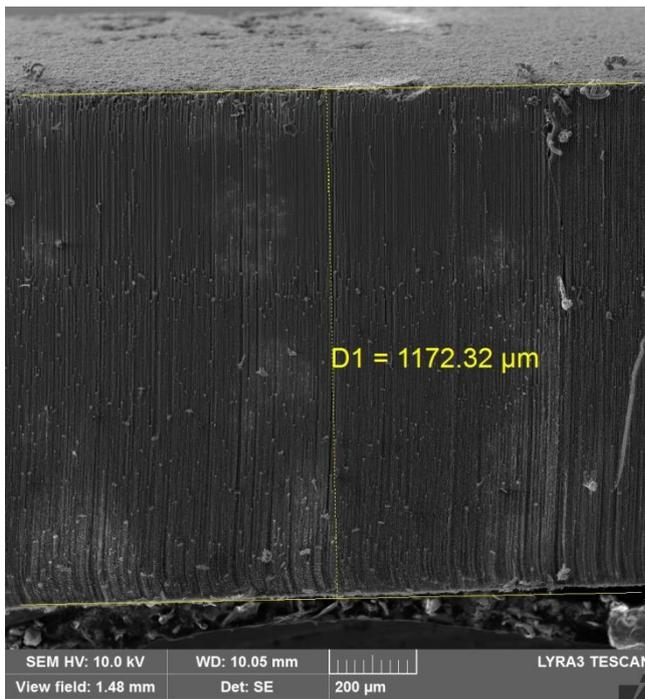


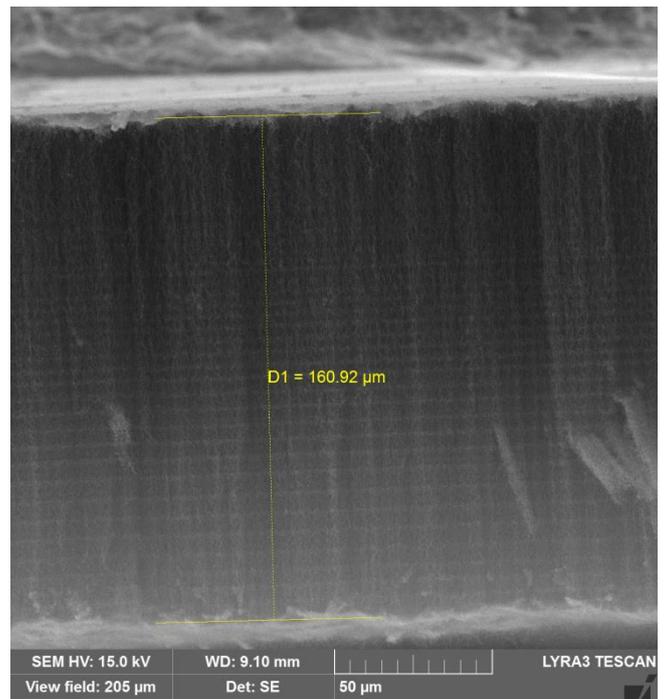
Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения получаемых углеродных нанотрубок на кремниевой профилированной подложке: а) литография, температура ПГО  $t=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , газ-ацетилен/водород, время ПГО – 60 с, б) обработанной ионным пучком FIB, литография, температура ПГО  $t=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , газ-ацетилен/водород, время ПГО – 18 с.

### 3.2. Структура массивов ВО УНТ

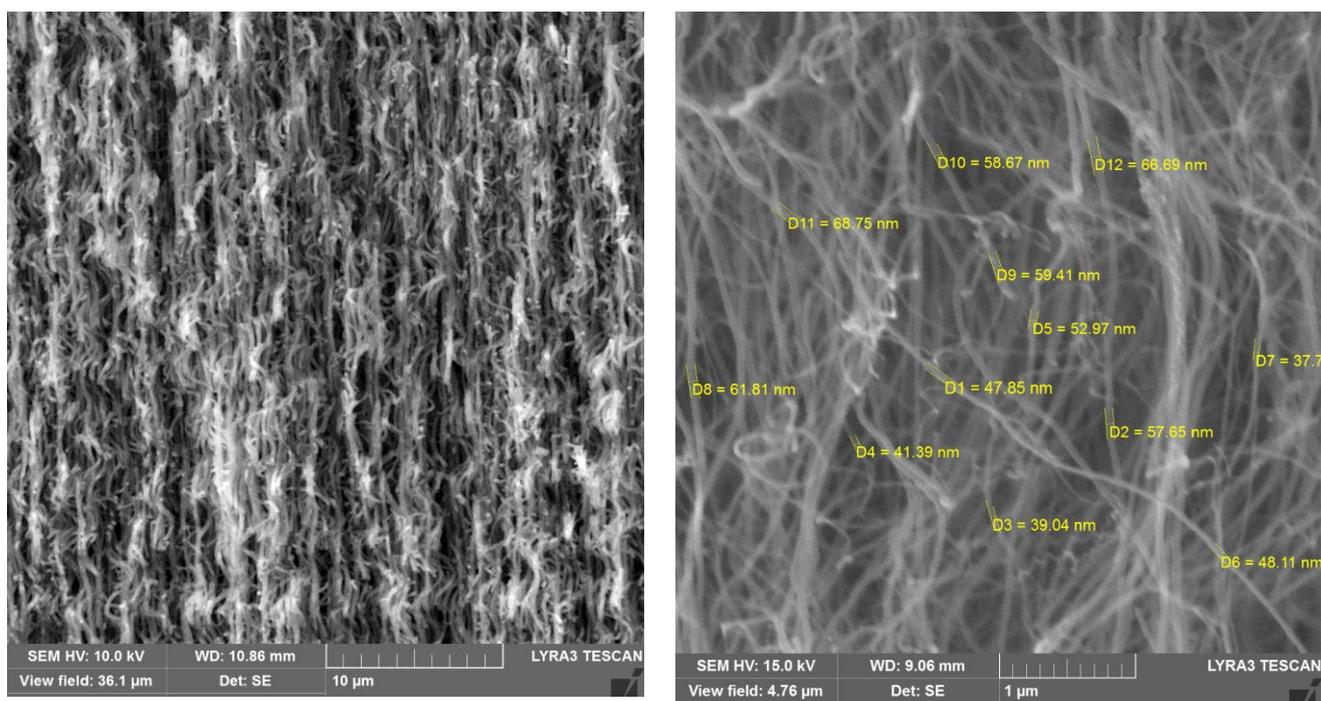
Разработанная методика синтеза УНТ позволяет получать достаточно большие по площади (до 15 мм x100 мм), плотные массивы вертикально ориентированных УНТ с высотой до 2,5 мм и достаточно однородные по высоте. Данные массивы были получены с применением ферроцена, растворенного в циклогексане. Ферроцен – один из самых легко доступных и используемых катализаторов среди класса сэндвичевых соединений. Некоторые изображения ориентированных УНТ или «лесов», полученных при различных режимах, представлены на рисунке 3.10.



а)



б)



в)

г)

Рисунок 3.10 – а) – г) массивы ориентированных УНТ, полученных методом ПГО при различных параметрах эксперимента (при различном увеличении).

Как видно из СЭМ-изображений, данным методом можно получить углеродные нанотрубки различного диаметра (1-250 нм) и различной длины (до 2,5 мм), все зависит от основных условий синтеза – температуры синтеза и времени синтеза.

### 1) Кремний.

Рост ориентированных массивов проводился на различных подложках. В одном случае рост УНТ происходил на подложке чистого кремния со слоем естественного окисла на поверхности. Каталитическими центрами для роста УНТ являются наночастицы железа, осажденного на поверхность подложки из испаренного раствора ферроцена в циклогексане. Длина УНТ зависит от концентрации ферроцена в смеси, времени осаждения и скорости подачи активной смеси. Было обнаружено, что при больших скоростях подачи смеси рост УНТ замедляется вплоть до прекращения, так как происходит снижение температуры реакционной зоны в области роста УНТ за счет более интенсивного испарения активной смеси, а также дестабилизации парового потока реакционной смеси по трубке реактора и образования турбулентности и зон рециркуляции. Практически для любой скорости подачи реагентов в систему возможен подбор соответствующих значений потока газа-носителя (в данном случае азота).

В результате экспериментов были подобраны наиболее оптимальные параметры для роста УНТ – скорости роста, количества аморфного углерода от расхода раствора реагента и потока газа-носителя. На рисунке 3.11 приведены несколько СЭМ-фотографий различных увеличений экспериментального образца с выращенным массивом («лесом») ориентированных УНТ на подложке из чистого кремния. На рисунке 3.7 а видно, что массивы ориентированных УНТ растут на плоскости и боковых сколах исходной подложки чистого кремния. Высота полученного массива ориентированных УНТ в данном эксперименте варьировалась в пределах 500 мкм. На рисунке 3.11б представлена область с рисунка 3.11а с большим увеличением. На рисунке 3.11 в видна деформация УНТ после вертикально приложенного усилия на границе скола. Видно, что при деформации УНТ работают вместе в едином массиве и имеют подобную форму деформации в результате трансляции усилий по высоте УНТ.

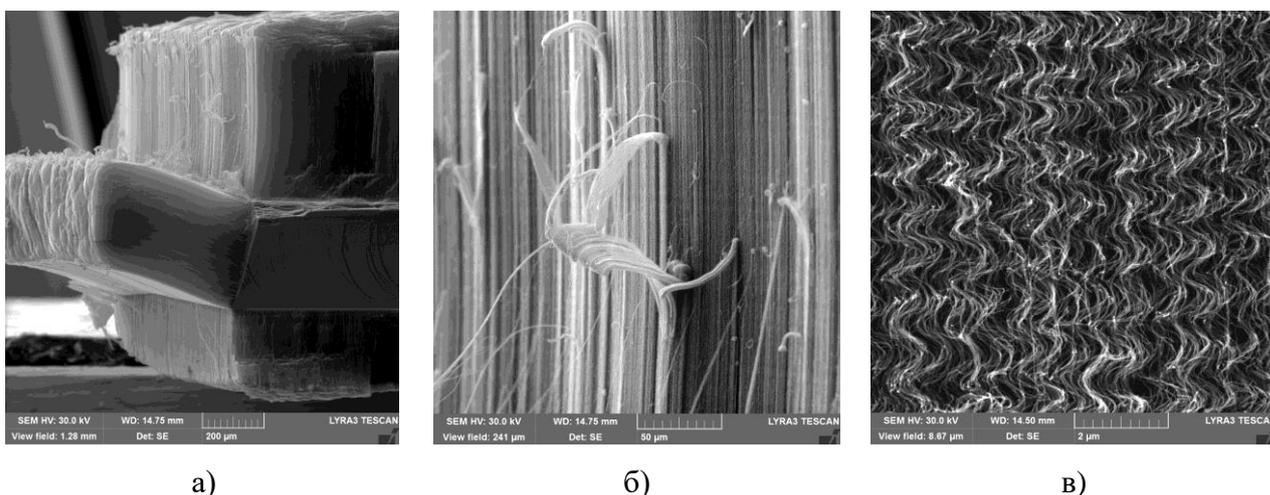
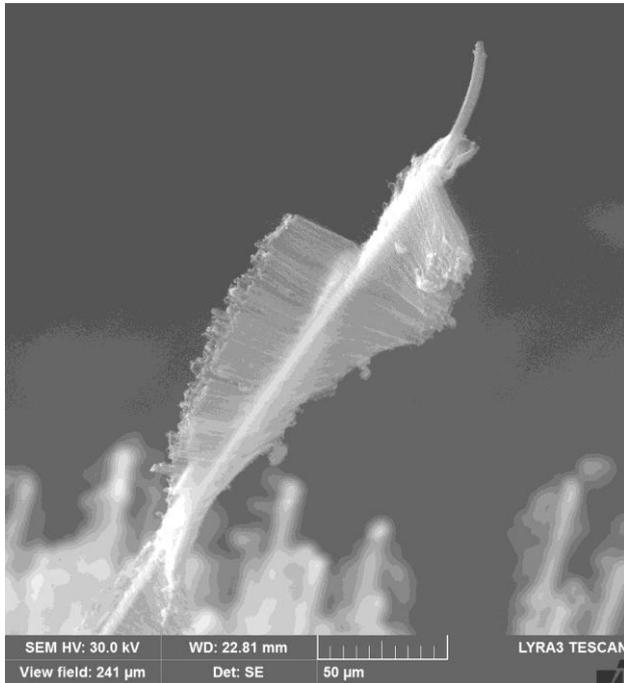


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения: а) ориентированных массивов УНТ на подложке из чистого кремния с естественным окислом кремния, б) увеличенный фрагмент вида а), в) высокого массива УНТ после вертикально приложенного усилия.

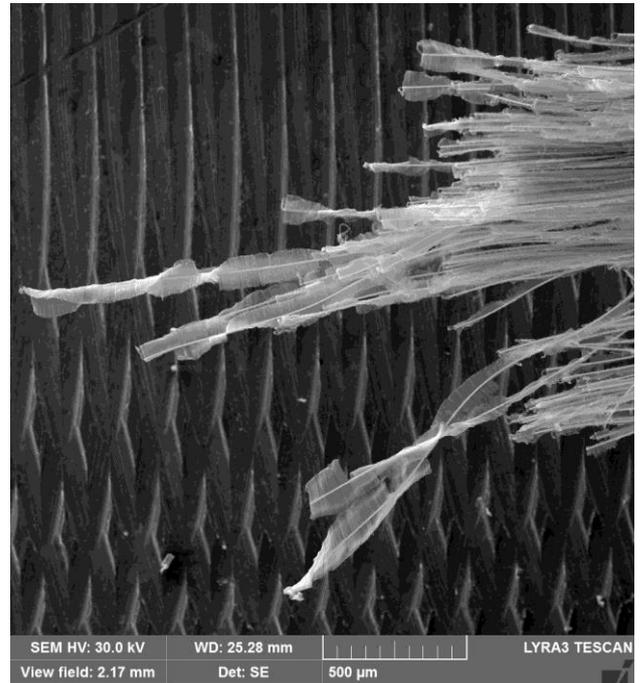
## 2) Каолиновая лента.

Рост массива ориентированных УНТ на нитях каолиновой ленты преобладающим образом происходит во взаимно перпендикулярных направлениях. Для исследования процесса роста массива ориентированных УНТ на материале ленты, сплетенной из каолиновой нити, они закреплялись перпендикулярно потоку газа-носителя, обогащенного парами раствора ферроцена в циклогексане. При уменьшении или прекращении потока газа-носителя сквозь нити или через каолиновую ленту прекращался и рост ориентированных УНТ. Этот факт отчетливо виден на областях выхода нитей из массива каолиновой ленты. На рисунке 3.12 представлены СЭМ-снимки выращенных массивов ориентированных УНТ на нитях каолиновой

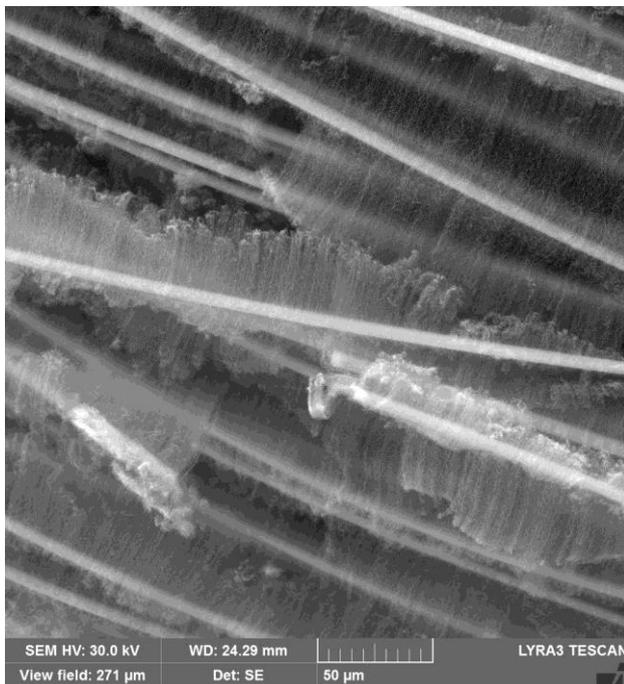
ленты. Наличие ориентированного массива УНТ между отдельными нитями каолиновой ленты существенно увеличивает ее плотность, что может быть использовано при разработке полимерных нанокомпозитов с высокими коэффициентами микротвердости.



a)



б)



в)

Рисунок 3.12 – Различные виды УНТ, выращенные на нитях каолиновой ленты.

Полученные в результате описанных экспериментов ориентированные массивы («леса») углеродных нанотрубок могут быть использованы для получения семейства полимерных нанокомпозитов с заданным направлением анизотропии. Данное свойство массивов УНТ

позволяет получать дисперсные системы с аномально высокими значениями электро-, теплопроводности и механических свойств.

### 3) Аксиально симметричные мезоскопические структуры МУНТ.

При определенных условиях синтеза [А7] на кремниевой пластине получают не просто ориентированные ннотрубки, а более сложные составные объекты – трубчатые структуры, стенки которых составляют ориентированные нанотрубки. Описания подобных структур в литературе найдено не было. Данные структуры имеют перспективу в качестве использования микроконтейнеров, например, для таргетной доставки лекарств или как хранилище различных химических веществ.

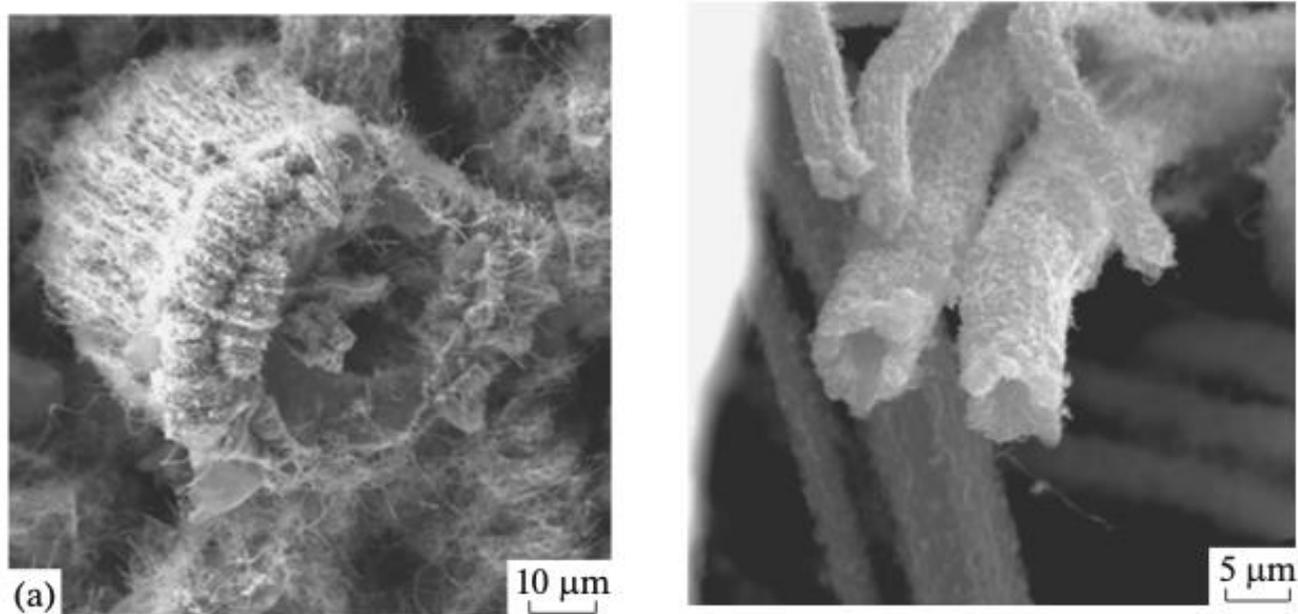


Рисунок 3.13 – Структуры из УНТ, выращенные на кремниевой пластине.

### 3.3. Кристаллическая структура МУНТ и включений катализатора (по результатам ПЭМ)

Было исследовано изменение фаз катализатора во время роста УНТ при непрерывной подаче частиц катализатора и его взаимодействие с УНТ [А6]. Показано, что частицы катализатора агломерируются либо в канале УНТ, либо внутри стенки УНТ, или со стороны внешней стенки УНТ, образуя нанокристаллы катализатора. Наблюдается множество структур  $\alpha$ -Fe (C),  $\gamma$ -Fe (C) и орторомбических  $Fe_3C$ -фаз. Моноклинное искажение кубической решетки  $\gamma$ -Fe (C) идентифицировано с ортами с  $c > a = b$  и квадратной базой, преобразованной в ромбическую. Искажение симметрии относится к одноосной симметрии инкапсулирующей трубки. Была исследована когерентность в атомном расположении на границе раздела между

частицами Fe и внутренней оболочкой углеродной нанотрубки, а также когерентность в атомном расположении соседних графеновых оболочек стенки УНТ.

Типичное СЭМ-изображение поперечного сечения массива ВО УНТ высотой 72 мкм представлено на рисунке 3.14. УНТ в массиве не прямые, а волнистые и расположены в вертикальной колонне, где нанотрубки контактируют с соседними нанотрубками либо напрямую, либо через запутанные расщепления.

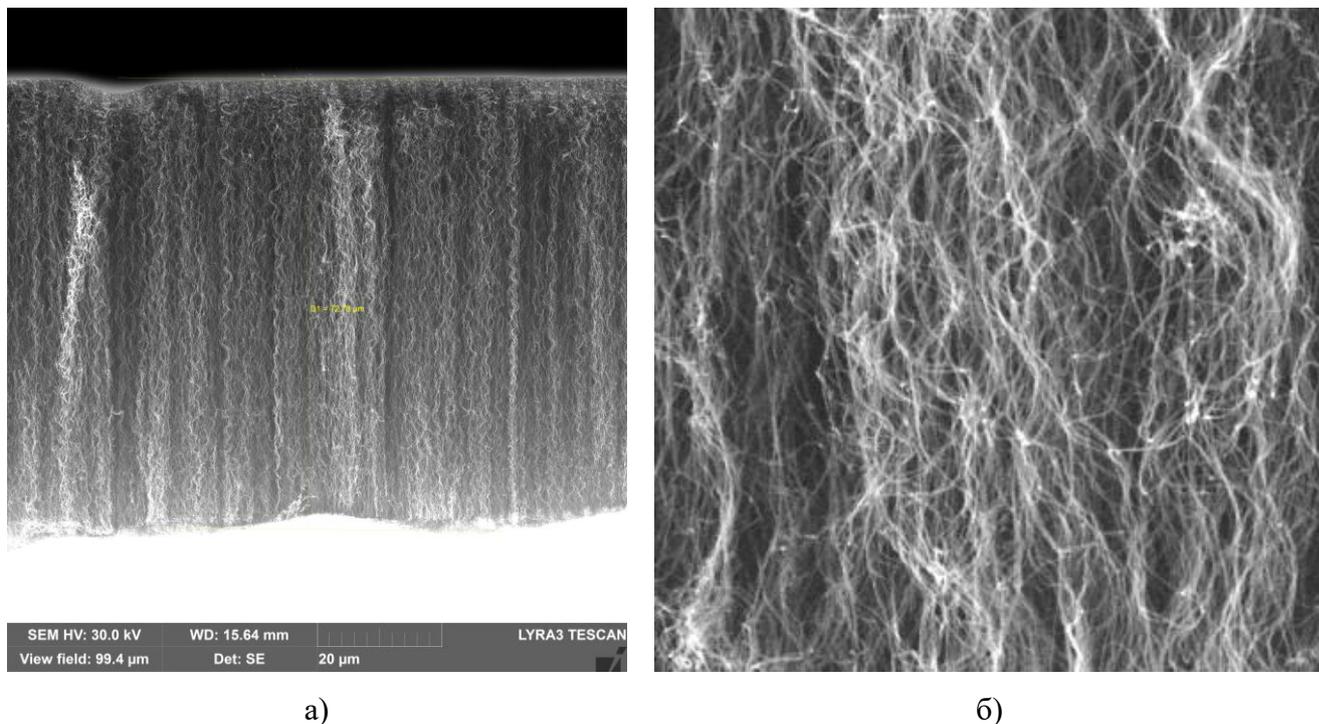


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображение: а) типичный вид массива УНТ сбоку, б) увеличенный фрагмент ориентированного массива УНТ.

Форма УНТ, полученных методом с инжектируемым катализатором, отличается от формы нанотрубок, которые были получены пиролитическим газофазным осаждением с предварительно осажденным катализатором, где УНТ были более запутанные и случайным образом ориентированные, и от дугового осаждения, когда УНТ являются прямыми или слегка согнутыми [177, 178]. На изображении ПЭМ (рис. 3.15) представлена пара толстых нанотрубок с тонкими отростками, служащими посредниками, связывающими УНТ в массивные колонны. Это обеспечивает определенную жесткость массива, достаточную, чтобы сохранить единство во время отделения массива от подложки.

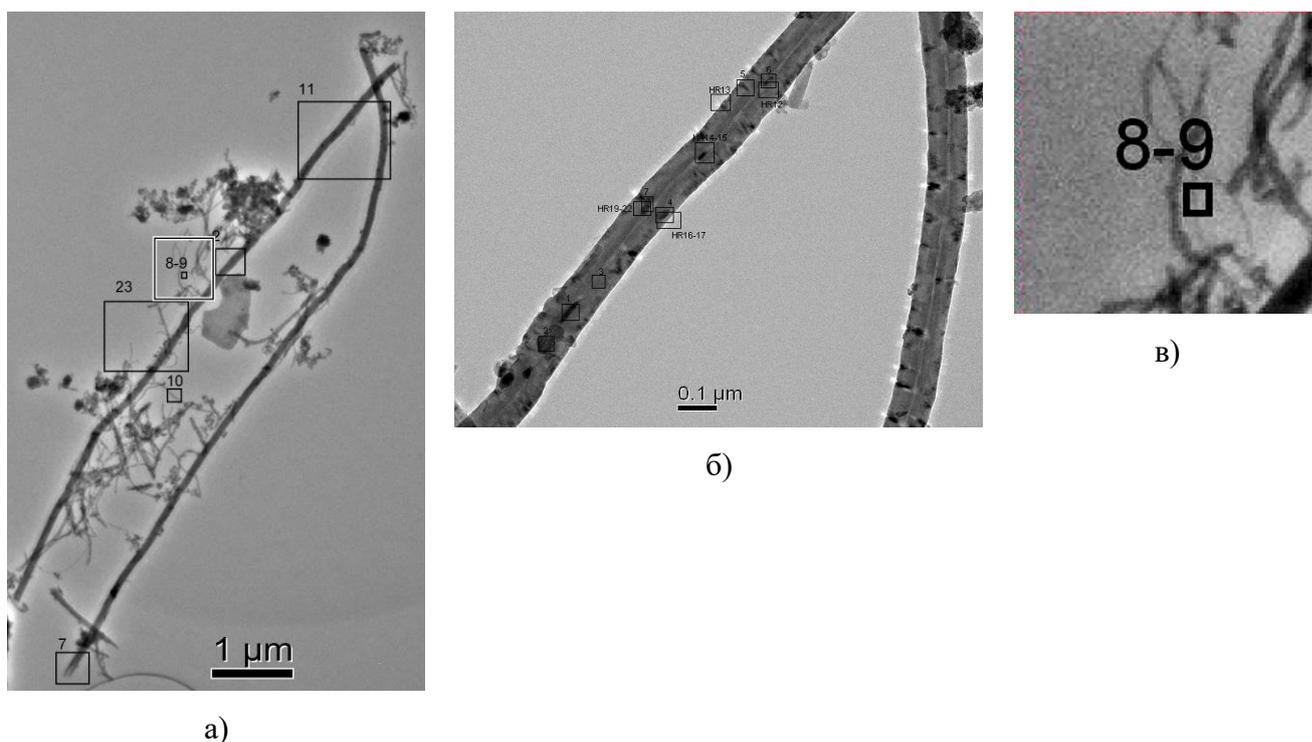


Рисунок 3.15 – Изображения с низким увеличением УНТ: (а) изображение ПЭМ из толстых и тонких МУНТ; (б) увеличенный фрагмент изображения показывает области с темным контрастом в УНТ, который является катализатором; (в) увеличенный фрагмент, включающий тонкую УНТ.

Как видно из снимков микроскопа, стенки УНТ состоят из нескольких оболочек, виден центральный канал, то есть данные структуры представляют собой многостенные нанотрубки (МУНТ). Диаметр УНТ варьируется от 10 нм (тонкие УНТ) до 90 нм (толстые). Внутренний диаметр изменяется от  $\approx 4$  до  $\approx 10$  нм. На изображении ПЭМ с высоким разрешением (рисунок 3.16) представлена нанотрубка с семью оболочками.

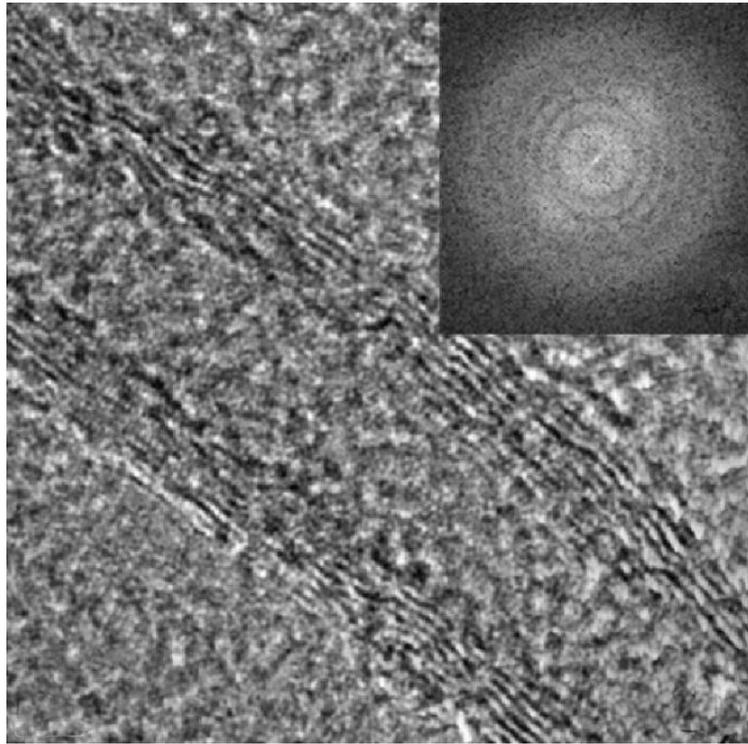


Рисунок 3.16 – ВРПЭМ-изображение фрагмента 8-9, обозначенное на рисунке 3.15а, 3.15в и картина быстрого преобразования Фурье изображения (во вставке).

Карта быстрого преобразования Фурье (БПФ) изображения ПЭМ с высоким разрешением состоит из серии ярких концентрических колец (вставка на рисунке 3.16). Второе кольцо в серии содержит два ярких диффузных пятна, соответствующих векторам обратного пространства, ориентированных перпендикулярно стенкам УНТ. Расстояние между точками соответствует волновому числу  $k = 5,47 / 2 \text{ нм}^{-1}$  и расстояние между стенками УНТ  $\approx 2 / 5,47 = 0,366 \text{ нм}$ . Это расстояние больше расстояния между графеновыми оболочками в графите (0,34 нм). Разница в расстоянии может объясняться внедрением либо изолированных, либо кластеров атомов железа внутрь стенок нанотрубки. Первое кольцо и центральный рефлекс в картине БПФ не показывают четких спекл-структур, соответствующих случайно распределенному контрасту, размытому инструментальной неопределенностью. Первое кольцо, вероятно, соответствует периодичности  $2 / 4,0 = 0,5 \text{ нм}$ , что, возможно, является отражением пористой аморфной углеродной поддерживающей пленки [179]. На рисунке 3.17 показано изображение ВРПЭМ УНТ с большим диаметром.

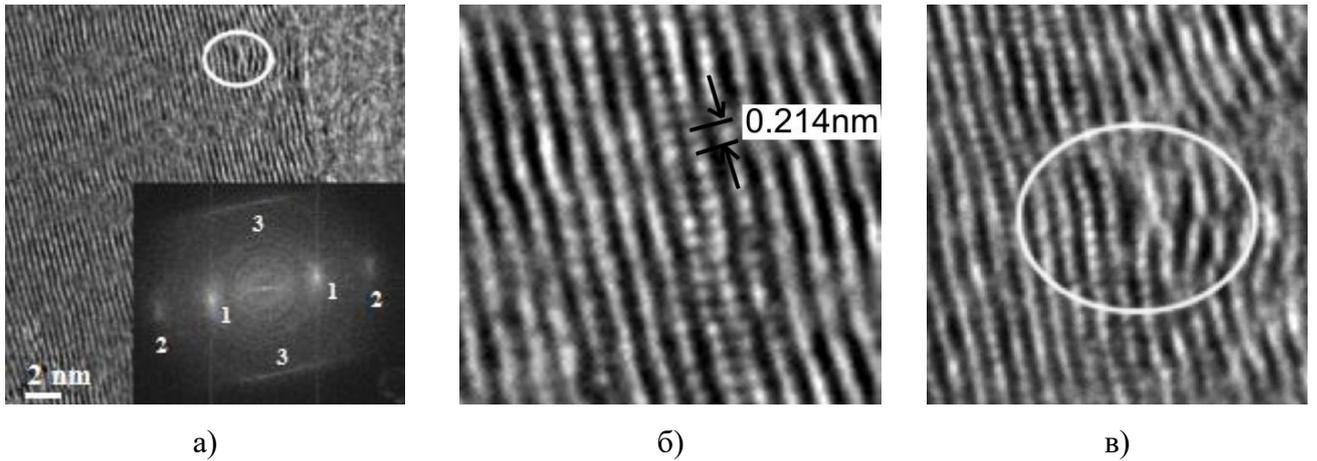


Рисунок 3.17 – ВРПЭМ-изображение фрагмента толстой нанотрубки (а) и карта быстрого преобразования Фурье; (б) увеличенное изображение с разрешением, позволяющем зафиксировать дискретизацию оболочек УНТ; (в) увеличенное изображение с расщеплением оболочки УНТ из (а).

Яркие пятна в изображении БПФ (1 во вставке) иллюстрируют хорошую пространственную периодичность графеновых оболочек в стенке со средним расстоянием между оболочками  $d_{1-1} = 2 / 5,841 = 0,342$  нм для двух внутренних пятен. Внешние два пятна (2) являются отражениями второго порядка ( $d_{2-2} = 2 / 11,821 = 0,169$  нм). Есть несколько особенностей в БПФ (во вставке на рисунке 3.17), на которые стоит обратить внимание. Прямые вертикальные линии, пересекающие пятна 1 оболочек УНТ, очевидно, не связаны с любой реальной структурой, а скорее являются ограничениями процедуры БПФ. Однако два отрезка прямых линий (3) параллельные линии, соединяющей графеновые рефлексы 1 и, следовательно, перпендикулярные линиям оболочек в изображении УНТ могут быть отражением внутренней периодической дискретности структуры оболочек. Этот вид вытянутости рефлекса (streaking=стрикинг), вместо точечного рефлекса, в обратном пространстве называется термином «стержни» или «relrod» в терминологии ПЭМ и отражает эффект формы объекта, т.е. малый размер объекта в определенных направлениях. Интенсивность электронного пучка, дифрагированного в идеализированном тонком образце фольги с размерами  $N_a \mathbf{a}$ ,  $N_b \mathbf{b}$ ,  $N_c \mathbf{c}$  записывается как:

$$I = F^2 [(\sin^2(\pi N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) / \sin(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})) [(\sin^2(\pi N_b \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}) / \sin(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{b})) [(\sin^2(\pi N_c \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}) / \sin(\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}))], \quad (3.1)$$

где  $F$  - структурный фактор,  $\mathbf{K}$  - изменение волнового вектора  $k$  из-за дифракции [180, 181]. Большое количество атомных плоскостей рассеяния дает острые точечные отражения, в то время как ограниченное число плоскостей в одном направлении, например, направлении  $y$ , перпендикулярному плоскости графеновой оболочки, дает разброс вектора  $\mathbf{K}$ , в соответствии с соотношением [180, 181]:

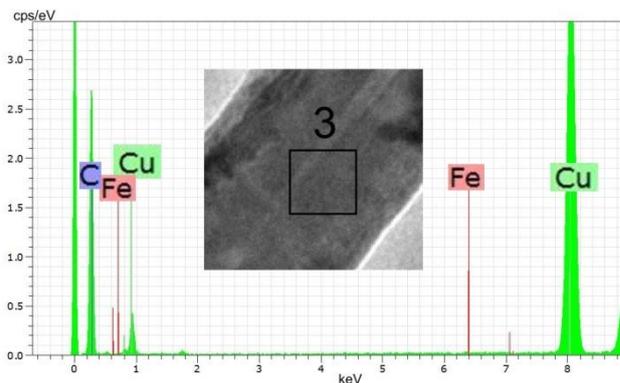
$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = C / (2 N_b), \quad (3.2)$$

где  $C$  – целое число. Когда длина полосы  $2K$  равна  $3,241 \text{ nm}^{-1}$ , получаем  $N_b b / C = 0,309 \text{ nm}$ , что приблизительно соответствует ближайшему графеновому расстоянию в графите для  $C = 1$ . Можно заключить, что когерентное расположение атомов в соседних графеновых оболочках очень ограничено или, другими словами, когерентность в среднем довольно слабая. Таким образом, не существует структурного согласованного расположения атомов в оболочках МУНТ.

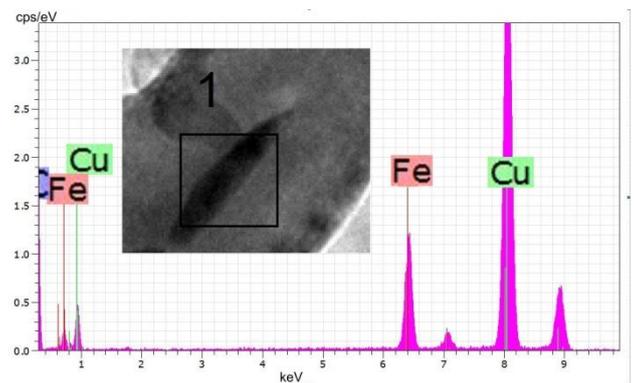
Расстояние  $9,411 \text{ nm}^{-1}$  между стрикингами на карте БПФ (вставка на рисунке 3.17) дает расстояние в направлении  $x$ :  $d = 2 / 9,411 = 0,213 \text{ nm}$ , что соответствует прямой оценке периода дискретности от ВРПЭМ-изображения оболочек УНТ (рис. 3.17б).

Изображения оболочек УНТ не выглядят идеально. Они демонстрируют искажения, такие как изгибы оболочки или как вид краевых дислокаций (очерчены эллипсом на рисунках 3.17а, 3.17в). Удлиненные кусочки черного контраста между оболочками вблизи дислокации указывают, что дислоцированные области могут быть вызваны осаждением катализатора в виде субнанометровых частиц.

Темные контрастные области также видны в больших масштабах изображения (рис.3.15б). Этот контраст виден в центре, а также на периферии нанотрубки. Некоторые области представляют собой удлиненные стержнеобразные объекты, выровненные параллельно оси нанотрубки. Другие имеют треугольную форму с вершиной, ориентированной к центру канала. С помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) установлено, что возникновение, по крайней мере, некоторых из этих контрастных областей обусловлено присутствием Fe-содержащих частиц.



а)



б)

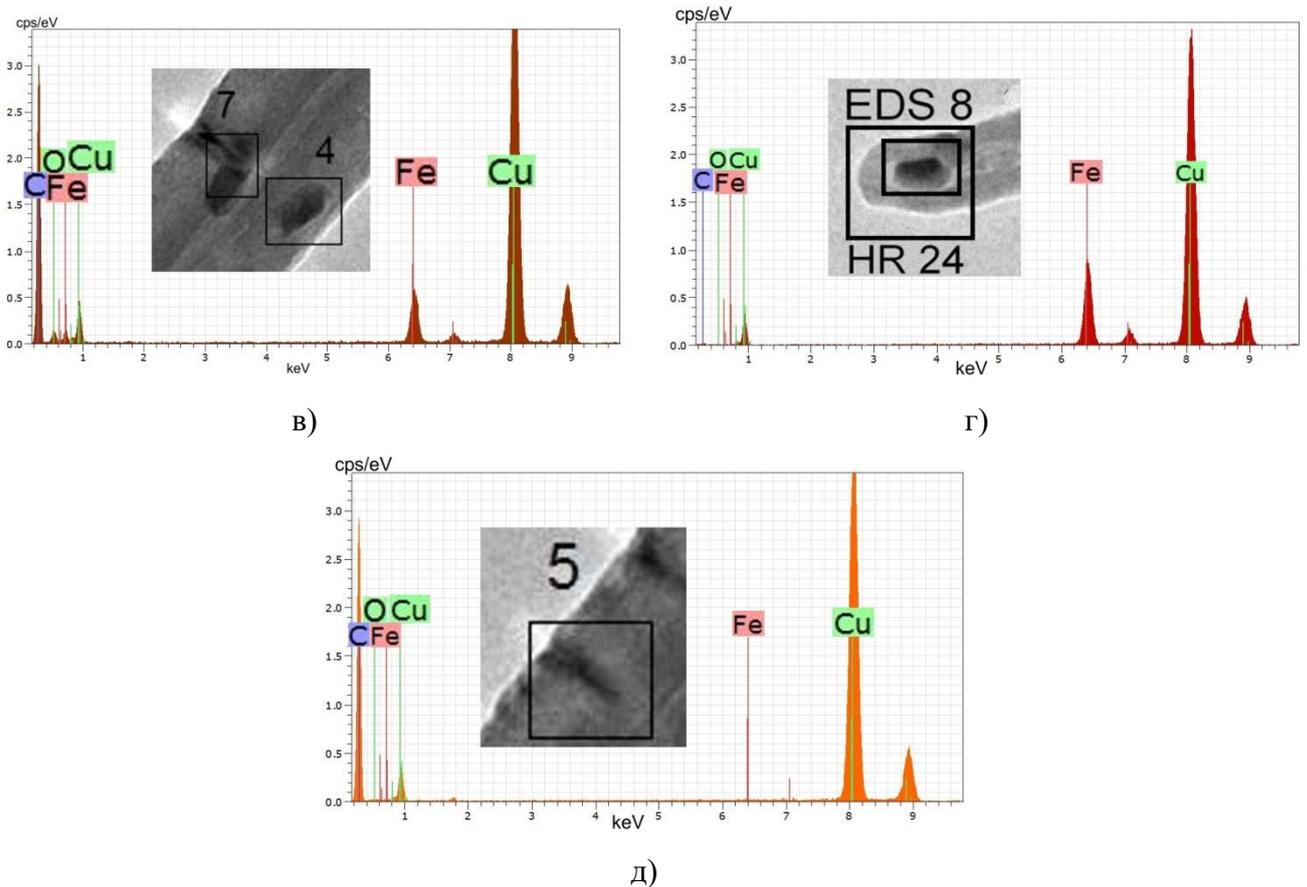


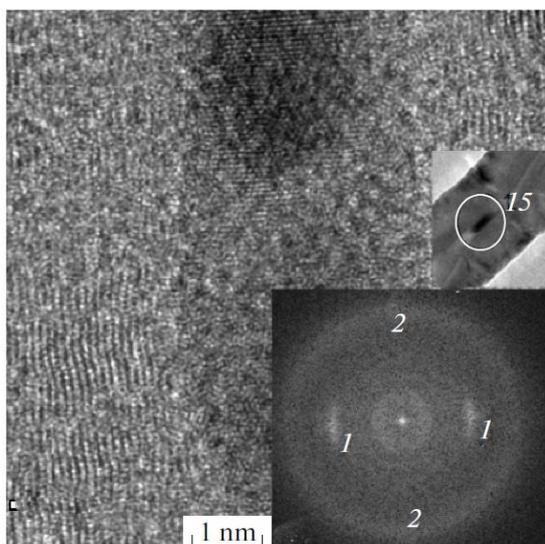
Рисунок 3.18 – ЭДС-спектры различных областей УНТ: (а) чистая УНТ; (б) Fe в канале УНТ; (в) Fe в стенках УНТ; (г) Fe в канале тонкой УНТ близко к верхушке УНТ; (д) треугольное контрастное пятно на периферии УНТ.

Спектры ЭДС показаны на рисунках 3.18а – 3.18д в разных положениях вдоль УНТ, отмеченных на фигуре 3.15б, и увеличены во вставках. Спектр на рисунке 3.18а, измеренный в чистой области УНТ состоит преимущественно из линий С и Сu (из-за сетки и держателя образца на основе Сu). В спектре нет следов железа (рис. 3.18а). Напротив, сильные линии Fe в спектре (рис. 3.18б) появляются с темной удлиненной частицей в канале УНТ, когда пучок перемещается в положение 1. Таким образом, можно сделать вывод, что это железосодержащая частица. Метод ЭДС не может определить является ли эта частица чистым Fe или карбидом Fe<sub>3</sub>C. Эту проблему можно решить с помощью ВРПЭМ. Спектр на рисунке 3.18в измеряли в положении 7. Это та область, где частицы Fe слегка смещаются из канала УНТ. Спектр, помимо линий Fe, также показывает, что имеется кислородная К-линия, что указывает на то, что Fe-частица, по меньшей мере, частично окисляется, что свидетельствует о том, что частицы Fe могут расти не только в центрах канала, но и на периферии УНТ.

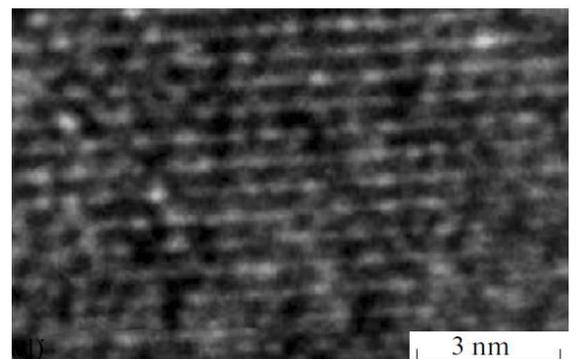
На рисунке 3.18г показано, что кислород отсутствует в Fe на вершине тонкой УНТ. Спектр на рисунке 3.18д измеряли на периферии УНТ в темной контрастной области.

Поскольку нет указаний на наличие каких-либо элементов, кроме углерода и меди, по спектрам ЭДС темная контрастная область в изображении является результатом дефектов структуры, а не из-за наличия тяжелого элемента в этой области УНТ.

Наблюдения с помощью ВРПЭМ частиц Fe обеспечивают важную информацию об их структурах. Изображение ВРПЭМ темно-контрастной области в центре углеродных нанотрубок показано на рисунке 3.19а. Положение контрастирующих частиц под номером 15 показаны в нижней вставке на рисунке 3.19а. Быстрое преобразование Фурье изображения показано во вставке на рисунке 3.19а. Диаграмма БПФ показывает, что, поскольку в предыдущих случаях имеются рефлексы (1), соответствующие стенкам УНТ с интервалом  $d_{1-1} = 2 / 5.791 = 0,345$  нм, что соответствует расстоянию в графеновых плоскостях кристаллического графита. Кроме того, имеется внешнее диффузное кольцо с двумя слабыми пятнами (2) на карте БПФ, которые соответствуют плоскостям, ориентированным почти перпендикулярно к стенкам УНТ. Межплоскостное расстояние, рассчитанное из БПФ,  $d_{2-2} = 2 / 9,8 = 0,204 \pm 0,003$  нм, соответствует прямой оценке интервалов между плоскостями, видимыми в области темного контраста в изображении с высоким разрешением и на границе темной контрастной области частицы, рис. 3.19б. Отметим, что это расстояние между плоскостями приблизительно соответствует расстоянию между (110) плоскостями объемноцентрированной кубической решетки (оцк)  $\alpha$ -Fe (0,2027 нм) или плоскостями ( $1\bar{1}1$ ) гранецентрированной кубической решетки (гцк)  $\gamma$ -Fe (0,2067 нм) или плоскостями (220) и ( $\bar{2}20$ ) орторомбической решетки  $Fe_3C$  (0,2031 нм). На рисунке 3.19б наблюдается также дискретность в изображении этих плоскостей с наименьшим расстоянием 0,21 нм между яркими точками контраста. Изображение не обеспечивает более детальной идентификации частицы.



а)



б)

Рисунок 3.19 – Изображение-ВРПЭМ частицы Fe в канале УНТ (а), изображение с малым

увеличением, показывающее местоположение частицы Fe (в верхней вставке), карта быстрого преобразования Фурье изображения (в нижней вставке); б) ВРПЭМ-изображение фрагмента частицы Fe.

На рисунке 3.20а представлено изображение ВРПЭМ области под номером 16 (см. нижнюю вставку). Частица Fe расположена на периферии МУНТ. Два ярких пятна в диаграмме БПФ (1 в верхней вставке на рисунке 3.20а) соответствуют изображению оболочек УНТ, разделенным расстоянием  $d = 2/5,291 = 0,378$  нм. Значительное отклонение от 0,34 нм графитового интервала очевидно из-за влияния частицы катализатора, которая визуализируется в виде кристаллита (верхняя вставка на рисунке 3.20а). Анализ рефлексов 2, 3 и 4 на диаграмме позволяет идентифицировать рефлексы БПФ как цементит  $Fe_3C$  с зонной осью  $\mathbf{V}=[131]$ . Соответствующая имитированная обратная решетка показана на рисунке 3.20б (использовалась программа CaRIne Crystallography 3-1 [182]). Важно также отметить, что полосы УНТ перекрывают  $Fe_3C$  (рис. 3.20а), подтверждающие включение цементита в стенки УНТ.

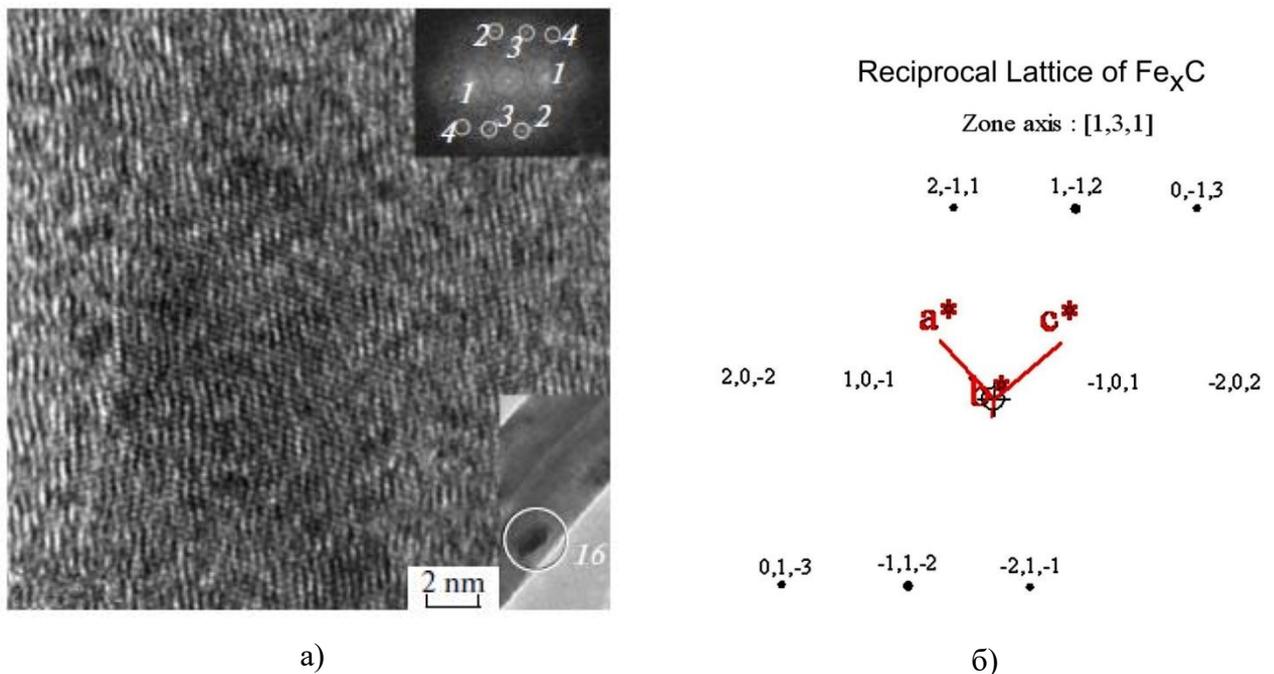
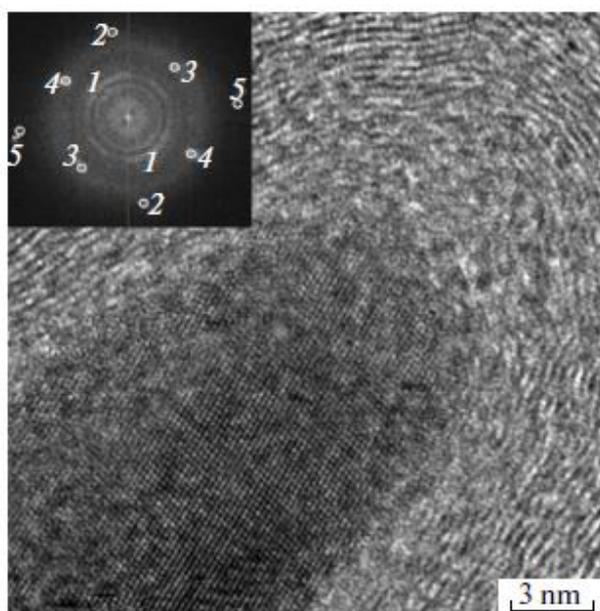


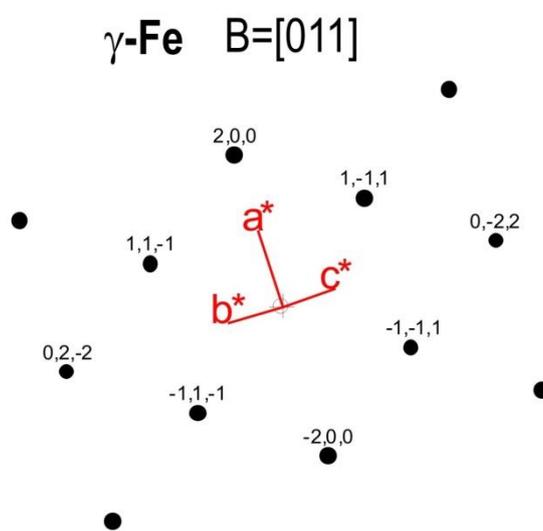
Рисунок 3.20 – (а) ВРПЭМ-изображение частицы Fe на периферии УНТ, расположение частицы Fe (область 16) (в нижней вставке); карта быстрого преобразования Фурье (в верхней вставке); (б) моделированная карта рефлексов обратной решетки для зонной оси  $\mathbf{V} = [131]$  орторомбической фазы  $Fe_xC$  ( $x = 3$ ).

Другой случай наночастицы катализатора проиллюстрирован на рисунке 3.21а, где Fe-частица показана полностью инкапсулированной в канале на конце УНТ. Карта быстрого преобразования Фурье показывает три кольца и четыре точечных рефлекса. Регулярные

графеновые слои, окружающие частицу, дают почти однородное кольцо 1, более интенсивное и соответствующее межслоевому интервалу в МУНТ, равному  $d_{1-1} = 0,375$  нм. Это расстояние близко к приведенному выше. Точечные рефлексы 2-5, обведенные кружком для более легкого распознавания, расположены на расстояниях, соответствующих межплоскостным интервалам 0,179, 0,277, 0,216 и 0,142 нм соответственно. Эти межплоскостные интервалы, вместе с общей конфигурацией рефлексов, приводят к идентификации инкапсулированного Fe (рисунок 3.21а) как деформированного кристалла  $\gamma$ -Fe (C) с осью зоны  $\mathbf{V} = [011]$  (вставка на рисунке 3.21а) и решеткой с параметром  $a = 0,3573 + 0,0033C = 0,358$  нм, где C - концентрация углерода,  $C \approx 0,3$  ат.%. Пятна 2, 3, 4 и 5 соответствуют плоскостям (200),  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ , и  $(02\bar{2})$ . Расстояния между плоскостями  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ , и  $(02\bar{2})$  больше на 9,8, 4,5 и на 12,2 процентов, чем соответствующие расстояния в  $\gamma$ -Fe. Другими словами, в дополнение к общему расширению решетки, разница в расстояниях между двумя первыми рефлексами указывает на искажение кубической решетки. Анализ показывает, что это искажение можно представить как небольшое преобразование решетки оцк в моноклинную решетку с ортами  $c > a = b$  и ромбическим основанием. Такая деформация, вероятно, указывает на существование промежуточной фазы на пути к орторомбическому  $\text{Fe}_3\text{C}$ , описанному в [183].



а)



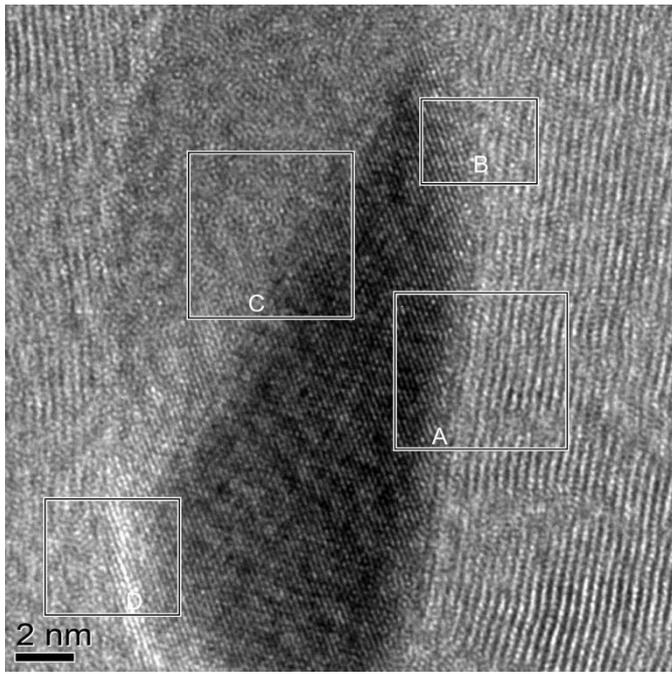
б)

Рисунок 3.21 – (а) ВРПЭМ-изображение частицы Fe в конце канала УНТ с диаграммой быстрого преобразования Фурье с окруженными отражениями (во вставке); (б) – карта рефлексов обратной решетки  $\gamma$ -Fe с зонной осью  $\mathbf{V} = [011]$ .

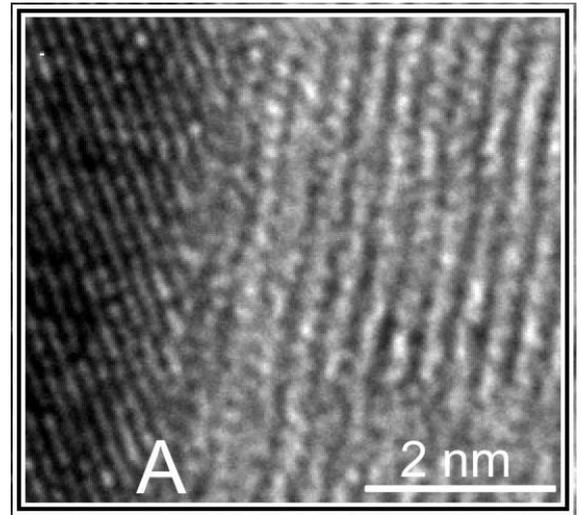
На рисунке 3.22а показана другая частица Fe в канале УНТ. В отличие от предыдущих изображений это демонстрирует четко определенные грани частицы Fe. Увеличенные

изображения с разных сторон интерфейса частица / УНТ показаны на рисунках 3.22б-3.22д. Грани очерчены на рисунке 3.23а, карта быстрого преобразования Фурье, показанного на рисунке 3.22а, представлена на рисунке 3.23б. Согласно карте БПФ расстояние между УНТ-оболочками  $d_{1-1} = 2/5.811 = 0,344$  нм, что хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием в графите (пятна 2 являются отражениями второго порядка,  $d_{2-2} = 0,172$  нм). Рефлексы БПФ частицы Fe представлены пятнами 3 и плоскостными цепочками на изображении ВРПЭМ с межплоскостным расстоянием 0,178 нм, что близко к расстоянию между плоскостями (200) в  $\gamma$ -Fe. Грань А ориентирована параллельно краям УНТ. Грани, обозначенные как В и D (рисунок 3.22а), более диффузные, чем другие грани, являются преимущественно ориентированными вдоль плоскости (200), в то время как грань С составляет угол  $\alpha = 55^\circ \pm 1^\circ$  с гранью В, которая находится в хорошем согласии с углом  $54,74^\circ$  между плоскостями (200) и (111) в решетке FCC. Угол между гранями А и В равен  $\beta = 150^\circ - 153^\circ$ , что близко к значению угла  $154,76^\circ$  между  $(\bar{2}00)$  и  $(3\bar{1}\bar{1})$  в кубической решетке. Эта идентификация не является однозначной, поскольку грань А может быть визуально ограничена больше стенками УНТ, чем взаимной ориентацией кристаллографических плоскостей в Fe-частице. Если это так, полюс изображения частицы Fe является полюсом [011] так же, как и для частицы на рисунке 3.21а.

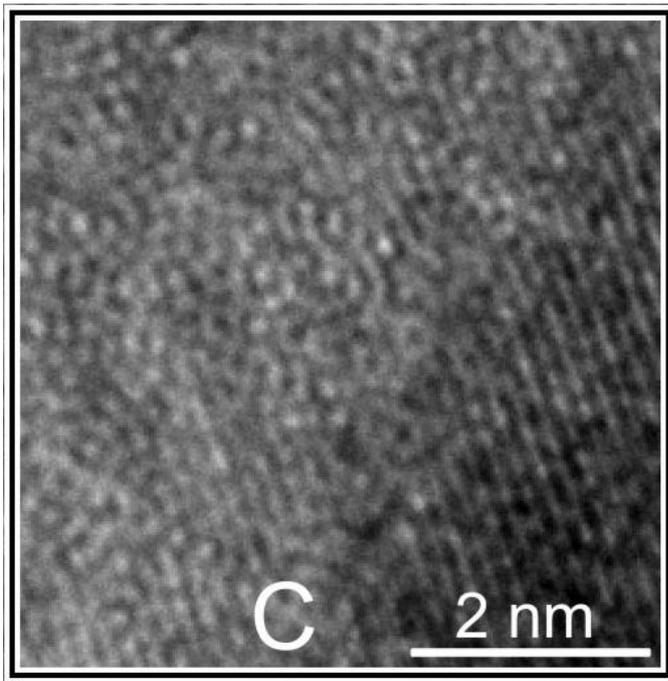
Тщательный осмотр границ от А до D между частицей Fe и стенками УНТ не дает доказательства когерентности интерфейса. В большинстве случаев существует сильное искажение интерфейса, которое имеет ту же толщину в пару оболочек УНТ. Первичная оценка расстояния несоответствия между плоскостью (200), разрезаемую гранью А ( $0,179 / \cos(151,5^\circ - 90^\circ) = 0,375$  нм) и типичный дискретный контраст вдоль стенки УНТ  $\approx 0,24$  нм, что можно оценить из рисунка 3.23в, приводит к слишком большому значению несоответствия  $((0,375 - 0,24) / 0,24 = 0,56$  или  $(0,375 - 0,24) / 0,375 = 0,36$  или  $(0,375 - 2 \times 0,24) / 0,375 = -0,28$ ). Это можно рассматривать как объяснение структурного беспорядка и отсутствия структурной когерентности на интерфейсе и индикацию сложного механизма роста УНТ, где роль катализатора Fe все еще выясняется.



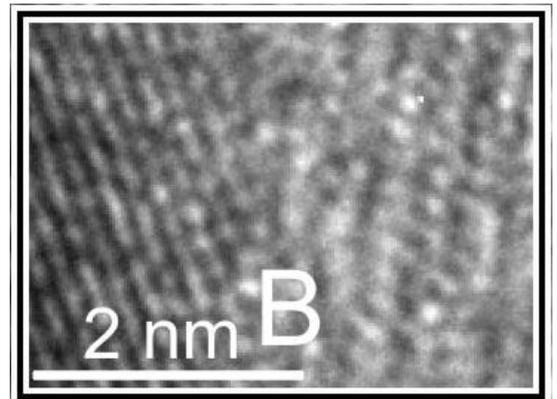
a)



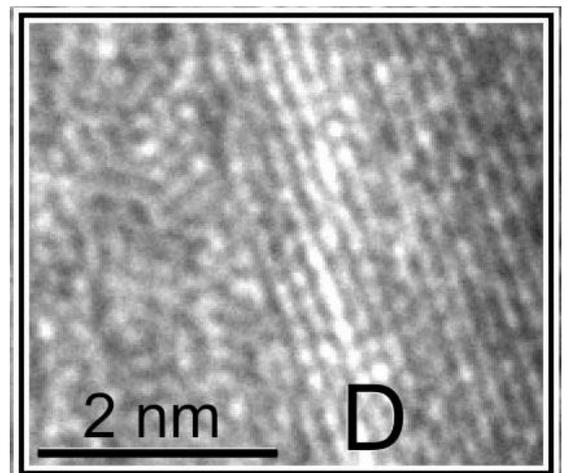
б)



г)



в)



д)

Рисунок 3.22 – Изображение с высоким разрешением областей А, В, С, D.

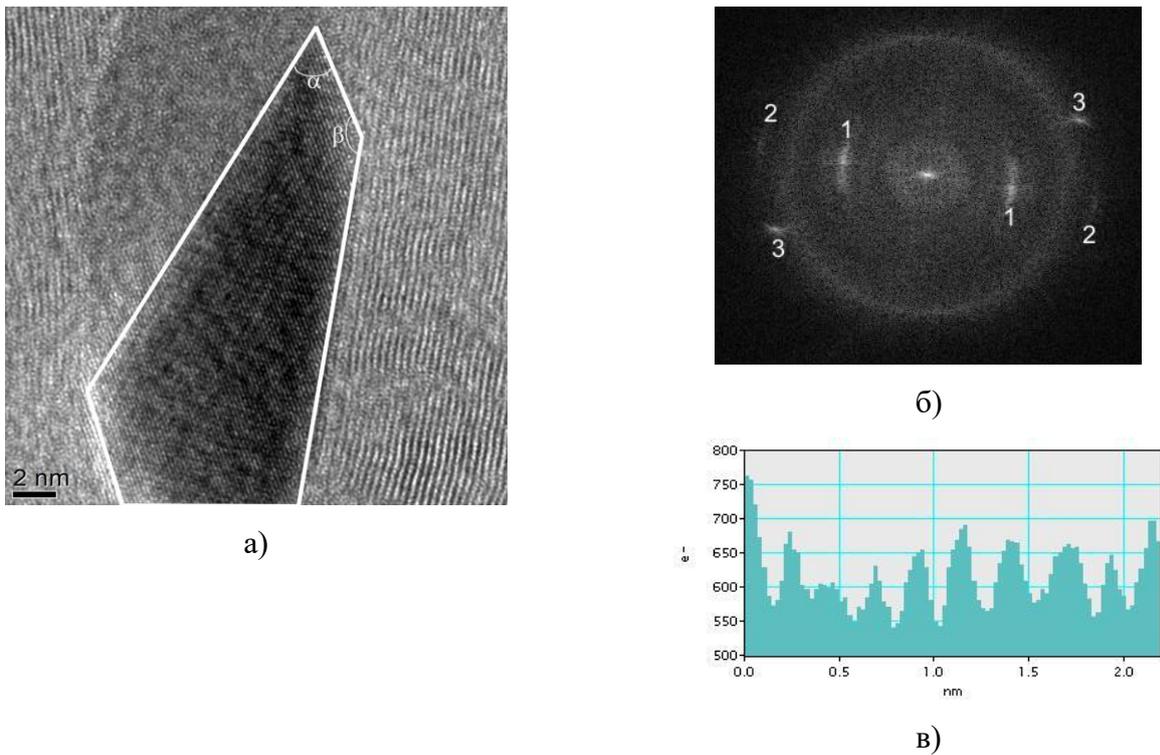


Рисунок 3.23 – Такое же изображение, как на рисунке 3.22а, но с очерченными границами (а); карта БПФ (б); типичная модуляция контраста оболочки УНТ вдоль границы А (в).

Большая площадь роста массива ориентированных УНТ является очень перспективной тенденцией, если высота, плотность упаковки, аспектное соотношение и другие важные характеристики отдельных УНТ находятся под контролем во время роста. В конкретном методе ПГО роль и поведение железа, непрерывно поставляемого из ферроцена во время роста, имеет большое значение. Структурное соответствие УНТ и железа, возможно, важный ключ к решению проблемы. Было показано, что большая часть УНТ имеет многослойную конструкцию, содержащую ростки тонких трубок. Нанокристаллы железа наблюдались в канале УНТ, а также встроенными в стенки УНТ. На стенах УНТ были также участки, где Fe не обнаружено. Это позволило предположить, что кластеризация нанокристаллических частиц Fe и дефицит железа в окружающих УНТ связаны с диффузией атомного Fe. Диффундирующие атомы Fe могут двигаться по каналу или между стенками УНТ, скользить по поверхности УНТ, а затем проникать через оболочки. Движущей силой для такого движения является давление в УНТ из-за присутствия Fe либо в замещающем, либо в междоузельном положении внутри оболочки, либо между оболочками. Это давление проявлялось в расширении межплоскостного интервала УНТ и его восстановление до значения межпланарного расстояния в графите в областях, окружающих кластеры Fe. Наблюдение кластера в стенке УНТ, как показано на рисунке 3.20, является наиболее удивительным. Очевидно, что кластер был сформирован одновременно со стенками УНТ.

Частицы Fe были найдены в виде  $\gamma$ -Fe с увеличенным параметром решетки и моноклинным искажением решетки, а также в виде орторомбического  $\text{Fe}_3\text{C}$  с  $\delta \approx 3$  и фазой  $\alpha$ -Fe(C). Предполагается, что атомные и субнаноразмерные кластеры растворяются в стенках УНТ, увеличивая межслоевое расстояние. Аналогичный набор фаз  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe и карбида Fe был найдено в [184]. Фаза цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  с зонной осью  $\mathbf{V}=[131]$  внутри канала УНТ была идентифицирована ранее в [211], а в работе [185] инкапсулированной в углеродных нанокапсулах. О полном наборе  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe и фазы  $\text{Fe}_3\text{C}$  сообщалось в [186].

Полученные нами данные довольно сильно отличаются от предыдущих исследований. Показано, что, по крайней мере, некоторые наночастицы Fe в фазе  $\gamma$ -Fe увеличивают параметр решетки из-за присутствия растворенного углерода. Была найдена  $\gamma$ -фаза с кубической решеткой, трансформированной в моноклинную. Моноклинная решетка имела орты  $c > a = b$  и квадратную основу, искаженную в ромбическую (см. Приложение 3). Искажение можно объяснить одноосной анизотропией напряжения, индуцированного УНТ, и наличием углерода в решетке, который занимает междоузельные позиции. Ограничение, налагаемое стенками УНТ, приводит к радиальному сжатию кристаллов Fe в канале, в то время как продольное расширение нанокристаллов почти свободно.

Простые оценки несоответствия между решеткой железа и УНТ не дают оснований надеяться, что интерфейс Fe / УНТ может быть структурно когерентным. Вместо этого, можно наблюдать определенный беспорядок в пределах пары соседних оболочек. Это наблюдение не исключает влияния катализатора Fe на структуру УНТ, поскольку окончательное изображение «заморожено» при комнатной температуре, тогда как при  $850^\circ\text{C}$  УНТ растет в динамическом режиме с меньшим размером частиц. При этой температуре Fe-частица может быть механически более мягкой и легко адаптироваться к решетке УНТ. Охлаждение приводит к образованию краевых и других дислокаций не только на границе раздела как показано изображениями ВРПЭМ, но также и в объемной структуре стенки (рисунки 3.17а, 3.17в).

Дискретный контраст оболочек МУНТ появляется во многих изображениях ВРПЭМ, хотя модуляция контраста в большинстве частей изображений сглаживается из-за ограниченного пространственного разрешения. Предположим, что эти контрастные модуляции отражают расположение атомов в графеновых оболочках. Атомное разрешение многостенных углеродных нанотрубок было описано ранее [187, 188]. Периодичность 0,213 нм модуляции контраста находится в точном соответствии с проекцией на ось УНТ  $\langle 001 \rangle$  ( $0,246 \cdot \cos 30^\circ = 0,213$  нм). Такое, даже чрезмерно точное, соответствие можно рассматривать как указание на тип хиральности «кресло» этой конкретной оболочки УНТ. Однако определенной согласованности в кристаллографическом атомном расположении соседних оболочек в МУНТ не имеет места. Данное наблюдение согласуется с заключением [189], где структурная

корреляция между двумя смежными графитовыми оболочками в двустенных углеродных нанотрубках систематически исследовалась с использованием электронной дифракции и было обнаружено, что корреляция хиральностей между внутренней и внешней оболочкой трубки имела случайный характер. Однако этот вывод противоречит выводу в работах [190, 191], где сообщается о наблюдении монокхиральности в многостенных УНТ, что вызывает удивление, поскольку противоречит простым геометрическим аргументам, и приводит к выводу о том, что в целом МУНТ должна состоять из отдельных оболочек независимой хиральности, исключая любое кристаллографическое соответствие соседних графеновых оболочек [219]. Авторы ссылаются на наблюдаемые монокхиральные УНТ как частный случай, связанный с подачей азота МУНТ во время роста. Следует отметить, что на самом деле отсутствие структурной когерентности не препятствует оболочкам иметь одинаковые хиральности. Когерентность может быть нарушена как произвольной трансляцией вдоль трубки, так и произвольным вращением вокруг оси трубки.

В литературе обсуждается несколько механизмов роста УНТ с предварительно осажденным катализатором [192]. Традиционно предполагается, что в случае предварительно осажденного катализатора рост происходит либо через базовый механизм роста, когда новые атомы углерода высвобождаются из перенасыщенного катализатора и встраиваются в основание решетки УНТ, или через механизм роста вершины УНТ. Зарождающаяся нанотрубка отщепляет крошечную чешуйку катализатора, поднимает его вверх УНТ и через нее пополняется атомами углерода.

В процессе непрерывной подачи катализатора атомы катализатора формируются за счет диффузии в кластеры. Атомы углерода могут осаждаться на кластер в процессе его роста, сегрегируются на поверхности и при достижении оптимального размера кластера и объема углеродного слоя начинают формировать структуру УНТ. Небольшие кластеры на боковой поверхности УНТ могут также зародить новые проростковые УНТ, ориентированные по-разному (рис.3.15а).

### **Выводы.**

Большой массив вертикально ориентированных многостенных УНТ можно получить, используя метод непрерывной подачи железного катализатора при росте УНТ.

Структура и состав массивов вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, были изучены с использованием высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией.

Установлено, что расстояние между оболочками в МУНТ увеличено за счет присутствия атомных или кристаллизованных частиц Fe.

Каталитическое железо включается в УНТ в форме атомов и нанокристаллитов. Кристаллиты, содержащие Fe, наблюдались как FCC  $\gamma$ -Fe(C), BCC  $\alpha$ -Fe(C) и орторомбической фазы  $\text{Fe}_3\text{C}$ , которые были расположены в канале УНТ, в стенках УНТ, а также на боковой поверхности УНТ.

Часть инжескированного Fe катализатора была найдена в виде наноразмерных монокристаллических частиц с различными структурами:  $\alpha$ -Fe (C),  $\gamma$ -Fe (C) и орторомбических фаз  $\text{Fe}_3\text{C}$ , инкапсулированных в канал углеродных нанотрубок или включенных в стенки углеродных нанотрубок. Для каталитических нанокластеров, инкапсулированных в канале УНТ, наблюдался переход кубической фазы FCC  $\gamma$ -Fe(C) в фазу моноклинного типа с ортами  $c > a = b$  и небольшим искажением квадратной базовой плоскости решетки в сторону ромбической.

Моноклинное искажение решетки связано с одноосной симметрией инкапсулирующей трубки. Явной когерентности не наблюдалось в атомном расположении на границе раздела между частицами Fe и внутренней оболочкой углеродной нанотрубки, а также в атомном расположении соседних графеновых оболочек стенок углеродных нанотрубок.

#### **3.4. Дефектообразование в массивах МУНТ при химическом и ионно-пучковом воздействии**

Будучи наноразмерным многослойным материалом МУНТ может претерпевать наноразмерные структурные модификации: целенаправленное образование дефектов в кристаллической структуре поверхностных графеновых слоев, имплантация атомов в поверхностные слои, ковалентное прикрепление функциональных групп к поверхности (функционализация). Это позволяет переопределить локальную плотность состояний и электронную структуру МУНТ и, как следствие, макроскопические свойства. Модифицированная поверхность изменит механизм взаимодействия нанобъекта с окружающей средой (гидрофильность, растворимость, образование связей с полимерной матрицей в композите) и механизм переноса энергии через него. Таким образом, применяя пост-модификацию к структуре синтезированных МУНТ, можно изменить макроскопические свойства полученного материала.

Реакционная способность часто определяется структурными дефектами в крайних стенках нанотрубок, которые образуются в процессе роста и которые могут быть получены химическим путем. Эти дефекты могут затем использоваться для присоединения различных функциональных групп к нанотрубкам для достижения химической функционализации. Функциональные группы, такие как -ОН, СО и -СООН, могут быть намеренно введены на поверхность УНТ кислотным или воздушным окислением. Выбор кислот, время погружения и

температура являются ключевыми факторами, обеспечивающими высокий выход при сохранении полной стенки УНТ.

В связи с тем, что для некоторых применений необходимо использовать углеродные нанотрубки без примесей аморфного углерода и катализатора, были предприняты методы по их очистке [A11, A12]. Синтезированные МУНТ были очищены и функционализированы посредством двух разных процессов: первая обработка включает модификацию первичного образца с использованием смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а другая процедура включает окислительную обработку очищенных МУНТ с использованием  $\text{HNO}_3$ . Сравнительное исследование было проведено между двумя режимами не только для изучения эффективности удаления частиц аморфного углерода и частиц переходного металла, но также для учета желательных кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ.

МУНТ, синтезированные описанным выше методом ПГО, удаляли с кремниевой подложки и разрушали, чтобы получить порошкообразную форму. В первой обработке, 100 мг нетронутых МУНТ смешивают непосредственно с 20 мл 5-мольной соляной кислоты и 20 мл 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 150 мл открытой колбе. После этого смесь обрабатывали ультразвуком на водяной бане при 60 °C в течение 2 часов, используя ультразвуковые колебания. В конце каждых 30 минут смесь фильтровали и снова к суспензии добавляли 20 мл соляной кислоты и 20 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В течение первых 30 мин раствор становился зеленым/желтым, что свидетельствует о растворении железа. На последнем цикле раствор стал бесцветным. Наконец, полученную суспензию фильтровали, промывали 500 мл деионизированной водой и сушили при 100 °C на воздухе в течение 2 часов.

Во второй обработке такое же количество первичных МУНТ диспергировали в 100 мл 60 % азотной кислоты в колбе на 250 мл. Затем раствор смеси обрабатывали ультразвуком на водяной бане при 80 °C в течение 6 часов. После этого раствор фильтровали и несколько раз промывали деионизированной водой до достижения pH 7. Функционализированные МУНТ обрабатывали в сушильном шкафу при 100 °C в течение 12 часов.

Соляная кислота сама по себе не может удалить большинство металлических примесей из материалов МУНТ из-за углеродного покрытия. Хотя  $\text{H}_2\text{O}_2$  использовали для очистки углеродных нанотрубок, основная проблема заключается в том, что МУНТ в значительной степени разрушаются под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что приводит к чрезвычайно низкому выходу. Техника очистки с использованием смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  объединяется в одну стадию окисления с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и экстракции металла соляной кислотой. Механизм проистекает из каталитического эффекта железа, которое катализирует образование гидроксильных радикалов (ОН) из  $\text{H}_2\text{O}_2$ , более сильного окислителя, чем  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Эти радикалы нападают на углеродные оболочки, содержащие наночастицы железа. Примеси железа становятся эффективным

катализатором при переходе от химического состояния Fe в  $Fe^{2+}$  под действием соляной кислоты. Смесь  $H_2O_2/HCl$  проявляет высокую селективность в отношении удаления железа и других примесей; они не разрушают МУНТ, потому что наночастицы железа катализируют  $H_2O_2$ , воздействуют на углеродные оболочки, но быстро растворяются кислотой и диффундируют в раствор, прежде чем они могут вступить в контакт с МУНТ. Представлена подробная методология очистки и функционализации МУНТ, которая не только удаляет примеси из первичных МУНТ, но также функционализируют их с кислородсодержащими группами.

Чаще всего функционализация углеродных нанотрубок проводится химическими методами, в результате дефектообразование связано в первую очередь с образованием новых химических связей. Недостатками химических методов функционализации является сложность контролирования процесса, остаток побочных химических включений, а также не 100% выход функционализированных УНТ. Одним из наиболее эффективных способов модифицировать структуру поверхности в структуре МУНТ является ионное облучение. В отличие от механических методов (шаровое фрезерование [193], ультразвуковая обработка [194]) и химической обработки [195] ионное облучение проводится в условиях вакуума, что помогает избежать образования побочных примесей на поверхности УНТ. Модификация структуры МУНТ при ионном облучении выражается в постепенном разрушении графеновой структуры стенок углеродных нанотрубок [196]. Это происходит из-за образования дефектов, которые распространены в основном в приповерхностных слоях углеродной решетки  $sp^2$ . С помощью ионного облучения можно модифицировать УНТ контролируемым образом [A9, A13, A16]. Можно менять тип проводимости, разрушая верхние оболочки нанотрубок, а также можно имплантировать в структуру углеродных нанотрубок необходимые примесные атомы на необходимую глубину. Было проведено облучение многостенных углеродных нанотрубок со средним диаметром 85 нм ионами гелия с энергией 80 кэВ и флюенсом от  $5 \times 10^{14}$  до  $2 \times 10^{16}$  ионов/ $cm^2$ . Облучая МУНТ ионами, сначала создаются точечные дефекты, оборванные связи, на которые садится кислород. При увеличении дозы дефектов становится настолько много, что связи начинают сшиваться между собой, что препятствует адсорбции кислорода.

В работе [A9] для оценки дефектов УНТ использовалось отношение интенсивностей двух полос  $I_D/I_G$ : низкое соотношение  $I_D/I_G$  свидетельствует о высокой кристалличности структуры, то есть об отсутствии дефектов и аморфного углерода. При флюенсе ниже  $10^{16}$  ионов/ $cm^2$  это отношение уменьшается с увеличением флюенса излучения, что соответствует распылению сильно поврежденных внешних слоев, которое неизбежно присутствует в этой структуре, и образованию точечных дефектов в МУНТ. Уменьшение сильно поврежденной части приводит к уменьшению пика D, а точечные дефекты не влияют на его интенсивность. В

результате были сделаны следующие выводы: образование дефектов в многостенных углеродных нанотрубках под действием ионного облучения протекает в два этапа. Вначале происходит образование точечных дефектов, то есть образуются разорванные связи со значительной эволюцией топографии поверхности МУНТ. С увеличением флюенса до  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> число неоднородностей на поверхности МУНТ уменьшается. Наконец, при плотности потока  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> поверхность МУНТ становится гладкой и однородной, спектроскопия комбинационного рассеяния света показывает, что кристалличность МУНТ улучшилась. При дальнейшем увеличении флюенса облучения до  $2 \times 10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> связи сшиваются и диаметр МУНТ увеличивается. В этом случае кристалличность нанотрубок существенно уменьшается. В работе [A10] было также изучено влияние облучения атомарным кислородом на структуру массива ориентированных углеродных нанотрубок.

Поверхность влияет на характер взаимодействия нанотрубок с внешней средой, соответственно влияет на их растворимость, гидрофильность/гидрофобность поверхности массива УНТ [A13, П1]. С помощью ионного облучения можно модифицировать поверхностный слой и влиять как на фильтрационные свойства материала, смачиваемость, а также на скорость фильтрации, не внося никаких примесей в структуру. Направленное дефектообразование, вызванное химической функционализацией или ионным облучением, делает поверхность УНТ более реакционноспособной, что способно усиливать связи в окружающем полимере в нанокompозитах.

## Глава 4. Электропроводность УНТ и композитов с их включением

Проводящие нанокompозиты, состоящие из полимерной матрицы и УНТ, требуются в различных приложениях, таких как электростатические рассеивающие покрытия, защита от электромагнитных помех, печатные схемы и прозрачные проводящие покрытия. Такие композиты сочетают в себе хорошие механические свойства полимеров с отличной проводимостью УНТ. Из-за цилиндрической формы с нанометровым диаметром и большого аспектного соотношения УНТ превосходит углеродную сажу с её шаровидной формой и микронным размером, которую обычно добавляют для изменения проводимости полимера.

Для исследования электропроводности полимерных композитов с УНТ были синтезированы образцы [А4]: в частности, эпоксидная матрица с коммерческими нанотрубками «Таунит», неориентированными и ориентированными вертикально и горизонтально УНТ. Сравнительное исследование качества данных нанотрубок проведено с помощью комбинационного рассеяния света (рис. 4.1).

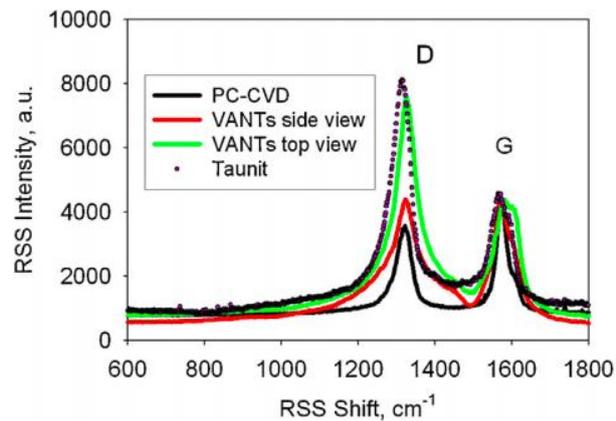


Рисунок 4.1 – Спектры комбинационного рассеяния для неориентированных УНТ, полученных с помощью ПГО, коммерческих УНТ «Таунит», а также для ориентированных УНТ (сбоку массива и сверху).

На рисунке 4.1 представлены спектры комбинационного рассеяния для неориентированных УНТ, синтезированных в лаборатории с помощью предварительно осажденного катализатора с помощью пиролитического газофазного осаждения, для коммерческих УНТ "Таунит", которые представляют собой гранулированный порошок запутанных пучков МУНТ и для массивов ориентированных УНТ, измеренных сверху и сбоку леса. Можно увидеть, что наименьшее отношение  $I_D/I_G$  у неориентированных УНТ, синтезированных в лаборатории, а наиболее дефектные – коммерческие нанотрубки. Также видно, что спектры комбинационного рассеяния для ориентированных УНТ отличаются сбоку и сверху, что указывает на большее количество дефектов в УНТ сверху массива, которые

образовались в конце синтеза, поэтому рекомендуется удалять наиболее дефектный верхний слой массива (что и было сделано с помощью шлифования).

Наноконпозиты с УНТ были также исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.2). Данные снимки удалось получить благодаря проводящему свойству композитного материала (сама эпоксидная смола – диэлектрик, в СЭМ заряжается).

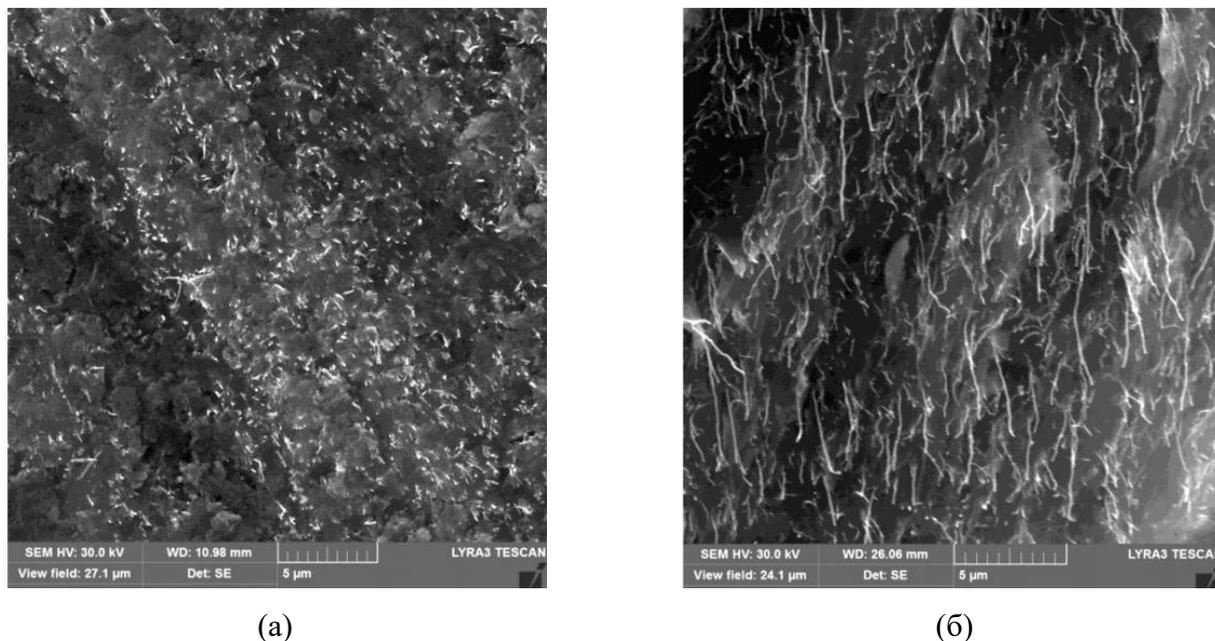


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения полимерных наноконпозитов из эпоксидной смолы с вертикально ориентированными УНТ: а) вид сверху, б) вид сбоку. Яркие точки в (а) и линии в (б) на изображениях являются ориентированными УНТ.

Сканирующая электронная микроскопия показала, что концы включенных в полимерную матрицу нанотрубок выходят за пределы нижней плоскости полимерной матрицы. Этот фактор является очень важным для получения хорошей электронной проводимости композитной пленки. Массив нанотрубок сохранил свою структуру, а пространство между УНТ было заполнено полимерной матрицей.

Электропроводность образцов измеряли, используя тераомметр Е6-13А, как обратную величину постоянному сопротивлению в продольном направлении, то есть параллельно поверхности. Образцы были помещены в экранированную коробку для шумоподавления. Проводимости, оцененные по сопротивлению для образцов композитов ЭС/ВО-УНТ (ER/VANTs) – эпоксидная смола с вертикально ориентированными УНТ, и ЭС/ГО-УНТ (ER/HANTs) – эпоксидная смола с горизонтально ориентированными УНТ, представлены в табл. 4.1 и на рис. 4.3. Для образцов № 1–3, которые были чистой эпоксидной смолой (ЭС или ER), электропроводность в таблице является верхним пределом, определяемом нашими инструментальными способностями.

Таблица 4.1. Результаты измерений электропроводности нанокомпозитов с различным составом.

Образец №	Состав	Проводимость, $\sigma$ (См/см)
1	ЭС (ER)	<5E-14
2	ЭС (ER)	<6E-14
3	ЭС (ER)	<5E-14
4	ЭС/ВО-УНТ (ER/VANTs)	0,33
5	ЭС/ВО-УНТ (ER/VANTs)	0,6
6	ЭС/ВО-УНТ (ER/VANTs)	0,057
7	ЭС/ГО-УНТ (ER/HANTs)	0,85

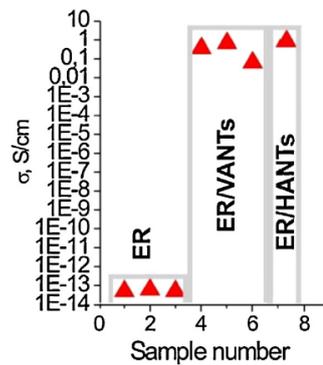


Рисунок 4.3 – Электропроводность полимерных нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы (ER) с вертикально (ER/VANTs) и горизонтально (ER/HANTs) ориентированными УНТ.

Оценка удельного сопротивления  $\rho$  производилась на основании закона Ома

$$\rho = R S / l, \quad (4.1)$$

где  $R$  – измеренное значение сопротивления,  $l$ ,  $S$  – длина и сечение проводника. Проводимость, соответственно, рассчитывается из соотношения:

$$\sigma = 1/\rho = l/(RS). \quad (4.2)$$

Для проводимости в продольном направлении длина  $l = 4$  мм определяется расстоянием между контактными зажимами, а  $S = h * w$ , где  $h$  – толщина проводящего слоя, а  $w$  – эффективная ширина сечения проводника (т.е.  $\approx$  ширина контактных площадок,  $\approx 0,5$  см).

Для проводимости в поперечном направлении,  $l = h$ , а эффективная площадь сечения проводника равна сечению контактов  $S = D \approx 1$  см<sup>2</sup>.

Можно заметить, что проводимость композитов с вертикально и горизонтально ориентированными нанотрубками возрастает кардинально, вплоть до  $10^{13}$  раз по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Значение проводимости 0,85 См/см для образца №7 сопоставимо с самыми высокими значениями, сообщенными ранее [ 197 ], и даже более высокая электропроводность может быть достигнута улучшением подготовки образца. Таким образом,

здесь подтверждается, что ориентированные УНТ могут сильно увеличить электропроводность полимерного композита.

Влияние концентрации УНТ является общей точкой исследований в большинстве работ по электропроводности композитов на полимерной основе. Экспериментальные данные о критической концентрации для перколяции, а также о максимальной проводимости, достигнутой для данной концентрации УНТ, сообщенной в различных статьях, сильно отличаются. Ряд причин для такого разброса были рассмотрены. Наполнитель – ОУНТ или МУНТ – не входит в число основных причин. Более важную роль играет ориентирование УНТ. Теоретический анализ показывает, что проводимость больше для частично выровненных, чем для хорошо выровненных УНТ. Другой важный фактор – волнистые УНТ или прямые, запутанные или не запутанные. Из СЭМ-изображения наших образцов видно, что УНТ не запутанные, но волнистые. Применяя средние параметры для наших массивов ВО УНТ, диаметр УНТ 40 нм, расстояние между центрами УНТ 200 нм, оценим объемную долю УНТ около  $\Phi \approx 3\%$ . Сравнивая экспериментальные данные в таблице 4.1 и на рис. 4.3 с теоретическими оценками проводимости для не запутанных МУНТ в матрице эпоксидной смолы выше порога перколяции:

$$\sigma_{ne} = 3 * 10^4 \Phi^{2.6} \approx 3.3 \frac{S}{cm}, \quad (4.3)$$

для проводимости запутанных МУНТ в той же матрице [198]:

$$\sigma_e = 6 * 10^2 \Phi^{2.7} \approx 0.05 \frac{S}{cm}, \quad (4.4)$$

можно сделать вывод, что наши данные ниже, чем оценка для не запутанных УНТ, но выше, чем у запутанных УНТ.

Переориентация ЭС/ВО-УНТ на ЭС/ГО-УНТ выполняется как описано в разделе выше с применением силы нажатия и вытягивания, что приводит к сжатию толщины композитного предшественника примерно до 60% от высоты леса. Соответствующее увеличение плотности проводников УНТ приводит к увеличению проводимости, что находится в качественном согласии с наблюдениями. Другой ожидаемый эффект от сжатия – это увеличение углового распределения УНТ внутри композита, которое может в некоторой степени уравновесить эффект уплотнения упаковки УНТ в ЭС/ГО-УНТ (ER/HANTs).

Введение выровненных УНТ в полимерную матрицу обеспечивает сильное улучшение проводимости полимеров: в  $10^{13}$  раз, как для композитов ЭС/ВО-УНТ, так и для ЭС/ГО-УНТ. Несколько более высокая проводимость в ЭС/ГО-УНТ по сравнению с ЭС/ВО-УНТ относится к уплотнению упаковки УНТ в композитах с горизонтальным выравниванием УНТ. Горизонтальный и вертикальный лес УНТ, добавленный в диэлектрическую полимерную

матрицу, кардинально меняет её электрические свойства. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что добавление УНТ в полимеры способствует радикальному увеличению электропроводности.

## Глава 5. Теплопроводность углеродных нанотрубок и композитов с их включением

### 5.1. Результаты экспериментального исследования

Так же, как и для электропроводности, для теплопроводности композитов ожидался эффект многократного роста при добавлении УНТ в полимер, поскольку теплопроводность УНТ на 2 – 3 порядка превышает соответствующее значение для типичных полимеров. Однако результаты выполненных экспериментов [199] указывают лишь на незначительное увеличение теплопроводности (например, в пределах 15 % для полистирола при содержании одностенных УНТ от 10 до 30 %).

В работе [A5, A15] была измерена теплопроводность композитов на основе эпоксидной смолы с углеродными нанотрубками различных видов и ориентации. Полученные результаты анализируются на основе различных моделей переноса тепла в сильно гетерогенной системе ПНК с различными внутренними и внешними факторами, влияющими на теплопроводность. Динамика переноса тепла моделировалась и обсуждалась с учетом межфазного теплового сопротивления УНТ – полимерная матрица.

Для получения полимерных нанокомпозитов использовались 3 типа УНТ: коммерческие фирмы «Таунит» [200], произвольно ориентированные УНТ и вертикально ориентированные УНТ. СЭМ наблюдения показали, что порошок из коммерческих нанотрубок состоит из очень запутанных и разветвляющихся нанотрубок, конгломерированных в микронные шаровидные частицы со значительной долей аморфной фракции (до 20 %). Использовались УНТ с диаметром 30 – 50 нм. Произвольно ориентированные УНТ получались путем измельчения массива ориентированных УНТ в ступке – таким образом исключалось влияние методики получения наноматериала (другого катализатора и прочих иных условий синтеза), несмотря на то, что проводились эксперименты по пиролитическому газофазному осаждению с преднанесенным катализатором и на микропорошке металлов, которые давали в итоге синтеза неориентированные нанотрубки.

По описанному выше методу были измерены теплопроводность, температуропроводность и удельная теплоемкость для ряда композитов на основе эпоксидной смолы, заполненной различными видами углеродных нанотрубок. Результаты измерений теплопроводности, усредненные по аналогичным образцам, показаны на рисунке 5.1 и представлены в таблице 5.1.

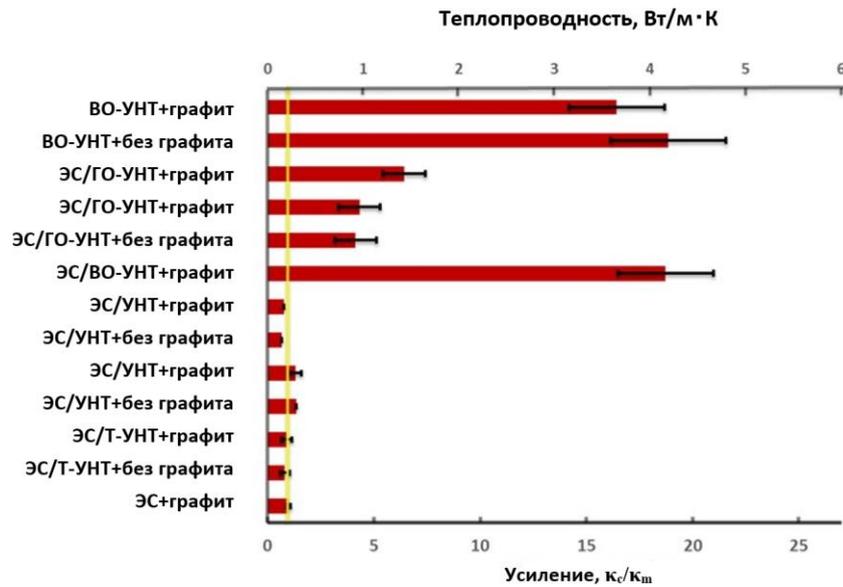


Рисунок 5.1 – Теплопроводность для некоторых нанокомпозитов: ЭС – чистая эпоксидная смола, ЭС/Т-УНТ – эпоксидная смола с коммерческими нанотрубками «Таунит», ЭС/УНТ, ЭС/ВО-УНТ и ЭС/ГО-УНТ – эпоксидная смола с неориентированными, вертикально и горизонтально ориентированными нанотрубками, соответственно.

Таблица 5.1. Усредненные данные по теплопроводности, измеренной для ряда композитов на основе эпоксидной смолы, заполненных различными видами углеродных нанотрубок.

Образец	L, мм	t <sub>1/2</sub> , мс	α, мм <sup>2</sup> /с	C <sub>p</sub> , Дж/(г·К)	ρ, г/см <sup>3</sup>	κ <sub>c</sub> , Вт/(м·К)	κ <sub>c</sub> /κ <sub>m</sub>
ЭС+графит	1.8	4.1·10 <sup>3</sup>	0.112±0.006	1.58	1.26	0.22±0.02	1.0±0.09
ЭС/Т-УНТ-без графита	1.8	4.4·10 <sup>3</sup>	0.102±0.006	1.51	1.16	0.18±0.05	0.82±0.23
ЭС/Т-УНТ+графит	1.8	4.2·10 <sup>3</sup>	0.108±0.009	1.63	1.16	0.20±0.05	0.91±0.23
ЭС/УНТ-без графита	0.83	0.66·10 <sup>3</sup>	0.15±0.001	1.89	1.107	0.30±0.06	1.36±0.23
ЭС/УНТ+графит	0.83	0.69·10 <sup>3</sup>	0.14±0.003	1.88	1.107	0.29±0.06	1.32±0.23
ЭС/УНТ-без графита	1.83	4.8·10 <sup>3</sup>	0.097±0.007	1.27	1.195	0.15±0.06	0.68±0.23
ЭС/УНТ+графит	1.83	4.4·10 <sup>3</sup>	0.107±0.009	1.36	1.195	0.17±0.06	0.77±0.23
ЭС/ВО-УНТ+графит	0.56	13.2	3.30±0.015	0.992	1.27	4.16±0.50	18.9±2.3
ЭС/ГО-УНТ-без графита	0.22	12.5	0.55±0.006	1.31	0.85	0.92±0.22	4.2±1.0
ЭС/ГО-УНТ+графит	0.22	12.3	0.55±0.003	1.31	0.86	0.96±0.22	4.4±1.0

ЭС/ГО-УНТ+ графит	0.63	27.7	0.55± 0.006	2.04	0.55	1.43±0.22	6.5±1.0
ВО-УНТ– без графита	0.59	8.8	5.449± 0.133	0.885	0.87	4.19±0.6	19.1±2.7
ВО-УНТ+ графит	0.59	10.7	4.456± 0.029	0.943	0.87	3.65±0.5	16.6±2.3

Теплопроводность и температуропроводность образцов полимерных нанокомпозитов были измерены с помощью NETZSCH LFA 457 MicroFlash в соответствии со стандартами ASTM E-1461. Образцы были стандартизированы по размеру 11 x 11 мм<sup>2</sup>. На нижнюю поверхность образца с плоскопараллельными поверхностями подается короткий тепловой лазерный импульс. Повышение температуры на верхней поверхности образца в зависимости от времени регистрируется инфракрасным детектором. Типичная временная зависимость ИК-сигнала представлена на рисунке 5.2.

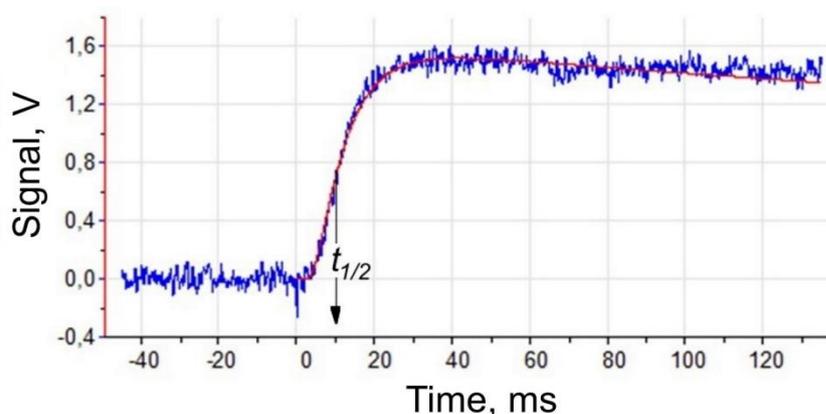


Рисунок 5.2 – Изменение сигнала LFA во времени, измеренное ИК-детектором, соответствующее температуре верхней поверхности образца. Синяя кривая, измеренная для образца ВО УНТ+графит, красная кривая – приближение с коррекцией Коуэна.

Измеренный сигнал хорошо описывается программой, сопровождающей обработку динамики нарастания температуры со временем (см. рис. 5.2) путем подбора параметров в уравнении (5.1). Данные параметры являются результатом измерений.

Предполагая равномерное поглощение тепла, вызванное лазерным импульсом, нижней поверхностью образца, однонаправленное распространение тепла от нижней до верхней поверхности, длительность лазерного импульса короче, чем распространение тепла и отсутствие потерь энергии, коэффициент диффузии может быть записан как:

$$\alpha = 0.139 \cdot L^2 / t_{1/2}, \quad (5.1)$$

где  $L$  – равномерная толщина образца,  $t_{1/2}$  – время нарастания температуры на верхней поверхности образца до полумаксимального значения.

Следуя модели Коуэна [201], отношение сигнала при  $5t_{1/2}$  и  $t_{1/2}$  было использовано для коррекции потерь тепла. Теплопроводность может определяться с использованием выражения:

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho, \quad (5.2)$$

где  $\rho$  – удельная плотность,  $C_p$  – удельная теплоемкость, которую можно оценить путем сравнения сигнала от исследуемого образца с помощью контрольного образца в идентичных условиях.

Оптически тонкие и прозрачные образцы должны быть покрыты тонким слоем графита. Несмотря на то, что все образцы были черными и непрозрачными, за исключением чистой эпоксидной смолы, все они были покрыты слоем графита в 5 мкм, следуя рекомендациям NETZSCH Application Note [202]. Для проверки, что слой графита не вносит изменений в значение  $k$ , измерения для некоторых образцов проводились дважды: сначала для полученных образцов, а затем с графитом, покрывающим поверхность. Обе серии измерений дали близкие результаты, как видно из полученных данных (см. таблицу 5.1), обеспечивающих незначительный эффект покрытия графита в соответствии с предыдущими результатами. В частности, из сравнения данных в третьем столбце таблицы 5.1 видно, что величины  $t_{1/2}$  очень близки как для покрытых, так и не для покрытых образцов. Это справедливо в широком диапазоне композитов с разной теплопроводностью и с  $t_{1/2}$  от миллисекунд до секунд. Временная зависимость сигнала с ИК-детектора также очень похожа для двух видов образцов, поэтому во многих случаях они неразличимы. Кроме того, повторные измерения через несколько дней дали одинаковые результаты, что указывает на воспроизводимость метода и его неразрушающий характер.

Также важно обсудить, на какую глубину внутрь образца проникает лазерный импульс. По стандартам и рекомендациям производителя оборудования, для проведения измерений поверхность образца необходимо покрыть тонким слоем коллоидного графита. При этом считается, что все тепло поглощается именно в этом тонком покрытии. Это позволяет сделать предположение о небольшой глубине проникновения лазерного импульса в объем образца и пренебречь этим процессом.

Не было обнаружено явной зависимости теплопроводности от концентрации до 10 мас%. Измеренные величины для композитов с таунитом (ЭС/Т-УНТ) и неориентированными нанотрубками (ЭС/УНТ) примерно совпадают с теплопроводностью для чистой эпоксидной смолы. Резкое увеличение теплопроводности – в 18,5 раз по сравнению с чистой эпоксидной смолой наблюдался в композите с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками (соответственно вдоль оси МУНТ). Это увеличение близко к работе [203], где коэффициент усиления составил от 5 до 18 в композитах с 10 до 17 % объема УНТ. В работе [204] сообщалось о гораздо большем усилении, вплоть до 100, где массив ВО УНТ был отожжен при

2000 °С. В нашем подходе были использованы выращенные массивы без уплотнения и высокотемпературного отжига. Композит с горизонтально ориентированными УНТ (ЭС/ГО-УНТ) показал несколько более низкое увеличение – в 5 раз (поперечная проводимость, т.е. поперек массива МУНТ). Это снова согласуется с работой [224], где поперечная проводимость была намного ниже продольной и имела коэффициент усиления 5 в диапазоне концентраций УНТ от 13 до 17 об. %, что значительно больше объемной фракции УНТ в нашем композите. Также была измерена теплопроводность чистой полимерной матрицы, т.е. без наполнителя (см. таблицу 5.1). Можно сказать, что измеренные тепловые параметры  $t_{1/2}$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $k_c$  для массивов ВО УНТ близки по значениям для образцов ЭС/ВО-УНТ. Отношение  $k_c/k_m$  в последней колонке является искусственным для образцов массивов ВО УНТ, поскольку нанотрубки окружены воздухом из атмосферы, а не полимером.

Из вышеизложенного следует, что включение УНТ не приводит автоматически к увеличению теплопроводности композита. Транспортировка тепла остается такой же низкой, как и в чистой эпоксидной смоле до 10 мас. % случайно ориентированных и спутанных УНТ. Аналогичные наблюдения были сообщены в работе [205]. Одной из возможных причин низкой проводимости может быть несоосность и агломерация УНТ, делая расстояние между частицами больше, чем в случае тонкой дисперсии. В крайнем случае запутанные и конгломерированные УНТ теряют высокое аспектное соотношение и могут рассматриваться как сферические частицы размером в микрон с довольно скромным вкладом в теплопроводность, которая наблюдается в ЭС/Т-УНТ и ЭС/УНТ. Слабое усиление с рандомно ориентированными УНТ в ЭС/УНТ указывает не только на уменьшенное количество нанотрубок в «правильном» направлении, но также и наличие контактных термосопротивлений на границе нанотрубка-нанотрубка и нанотрубка-матрица, запрещающих перколяционный эффект в неомогенной системе. В отличие от УНТ «Таунит» (Т-УНТ) и неориентированных УНТ ориентированные соединяют верхнюю и нижнюю поверхности образца через всю толщу полимерного композита. Два простых подхода, которые применяются для композита с ориентированными нанотрубками это «правило смеси» или так называемая «серийная модель». Для композитов ЭС/ВО-УНТ правило смеси предполагает параллельный вклад теплопроводности ВО УНТ ( $k_{nt}$ ) и полимерной матрицы ( $k_m$ ) в эффективную теплопроводность композита ( $k_c$ ) в пропорции объемных долей ВО УНТ ( $\Phi$ ) и полимерной матрицы ( $1-\Phi$ ):

$$k_c = k_{nt}\Phi + k_m(1-\Phi) \quad (5.3)$$

Объемную долю УНТ  $\Phi$  можно оценить из соотношения:

$$\Phi = \omega_{nt}\rho_m / (\omega_{nt}\rho_m + \omega_m\rho_{nt}) \quad (5.4)$$

где  $\omega_{nt}$  ( $\rho_{nt}$ ) и  $\omega_m$  ( $\rho_m$ ) – весовые концентрации (плотность) нанотрубок и матрицы соответственно. Предполагая, что плотность УНТ такая же, как у графита ( $\rho_{nt}=2 \text{ г/см}^3$ ) и

плотность эпоксидной смолы  $\rho_m=1,2 \text{ г/см}^3$  для 5 мас. % мы получаем 3 об. % УНТ для массивов ВО УНТ, которые согласуются с оценкой из прямых наблюдений СЭМ. Применяя средние параметры для массивов ВО УНТ, диаметр УНТ 40 нм, расстояние между центрами УНТ 200 нм, можно получить объемную долю фракции УНТ около  $\Phi=3$  об. %. В таблице 5.1 измеренная теплопроводность для ЭС/ВО-УНТ  $k_c=4,16 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , для  $k_{nt}=131 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  для индивидуальных ВО УНТ в композите.

Другой подход для оценки теплопроводности композита был развит в работе [206], который основан на теории эффективных сред. Композит считается гомогенной средой с флуктуирующим вкладом от УНТ. В этом случае усиление теплопроводности будет:

$$k_c/k_m=[3 + \Phi(k_{nt}/k_m)]/(3 - 2\Phi), \quad (5.5)$$

и  $k_{nt}$  может быть получено как:

$$k_{nt}/k_m=[(3 - 2\Phi)k_c/k_m - 3]/\Phi. \quad (5.6)$$

Следуя (5.6) и используя измеренное эффективное усиление проводимости  $k_c/k_m=18,9$ , мы получаем коэффициент усиления теплопроводности  $k_{nt}/k_m=1850$  или  $k_{nt}=407 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ . Это величина более чем в 3 раза больше, чем рассчитанная по правилу смесей, и, принимая во внимание большую неопределенность в значениях, связанных с оценкой, можно оценить теплопроводность в  $300\pm 20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  для индивидуальных МУНТ [207]. На самом деле, это компромиссное решение между очень высоким значением теплопроводности ( $k>3000 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) для индивидуальных МУНТ, полученным в [208], и на порядок ниже ( $25 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) значения для плотных пучков ориентированных МУНТ, сообщенного в [209].

Массив УНТ тоже может быть представлен как «композит»: окружающая атмосфера в качестве матрицы. В нормальных условиях теплопроводностью воздуха ( $k_m=0,026 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) можно пренебречь, тогда уравнение (5.3) правила смеси для оценки теплопроводности отдельных ВО УНТ упрощается:

$$k_{nt} \approx k_c/\Phi. \quad (5.7)$$

Предполагая  $\Phi=0,03$  как и ранее, это дает оценку  $k_{nt}=121 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

Аналогично, упрощая (5.6), получаем:

$$k_{nt} \approx k_c (3/\Phi - 2), \quad (5.8)$$

что дает значение теплопроводности для индивидуальных УНТ  $k_{nt}=358 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  в модели эффективной среды. Обе оценки теплопроводности отдельных УНТ очень близки к аналогичным оценкам из данных для композитов ЭС/ВО-УНТ. Этот факт можно рассматривать как свидетельство надежности экспериментальных данных.

Скромное значение теплопроводности индивидуальных нанотрубок, оцененное с помощью обоих методов (правила смесей и эффективной среды), по сравнению с высокими значениями, о которых сообщалось ранее, может быть связано с дефектностью самих УНТ.

Дефекты могут быть самыми разными: пересечение нанотрубок, формирование отростков в виде тонких нанотрубок, локальное разупорядочение в оболочках нанотрубок [А6] – все это приводит к дополнительному рассеянию при распространении фононов. Эта причина может быть классифицирована как внутренний фактор. Сравнение данных по теплопроводности ЭС/ВО-УНТ и чистых массивов ВО УНТ, где нет дополнительной термостойкости из-за полимера на поверхности (внешний фактор), показывает, что теплопроводность в чистом массиве еще ниже, чем в композите. Это наблюдение доказывает, что внешний фактор не играет решающей роли в ослаблении теплопроводности в композите, скорее всего, причина во внутренних дефектах. Более того, можно утверждать, что полимерная матрица делает своего рода мост между концами нанотрубок и бездефектными частями нанотрубок с высокой проводимостью для преодоления дефектов с высоким удельным сопротивлением. Большое тепловое сопротивление на интерфейсе нанотрубка – полимерная матрица является причиной значительного уменьшения теплопроводности, даже для случая со сверхвысокой собственной теплопроводностью УНТ.

Результаты измерений теплопроводности ЭС/ГО-УНТ можно рассматривать как способ измерения поперечного транспорта тепла в УНТ, то есть перпендикулярно оси нанотрубки. В качестве простейшего подхода для описания транспорта тепла в этом случае является модель электрической цепи, где проводимость ограничена цепью параллельных сопротивлений УНТ ( $1/k_{x,nt}$ ) и сопротивлением матрицы ( $1/k_m$ ) с вкладом, пропорциональным соответствующим объемным долям [210]. Однако этот подход не работает в случае композитов ЭС/ГО-УНТ. Действительно, используя данные из таблицы 5.1, сопротивление композита будет  $1/k_c=0,7$  до  $1,04$  м•К/Вт, что намного меньше сопротивления полимерной матрицы  $(1 - \Phi)/k_m = 3,7$  м•К/Вт даже без учета конечного вклада сопротивлений УНТ. Этот эффект можно интерпретировать как: 1) модификацию внутренней проводимости полимерной матрицы путем заполнения ее УНТ; 2) эффект близости, когда разрыв между УНТ становится слишком малым, что фононы могут распространяться на соседние УНТ через тонкий слой матрицы; 3) внешний эффект из-за изгиба УНТ и соединения нижней и верхней поверхностей. Образец ЭС/ГО-УНТ нельзя рассматривать как идеальную пленку с нанотрубками, ориентированными строго параллельно поверхности и отделенными друг от друга матричной средой. Очевидно, что некоторые УНТ наклонены, повернуты или согнуты, соприкасаясь друг с другом.

Разработка УНТ – полимерных композитов с определенной теплопроводностью и приемлимым множеством других функциональных свойств – очень важная область исследований. Однако в настоящее время существует большой разброс как теоретических, так и экспериментальных данных по теплопроводности в полимерных композитах с включением УНТ. В работе продемонстрировано, что анализ методом лазерной вспышки может дать

достоверную информацию о средней тепловой проводимости композитов. Были исследованы композиты с различными нанотрубками: «Таунит», случайно ориентированные, вертикально ориентированные и горизонтально ориентированные. Значения теплопроводности для композитов с таунитом и случайно ориентированными нанотрубками совпадали в пределах ошибок с теплопроводностью для чистой полимерной матрицы. Резкое увеличение (в 18,5 раз) по сравнению с чистой полимерной матрицей наблюдалось в образце с вертикально ориентированными нанотрубками по толщине образца, то есть вдоль оси многостенных углеродных нанотрубок. Важно отметить, что это улучшение было получено с помощью выращенных массивов ВО УНТ без предварительной обработки, то есть без уплотнения, высокотемпературного отжига или функционализации, что важно для практических применений и производства.

Зная объемную долю УНТ, может быть оценена теплопроводность отдельных нанотрубок, которая значительно меньше 3000 Вт/(м•К), сообщенной в [229] для отдельных МУНТ, но более 25 Вт/(м•К) для плотных пучков ориентированных МУНТ [230]. Анализ внутренних и внешних причин ослабления теплопроводности по сравнению с наибольшим значением, о котором сообщалось в литературе, показал в основном внутренние причины – дефекты, образование отростков более тонких нанотрубок и локальное разупорядочение в оболочках нанотрубок.

Результаты измерений теплопроводности ЭС/ГО-УНТ, где было получено усиление в 5 раз, использовались для анализа поперечного потока тепла через УНТ. Теплопроводность анализировалась дважды: как распространение вдоль ряда тепловых сопротивлений, включая параллельное сопротивление УНТ, и как матрица с вкладами, пропорциональными соответствующим объемным фракциям. Анализ показал, что серийная модель не может применяться, поскольку составное сопротивление меньше, чем сопротивление полимерной матрицы даже без конечного вклада сопротивления УНТ. Эффект приписывается преимущественно внешним причинам из-за ориентации ГО УНТ. Вместо идеально расположенных параллельно поверхности, разделенных высокорезистивной матрицей ГО УНТ, на самом деле, наклонные, согнутые и соприкасаются друг с другом.

## 5.2. Математическое моделирование процессов теплопередачи в композите на основе эпоксидной смолы и углеродным волокном (УВ)

Для анализа влияния контактного теплового сопротивления между УНТ и эпоксидной смолой было проведено моделирование процесса теплопередачи в пакете Comsol Multiphysics [A15].

Целью проведения математического моделирования было проанализировать результаты эксперимента по измерению теплопроводности материала методом лазерной вспышки. Это импульсный метод измерения теплопроводности, в котором тепло от лазерного импульса передается на нижнюю поверхность плоскопараллельного образца. По изменению температуры верхней поверхности с течением времени можно рассчитать температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность материала.

Геометрия модели показана на рисунке 5.3. Была выбрана двумерная геометрия с осью симметрии в центре волокна. В модели УНТ заменяли однородным углеродным волокном, игнорируя при этом внутреннюю структуру УНТ. Моделирование выполняется в элементарной ячейке, состоящей из коаксиальных цилиндров – волокна и окружающего полимера, при этом высота цилиндров равна толщине образца, радиус волокна равен внешнему радиусу УНТ в эксперименте, а объем окружающего полимерного цилиндра соответствует объему элементарной ячейки в композите.

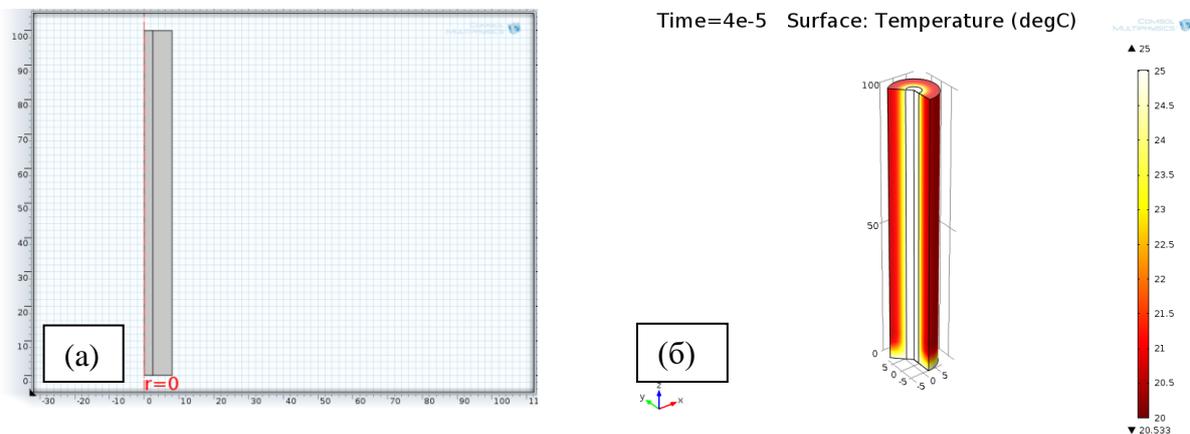


Рисунок 5.3 – а) Геометрия модели для оценки скорости теплопередачи в композиционном материале с углеродным волокном, б) – распределение температуры в материале, рассчитанное в рамках модели.

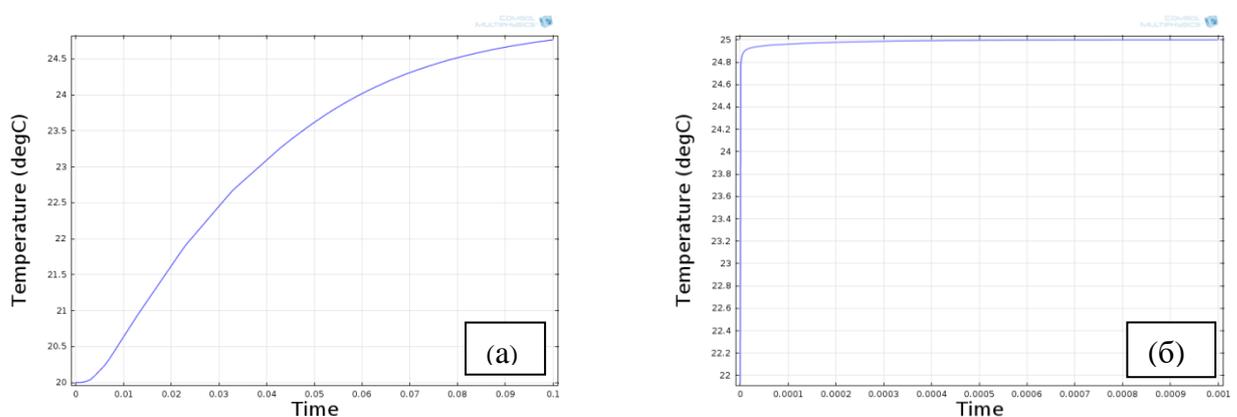
Граничные условия выбраны следующими. На боковой поверхности цилиндра (по его образующим) – теплоизоляция, на верхнем торце – теплоизоляция, на нижнем – задана фиксированная температура 25 °С. Начальные условия – во всех точках, кроме нижнего торца, – 20 °С, на нижнем торце – 25 °С. Таким образом, тепло передается от нижнего торца и

распространяется по всему объему цилиндра, что приводит к росту температуры на верхней поверхности цилиндра. Интересовала средняя температура по поверхности верхнего торца цилиндра в зависимости от времени, что соответствует экспериментальным результатам, получаемым в эксперименте по измерению теплопроводности, когда измеряется средняя температура верхней поверхности образца с помощью ИК-детектора.

Результаты моделирования представлены на рисунке 5.4. Показано изменение температуры со временем для следующих случаев: (а) – средняя температура верхней поверхности смолы без волокна, (б) – средняя температура поверхности волокна в композите, (в) – средняя температура верхней поверхности композита эроху + fiber с нулевым контактным тепловым сопротивлением, (г) – средняя температура верхней поверхности композита эроху + fiber с бесконечно большим контактным тепловым сопротивлением.

Видно, что в смоле температура меняется существенно медленнее, чем в углеродном волокне за счет большой разницы в коэффициентах теплопроводности смолы и УВ. Проведен расчет для случаев нулевого и бесконечного большого теплового сопротивления  $R$  между смолой и УВ (т.е. для идеального теплового контакта и полной теплоизоляции между смолой и УВ). В случае идеального теплового контакта ( $R = 0$ ) температура плавно меняется с течением времени. При этом тепло распространяется во всех направлениях в образце, как вдоль оси цилиндра, так и поперек. В случае  $R = \infty$  тепло сначала быстро и резко передается по всему УВ до его верхней поверхности. Это соответствует резкому скачку температуры в начальный момент времени. Затем тепло медленно передается по эпоксидной смоле, независимо от УВ. Вид кривой похож на вид кривой для чистой смолы (рис. 5.4а).

Таким образом, показано, что для случаев  $R = 0$  и  $R = \infty$  наблюдается существенно разная картина в характере изменения со временем температуры верхней поверхности образца. Это может позволить экспериментально сделать вывод о величине контактного сопротивления между смолой и УВ, а затем и между смолой и УНТ.



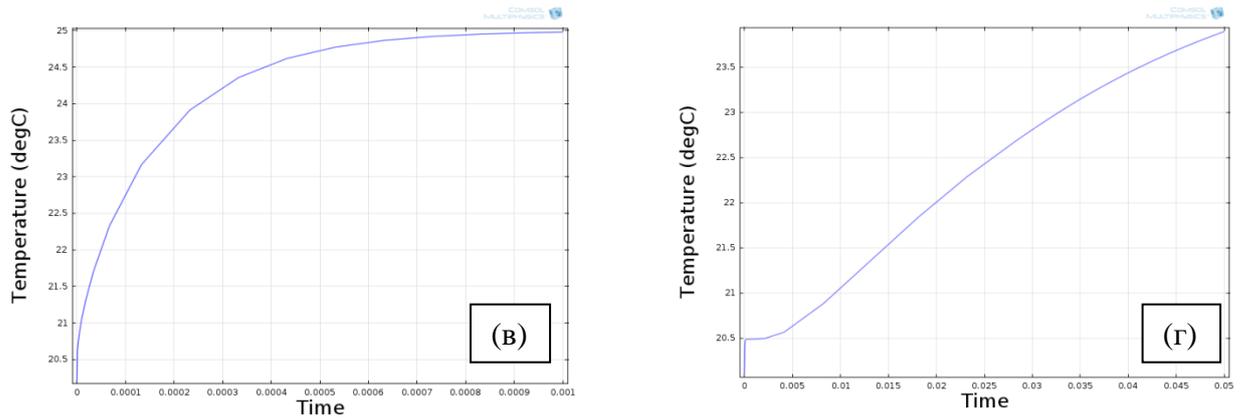


Рисунок 5.4 – Зависимость температуры от времени (результат моделирования): (а) – средняя температура верхней поверхности смолы без волокна, (б) – средняя температура поверхности волокна в композите, (в) – средняя температура верхней поверхности композита эпоху + fiber с нулевым контактным тепловым сопротивлением, (г) - средняя температура верхней поверхности композита эпоху + fiber с бесконечно большим контактным тепловым сопротивлением.

В модели описывается процесс распространения тепла в образце при условии нагревания его нижней поверхности. В целях упрощения вместо подробного описания импульсного нагрева в модели выбран постоянный изотермический нагрев нижней поверхности. Это позволяет исследовать распространение тепла в объеме материала. Учет импульсного характера нагрева привел бы к тому, что температура нижней поверхности медленно уменьшалась бы со временем за счет передачи тепла в объеме материала.

Можно считать, что энергия лазерного импульса равномерно поглощается тонким слоем толщиной порядка длины волны поглощения света (около 50 нм) на нижней поверхности, то есть в пределах 5 мкм слоя графитового покрытия. Это оправдывает то, что не учитывается распределение по глубине поглощения, считая ступенчатое увеличение температуры на нижней поверхности, и распространение тепла происходит сразу после длительности импульса 0,3 мс. Величина шага мала, порядка 1-5 °С, чтобы избежать нелинейности распространения тепла. Параметры системы, принятые в расчете, были следующими: теплопроводность полимера 0,2 Вт/(м•К), плотность полимера 1200 кг/м<sup>3</sup>, теплоемкость полимера 1200 Дж/(кг•К), теплопроводность волокна 300 Вт/(м•К), плотность волокна 2230 кг/м<sup>3</sup>, теплоемкость волокна 700 Дж/(кг•К). Моделирование показывает, что тепло очень быстро распространяется в волокне и замедляется в полимере в соответствии с теплопроводностью. Повышение температуры на верхней поверхности зависит от разности теплопроводности волокна и полимера и от теплового сопротивления на границе раздела волокно/полимер. Моделирование показывает, что распределение температуры по волокну становится однородным во время длительности

импульса, тогда как температура только начинает увеличиваться на нижней стороне композита в окружающем полимере. Тепло от волокна также начинает распространяться через интерфейс к окружающей матрице со скоростью, которая зависит от теплового сопротивления интерфейса. Важно отметить, что детектор не может разделить изменение нагрева в волокне и в полимерной матрице, он измеряет среднюю температуру на поверхности образца. Динамика изменения средней температуры на верхней поверхности представлена на рисунке 5.4, рассчитанная для модели, имитирующей образец толщиной 100 нм, диаметр элементарной ячейки 250 нм и диаметра УНТ 50 нм, что соответствует 4 % концентрации УНТ в композите, что близко к экспериментальным образцам.

Резкий рост температуры на вершине волокна (рисунок 5.4б), контрастирующий с медленным ростом в случае чистого полимера (рисунок 5.4а), отражает разницу в теплопроводности волокна и полимера (обратите внимание на различие в два порядка по временным шкалам). Чтобы сравнить временную шкалу экспериментальной динамики с моделированием в случае чистой ЭС, необходимо учесть разницу в толщине. Если применить уравнение (5.1), то экспериментальное  $t_{1/2}$  (1,8 мм) = 4,1 с для  $L=1,8$  мм может быть уменьшено для 0,1 мм, тогда получаем  $t_{1/2}$  (0,1 мм) = 12,6 мс. В моделировании получаем для 0,1 мм 30 мс (рисунок 5.4 а). Разницу в множитель 2.4 можно объяснить экспериментальными неопределенностями, неопределенностями в параметрах модели, упрощениями, а также неточностями в уравнении (5.1). Предполагая, что  $t_{1/2} \sim L^n$ , чтобы 30 мс привести в соответствие с экспериментальным значением 12,6 мс, необходимо, чтобы  $n=1,7$  вместо 2 в уравнении (5.1). Дальнейшая количественная оценка динамики распространения тепла и сравнение с экспериментальной динамикой в чистом массиве ВО УНТ необоснованно из-за слишком быстрого продвижения по нанотрубке/волокну. Тепло распространяется по волокну до конца лазерного импульса (рисунок 5.4 б). Действительно, если уменьшить, следуя уравнению (5.1),  $t_{1/2} = 10,7$  мс для образца ВО УНТ+графит с толщиной 0,59 мм до  $L=0,1$  мм получаем  $t_{1/2} = 0,31$  мс, что соответствует длительности импульса 0,3 мс, получается что лазерное нагревание действует столько же, сколько распространяется тепло по нанотрубке, практически одновременно, тем самым требуя иного подхода к описанию процесса.

Для композитов с ориентированными УНТ динамика сильно зависит от теплового сопротивления на интерфейсе нанотрубка-полимерная матрица. Если интерфейс между внешней поверхностью УНТ и полимерной матрицей не налагает никакого барьера для теплообмена между этими двумя сильно отличающимися средами, то помимо передачи тепла от конца к вершине УНТ происходит тепловой поток от горячей поверхности УНТ к полимерной матрице, что приводит к усредненному увеличению температуры верхней поверхности с промежуточной скоростью между случаем бесконечного теплового удельного

сопротивления интерфейса (рисунок 5.4 г) и чистым массивом УНТ (рисунок 5.4 б). Временная зависимость (рисунок 5.4 г) также показывает дополнительную особенность: ступенчатое повышение температуры в начальной точке, что соответствует высоконеравномерной температуре, когда концы УНТ рассматриваются как «горячие точки» из-за высокой теплопроводности, окруженные относительно холодной поверхностью полимерной матрицы.

Короткое время нарастания (на рисунке 5.4г) представляет собой очень высокую скорость передачи тепла через нанотрубки, в то время как высота шага определяется относительной площадью нанотрубок. Следующий медленный нагрев поверхности, сравнимый с чистой полимерной матрицей (рисунок 5.4а), отражает отсутствие теплового вклада от горячего волокна в случае бесконечного контактного сопротивления на границе УНТ/полимерная матрица. Уменьшение в соответствии с уравнением (5.1)  $t_{1/2} = 13,2$  мс для образца ВО-УНТ-НК с  $L = 0,56$  мм (см. таблицу 5.1) для  $L = 0,1$  мм дает  $t_{1/2} = 0,42$  мс. Сравнивая это время с предсказанной скоростью увеличения температуры, приходим к выводу, что экспериментальная динамика намного медленнее, чем для композита с нулевым контактным сопротивлением на границе УНТ/матрица с  $t_{1/2} = 0,08$  мс (рисунок 5.4в), но намного быстрее, чем динамика с бесконечным сопротивлением с  $t_{1/2} = 20$  мс (рисунок 5.4г). Таким образом, изучение деталей динамики повышения температуры может дать важную информацию о свойствах интерфейса УНТ/полимерная матрица.

Моделирование распространения тепла иллюстрирует преимущества в изучении динамики возрастания температуры на поверхности образца в негетерогенном анизотропном композите с резко отличающейся теплопроводностью составляющих. В частности, теплосопротивление для конечного переноса тепла в радиальном направлении от горячей боковой поверхности УНТ до холодной матрицы может, в принципе, предоставить информацию о типе связей и прочности на границе УНТ/полимер.

## Заключение

В диссертационной работе создана установка по пиролизического газофазному осаждению углеродных нанотрубок (УНТ), которая позволяет синтезировать как ориентированные массивы, так и неориентированные на различных подложках с использованием катализаторов различного рода. Полученные структуры нанотрубок были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

В ходе выполнения диссертационной работы были получены следующие выводы и результаты:

1. Впервые экспериментально установлено, что нанокластеры Fe, инкапсулированные в центральном канале углеродных нанотрубок (УНТ), имеют моноклинную искаженную гранцентрированную решетку, соответствующую деформированной гамма-фазе железа, с моноклинной деформацией кубической симметрии с осями  $c > a = b$  и с квадратной базой, трансформированной в ромбическую.

2. Соседние слои в многостенных углеродных нанотрубках не являются структурно когерентными.

3. При определенных условиях пиролизического газофазного осаждения ориентированные углеродные нанотрубки могут формировать структуру микротрубок.

4. Использование ориентированных определенным образом углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерных композитах позволяет существенно (на 10 – 12 порядков) увеличить их электропроводность ( $0,85 \cdot 1 / (\text{Ом} \cdot \text{см})$ ), тем самым переводя материал из разряда диэлектриков в разряд проводников.

5. Теплопроводность эпоксидной смолы с ориентированными УНТ (16,7 % по объему) в 18,5 раз превышает теплопроводность исходной эпоксидной смолы, а также превышает теплопроводность эпоксидной смолы с неориентированными УНТ. Однако несмотря на то, что теплопроводность композита возросла, она всё же гораздо ниже, чем прогнозировалась теорией в случае бездефектных УНТ, имеющих теплопроводность  $3000 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , но она сравнима с теплопроводностью незаполненных массивов УНТ. Нелинейное поведение теплопроводности связано с взаимодействиями между УНТ и между УНТ и полимерной матрицей.

6. Моделирование композита с ориентированными нанотрубками показывает важность контактного теплосопrotivления на границе УНТ-матрица полимера. Функционализация УНТ позволяет снизить контактное сопротивление.

7. Функционализация химическими методами и физическими – ионным облучением, позволяет модифицировать верхние слои УНТ, создавая дефекты, тем самым изменяя физические свойства и химическую активность материала.

Разработанные методы синтеза композитов на полимерной основе с включением углеродных нанотрубок позволяют создавать композиты, в том числе, с анизотропными свойствами проводимости. В композитах с ориентированными УНТ значительно увеличиваются теплопроводность и электропроводность исходных полимеров. Проведенное моделирование теплопроводности говорит о важности свойств на границе полимер-нанотрубка, что возможно регулировать функционализацией нанотрубок. Проведенные исследования показывают влияние функционализации как химической, так и физической на макросвойства материала.

Дальнейшие разработки темы позволят создавать композитные материалы с заранее определенными характеристиками, что является актуальным для большинства приложений – от защитных покрытий до электроники.

## Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Чеченину Николаю Гавриловичу за помощь, поддержку в выполнении работы, плодотворные обсуждения и всестороннюю помощь при написании диссертации. Автор также искренне благодарит к.ф.-м.н. Шемухина Андрея Александровича за конструктивные комментарии и замечания, к.т.н. Макунина Алексея Владимировича за плодотворные обсуждения, а также Акимова Николая Борисовича за техническую помощь. Кроме того, автор глубоко признателен своим соавторам: к.ф.-м.н. И.В. Макаренко, doctor of science in physics M.I. Elsehly Emad. Считаю также своим долгом поблагодарить всех сотрудников ОФАЯ НИИЯФ МГУ, оказавших помощь в работе.

### Публикации автора по теме диссертации

*В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus, WoS, RSCI:*

A1. А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, А.А. Сердюков, К.Е. Бачурин, **Е.А. Воробьева** / Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 38-41, **RINC: 0,410** [A.V. Makunin, N.G. Chechenin, A.A. Serdyukov, K.E. Bachurin, **E.A. Vorob'eva** / Technological Characteristics of the Processes of Carbon Nanostructure Production by the Methods of Plasma-Arc and Gas-Pyrolytic Deposition // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. Vol. 2, No. 3. – P. 252-255, **SJR: 0,278**].

A2. А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, **Е.А. Воробьева**, А.А. Сердюков, Н.Г. Чеченин / Морфологические различия строения углеродных наноструктур и их связь с физическими особенностями технологий синтеза// Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70, **RINC: 0,410**.

A3. Н.Г. Чеченин, К.Е. Бачурин, А.В. Макунин, **Е.А. Воробьева**, П.Н. Черных / Влияние микроструктуры каталитической поверхности на рост углеродных нанотрубок методом пиролитического газофазного осаждения // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 6. – С. 69-73, **RINC: 0,410**.

A4. N.G. Chechenin, P.N. Chernykh, **E.A. Vorobyeva**, O.S. Timofeev / Synthesis and Electroconductivity of Epoxy/Aligned CNTs Composites // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 275. – P. 217-221, **Impact Factor: 4,439**.

A5. **Е.А. Воробьева**, И.В. Макаренко, А.В. Макунин, В.А. Трифонов, Н.Г. Чеченин / Синтез и теплопроводность нанокомпозитов с многостенными углеродными нанотрубками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 8. – С. 29-33, **RINC: 0,616** [**E.A. Vorobyeva**, I.V. Makarenko, A.V. Makunin, V.A. Trifonov, N.G. Chechenin / On the Synthesis and Thermal Conductivity of Nanocomposites with Multiwalled Carbon Nanotubes // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9. No. 4. – P. 784-788, **SJR: 0,236**].

A6. N.G. Chechenin, P.N. Chernykh, **E.A. Vorobyeva**, M.V. Dutka, D.I. Vainshtein, J.Th.M. De Hosson / Structure Phases of Fe Nanoparticles in Vertically Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9. No. 5. – P. 1044-1055, **SJR: 0,236**.

A7. А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, **Е.А. Воробьева**, Д.А. Панкратов / Образование аксиально ориентированных полидисперсных наноуглеродных структур при газопиролитическом осаждении из циклогексана с ферроценом // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 3. – С. 72-78, **RINC: 0,410** [A.V. Makunin, N.G. Chechenin, **E.A.**

**Vorobyeva, D.A. Pankratov** / Formation of axially aligned polydisperse nanocarbon structures via chemical vapor deposition from cyclohexane with ferrocene // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – Vol. 9, No. 3. – P. 530-534, **SJR: 0,278**].

A8. V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, **E.A. Vorobyeva**, A.V. Makunin / Structural and functional properties of composites with carbon nanotubes for space applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5, No. 12. – P. 26096-26103, **SJR: 0,299**.

A9. K.D. Kushkina, A.A. Shemukhin, **E.A. Vorobyeva**, K.A. Bukunov, A.P. Evseev, A.A. Tatarintsev, K.I. Maslakov, N.G. Chechenin, V.S. Chernysh / Evolution of the multi-walled carbon nanotubes structure with increasing fluence of He ion irradiation// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – Vol. 430. – P. 11-17, **Impact Factor: 1,323**.

A10. Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, В.Н Черник., Н.Г. Чеченин, А.В. Макунин, **Е.А. Воробьева** / Эрозия полимерных нанокомполитов на основе углеродных нанотрубок под действием кислородной плазмы// *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 6. – С. 49-54, **RINC: 0,616** [L.S. Novikov, E.N. Voronina, V.N. Chernik, N.G. Chechenin, A.V. Makunin., **E.A. Vorobieva** / Erosion of carbon nanotube-based polymer nanocomposites exposed to oxygen plasma // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2016. – Vol. 10. No. 3. – P. 617-622, **SJR: 0,236**].

A11. E.M.I Elsehly, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, A.V. Makunin, A.B. Priselkova, **E.A. Vorobyeva**, H.A. Motaweh / Removal of iron and manganese from aqueous solutions using carbon nanotube filters// *Water Science & Technology: Water Supply*. – 2016. – Vol. 16, No 2. – P. 347-353, **Impact Factor: 0,674**.

A12. E.M. Elsehly, N.G. Chechenin, A.V. Makunin, H.A. Motaweh, **E.A. Vorobyeva**, K.A. Bukunov, E.G. Leksina, A.B. Priselkova / Characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes and application as an effective filter for heavy metal removal from aqueous solutions // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 24. No. 12. – P. 1695-1702, **Impact Factor: 1,712**.

A13. А.И. Морковкин, **Е.А. Воробьева**, А.П. Евсеев, Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин / Модификация смачиваемости углеродных нанотрубок с помощью ионного облучения// *Физика и техника полупроводников*. – 2019. – No. 12. – P. 1692, **RINC: 0,848** [A.I. Morkovkin, **E.A. Vorobyeva**, A.P. Evseev, Yu.V. Balakshin, A.A. Shemukhin / Modification of Carbon-Nanotube Wettability by Ion Irradiation // *Semiconductors*. – 2019. – Vol. 53. No. 12. – P. 1683-1687, **Impact Factor: 0,672**].

*В рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:*

A14. В.А. Кобзев, Н.Г. Чеченин, К.А. Букунов, **Е.А. Воробьева**, А.В. Макунин, В.Ю. Лагутин / Исследование ударного разрыва полимер-тканевых композитов, армированных углеродными нанотрубками // Ученые записки физического факультета Московского Университета. – 2020. – Том 2, № 2. – С. 2020106-1-2020106-6, **RINC: 0,042**.

*Другие публикации автора:*

A15. **Е.А. Vorobyeva**, N.G. Chechenin, I.V. Makarenko, A.V. Kerpan / Heat Propagation in Anisotropic Heterogeneous Polymer-CNT Composites// Journal of Composites Science. – 2017. – Vol. 1. No. 6.

*Патент:*

П1. Способ модификации углеродных нанотрубок для получения гидрофильных или гидрофобных поверхностей. Авторы: Шемухин А.А., Кушкина К.Д., **Воробьева Е.А.**, Балакшин Ю.В., Чеченин Н.Г. #RU 2707930 от 31 мая 2018 г., опубликован 2 декабря 2019 г.

### Приложение 1. Список сокращений

БПФ	быстрое преобразование Фурье
ВО УНТ	вертикально ориентированные углеродные нанотрубки
ВО-УНТ-НК	нанокомпозиты с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками
ВРПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ГО УНТ	горизонтально ориентированные углеродные нанотрубки
ГО-УНТ-НК	нанокомпозиты с горизонтально ориентированными углеродными нанотрубками
ДУНТ	двухстенные углеродные нанотрубки
КР	комбинационное рассеяние
МУНТ	многостенные углеродные нанотрубки
НПК	непрерывный поток катализатора
ОУНТ	одностенные углеродные нанотрубки
ПГО	пиролитическое газофазное осаждение
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
т-МУНТ	тонкие многостенные углеродные нанотрубки
ТНС	коммерческие углеродные наноструктуры «таунит»
УВ	углеродные волокна
УНВ	углеродные нановолокна
УНТ	углеродные нанотрубки
ХГО	химического осаждения из газовой фазы
ЭС	эпоксидная смола
BSE	backscattered electrons
CVD	chemical vapor deposition
PECVD	plasma enhanced CVD

**Приложение 2. Методика создания экспериментальных образцов.**

- 1) Измельчаем в ступке пестиком «Таунит» и УНТ ПГО (раздельно).
- 2) Взвешиваем тару №1, №2, №3.
- 3) Насыпаем в тару №1 и №2 различные нанонаполнители (примерно в одинаковом количестве): а) «Таунит» (в тару №1), б) УНТ (в тару №2). Необходимо учесть, что область оптимальных концентраций УНТ в композите лежит в диапазоне 0,4-0,8 мас.%.
  - 4) Приготавливаем растворитель, в нашем случае, этиловый спирт + ацетон в отношении 1:9. Из литературных данных [211] известно, что наилучшее распределение УНТ достигается в смеси растворителей ацетон : спирт = 9 : 1 при температуре  $\approx 50$  °С и времени воздействия УЗ – 10 мин.
  - 5) Добавляем растворитель в тару №1 и №2 в небольшом количестве (одинаково по массе), в будущем композите его количество не должно превышать 5 мас.% Ставим тару №1 и №2 на 10-15 минут в ультразвуковой диспергатор для лучшего растворения частиц «Таунита» и УНТ ПГО в растворителе, что позволит в дальнейшем улучшить однородность распределения этих частиц в полимерной матрице. Диспергатор может работать в этом случае и при комнатной температуре, и при повышенной.
  - 6) В тару №3 замешиваем эпоксидно-диановую смолу из расчета на 3 образца, также взвешиваем, добавляем отвердитель ПЭПА, из расчета 10 мас.%. Перемешиваем механически, а также в УЗ-диспергаторе (~15 мин), так как при смешивании смолы и отвердителя в большом количестве по всему объему образуются пузырьки газа, а при УЗ-обработке – их становится гораздо меньше. Необходимо учесть, что диспергирование в этом случае рекомендуется проводить при не очень высоких температурах, так как реакция затвердевания идет существенно быстрее даже при увеличении температуры на 20-30 °С, вязкость, соответственно, при этом увеличивается и перемешивание идет не так эффективно.
  - 7) Затем эпоксидную смолу с отвердителем из тары №3 добавляем, взвешивая, в тару №1 и №2 в примерно одинаковых количествах.
  - 8) Добавляем в тару №3 с оставшейся смесью эпоксидной смолы и отвердителя растворитель, в том же количестве, что и в тарах №2 и №3, перемешиваем.
  - 9) Заливаем содержимое тары №1, №2, №3 на специально подготовленную форму, состоящую из фторопласта – это облегчает последующее извлечение образца, по периметру образец ограничен медными проволоками квадратного сечения 1 мм и акриловым герметиком.
  - 10) Для дегазации полученных образцов помещаем форму в вакуумную камеру (эксикатор) с подключенным к нему водоструйным насосом.
  - 11) Вынимаем образцы из формы, когда они полностью полимеризовались, т.е. примерно через 72 часа.

### Приложение 3. Анализ изображений ПЭМ

Результаты анализа изображений, представленных на рисунке 3.21, приведены в таблице.

Таблица А1.1. Краткий обзор анализа изображений на рисунке 3.21.

Отметка	(hkl) $\gamma$ -Fe(C)	$d_i$	$\underline{d}_i$	$\Delta d_i/d_i$
“2”	(200)	0,179	0,179	0
“3”	(1,-1,1)	0,2067	0,227	0,098
“4”	(1,1,-1)	0,2067	0,216	0,045
“5”	(0,2,-2)	0,1266	0,142	0,122

Межплоскостные расстояния  $d_i$  в третьем столбце для решетки ГЦК с  $a = 0,358$  нм, а в четвертом столбце – измеренные значения для искаженной решетки ГЦК.

Ориентации плоскостей в решетке показаны на рисунке А3.1.

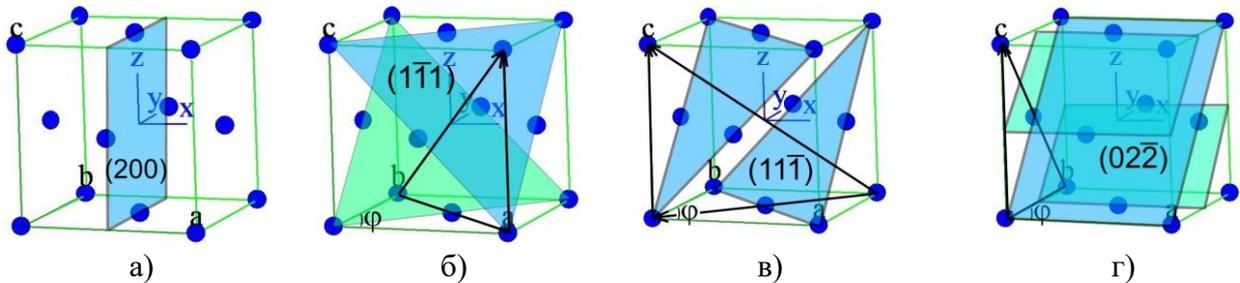


Рисунок. А3.1. Иллюстрация расположения основных плоскостей в  $\gamma$ -Fe.

Простейшее искажение, которое могло бы описать увеличение расстояния между плоскостями  $(02\bar{2})$   $\Delta d_5 / d_5 > 0$  является удлинение орты  $c$ , т.е.  $\underline{c} = a + \Delta c$ . В этом случае, предполагая, что искажение будет малым  $\Delta c / a \ll 1$ ,

$$\Delta d_5/d_5 = \{[1+(1+\Delta c/a)]/2\}^{1/2} - 1 \approx \Delta c/(2a) = 0.122. \quad (\text{A.1})$$

Это дает  $\Delta c / a \approx 0.244$ .

Неравенство  $\Delta d_3 / d_3 \neq \Delta d_4 / d_4$  можно объяснить ромбическим искажением квадратных  $\{001\}$  базовых плоскостей, т.е.  $\underline{a} = \underline{b} = a$ , но угол между единичными векторами не является правильным,  $\varphi \neq \pi / 2$  (моноклинный кристалл). В этом случае, для  $(1\bar{1}1)$  плоскостей:

$$\Delta d_3/d_3 = \{[\underline{a}^2 + \underline{b}^2 - 2\underline{a}\underline{b}\cos\varphi + \underline{c}^2]/3a^2\}^{1/2} - 1 \approx \{1 - 2\cos\varphi/3 + (2/3)(\Delta c/a)\}^{1/2} - 1. \quad (\text{A.2})$$

Предполагая, что искажение будет малым, то есть  $\varphi = \pi / 2 - \alpha$  с  $\alpha \ll \pi/2$  получается:

$$\Delta d_3/d_3 \approx 1 + \alpha/3 + (\Delta c/a)/3 - 1. \quad (\text{A.3})$$

Для  $\Delta d_3/d_3 = 0,098$  и  $\Delta c/a = 0,244$  мы оцениваем  $\alpha \approx 0,05$  ( $\approx 2,9^\circ$ ).

Аналогично плоскостям  $(11\bar{1})$  получается:

$$\Delta d_4/d_4 \approx 1 - \alpha/3 + (\Delta c/a)/3 - 1. \quad (\text{A.4})$$

Используя значения  $\alpha = 0,05$  и  $\Delta c/a = 0,244$ , получается  $\Delta d_4/d_4 \approx 0,065$ , которое немного больше, чем экспериментальное значение  $0,045$ . Однако, принимая во внимание учет неопределенностей в экспериментальных значениях, делаю вывод, что эта оценка подтверждает достоверность частицы Fe (рисунок 3.21) в качестве искаженного нанокристаллита FCC  $\gamma$ -Fe (C).

### Список литературы

- 
1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et. al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // Nature 318, 162 (1985) DOI:10.1038/318162a0.
  2. Nesterenko A.M., Kolesnik N.F., Akhmatov Y.S., Sukhomlin V.I. and Prilutski O.V. Metals. News of the Academy of Science, USSR, pp. 12-16, 3 (1982).
  3. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 56 (1991).
  4. Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.S., Gorman G., Savoy R., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, v. 363, p. 605– 606 (1993).
  5. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. — 2004. — Vol. 306. — P. 666—669. — DOI:10.1126/science.1102896.
  6. Дьячков П.Н., «Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения», 2006.
  7. Дьячков П.Н., «Электронные свойства и применение нанотрубок», 2014.
  8. Булярский С.В., «Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение», 478 стр., 2011.
  9. Макунин А.В., Чеченин Н.Г., «Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур», 2011, «Университетская книга».
  10. Раков Э.Г., «Химия и применение углеродных нанотрубок», Успехи химии, 2001, т. 70, № 10, стр. 934-973.
  11. Раков Э.Г., «Углеродные нанотрубки в новых материалах», Успехи химии, 2013, т. 82, № 1, стр. 27-47.
  12. Елецкий А.В., «Углеродные нанотрубки», УФН, 1997, т. 167, № 9, стр. 945–972.
  13. C. Chen, C. Liao, L. Wei, H. Zhong, R. He, Q. Liu, X. Liu, Y. Lai, C. Song, T. Jin & Y. Zhang. Carbon nanotube intramolecular p-i-n junction diodes with symmetric and asymmetric contacts. Scientific Reports, vol. 6, article number: 22203 (2016).
  14. C. Dekker. How we made the carbon nanotube transistor. Nature Electronics, vol. 1, p. 518 (2018).
  15. S. Lee, E.-M. Kim & Y. Lim. Near-zero temperature coefficient of resistance of hybrid resistor fabricated with carbon nanotube and metal alloy. Scientific Reports, vol. 9, article number: 7763 (2019).
  16. J. Cools, D. Copic, Z. Luo, G. Callewaert, D. Braeken, M. De Volder. 3D microstructured carbon nanotube electrodes for trapping and recording electrogenic cells. Advanced functional materials, vol. 27, issue 36, 1701083 (2017).

- 
17. S. Gbordzoe, R. Malik, N. Alvarez, R. Wolf and V. Shanov. Flexible low-voltage carbon nanotube heaters and their applications, advances in carbon nanostructures, Adrian M.T. Silva and Sonia A.C. Carabineiro, IntechOpen, (2016). DOI: 10.5772/64054.
  18. S. Lepak-Kuc, S. Boncel, M. Szybowicz, A. B. Nowicka, I. Jozwik, K. Orlinski, T. Gizewski, K. Koziol, M. Jakubowska & A. Lekawa-Raus. The operational window of carbon nanotube electrical wires treated with strong acids and oxidants. *Scientific Reports*, vol. 8, article number: 14332 (2018).
  19. M. L. Geier, P. L. Prabhumirashi, J. J. McMorrow, W. Xu, J.-W. T. Seo, K. Everaerts, C. H. Kim, T. J. Marks, M. C. Hersam. Subnanowatt carbon nanotube complementary logic enabled by threshold voltage control. *Nano Lett.* 13, 10, 4810-4814 (2013).
  20. Zhang K., Chai Y., Yuen M.M., Xiao D.G., Chan P.C. Carbon nanotube thermal interface material for high-brightness light-emitting-diode cooling. *Nanotechnology*. 2008; 19(21): 215706. doi: 10.1088/0957-4484/19/21/215706.
  21. S. Kaur, N. Ravivakar, B. A. Helms, R. Prasher, D. F. Ogletree. Enhanced thermal transport at covalently functionalized carbon nanotube array interfaces. *Nature Communications*, vol. 5, article number: 3082 (2014).
  22. G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M. D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, Arvind, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, A. Chandrakasan, Max M. Shulaker. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors, *Nature*, vol. 572, pp. 595–602 (2019).
  23. I. A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R. J. Young, P. M. Ajayan. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook (review), *Science* 02 Nov 2018: Vol. 362, Issue 6414, pp. 547-553, DOI: 10.1126/science.aat7439.
  24. M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science* 339, 535–539 (2013).  
10.1126/science.1222453pmid:23372006.
  25. Zhang, R.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Xie, H.; Qian, W.; Wei, F. (2013). Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz–flory distribution. *ACS Nano*. 7 (7): 6156–61. PMID 23806050. doi:10.1021/nn401995z.
  26. Ren, Z. F. (1998). "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass". *Science* 282: 1105.
  27. José-Yacamán, M. (1993). "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure". *Appl. Phys. Lett.* 62: 657.
  28. G. Eres, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, C.M. Rouleau, H. Cui. In The 6th international conference on science application of nanotubes. (Abstracts of reports). Gothenburg, Sweden, 2005. P. 135.

- 
29. G. Eres, C.M. Rouleau, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, and H. Wang. Cooperative behavior in the evolution of alignment and structure in vertically aligned carbon-nanotube arrays grown using chemical vapor deposition. *Phys. Rev. Applied* 10, 024010 – Published 10 August 2018.
  30. S. Oida, A. Sakai, O. Nakatsuka, M. Ogawa, S. Zaima. Effect of alcohol sources on synthesis of single-walled carbon nanotubes. Volume 254, Issue 23, 30 September 2008, Pages 7697-7702, *Applied Surface Science*.
  31. Y. Che, C. Wang, J. Liu, B. Liu, X. Lin, J. Parker, C. Beasley, H.-S. P. Wong, and C. Zhou. Selective synthesis and device applications of semiconducting single-walled carbon nanotubes using isopropyl alcohol as feedstock. *ACS Nano* 2012, 6, 8, 7454–7462.
  32. W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, Y.Li. *Appl. Catal. A*, 258, 121 (2004).
  33. A. E. Awadallah, S. M. Abdel-Hamid, D. S. El-Desouki, A. A. Aboul-Enein, A. K. Aboul-Gheit. Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, Volume 21, Issue 2, 2012, Pages 101-107.
  34. Md. Shajahan, Y.H. Mo, A.K.M. Fazle Kibria, M.J. Kim, K.S. Nahm. *Carbon*, 42, 2245 (2004).
  35. S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z.X. Shen, K.L. Tan. *Chem. Phys. Lett.*, 350, 19 (2001).
  36. T. Hiraoka, T. Kawakubo, J. Kimura, R. Taniguchi, A. Okamoto, T. Okazaki, T. Sugai, Y. Ozeki, M. Yoshikawa, H. Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, 382, 679 (2003).
  37. M. Kohno, T. Orii, M. Hirasawa, T. Seto, Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, S. Maruyama. *Appl. Phys. A*, 79, 787 (2004).
  38. M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-I. Sauvajol, A. Zahab, J.C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, B. Chaudret. *Diamond Relat. Mater.*, 14, 1426 (2005).
  39. *NEC J. Adv. Technol.*, 1, 370 (2004).
  40. M.J. Pender, L.A. Sowards, B. Maruyama, R.A. Vaia, M.O. Stone. *Chem. Mater.*, 16, 2544 (2004).
  41. W. Wongwiriyanan, M. Katayama, T. Ikuno, N. Yamauchi, T. Mizuta, T. Murakami, S.-I. Honda, K. Oura, K. Kisoda, H. Harima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, 457 (2005).
  42. H.-N. Lin, Y.-H. Chang, J.-H. Yen, J.-H. Hsu, I.-C. Leu, M.-H. Hon. *Chem. Phys. Lett.*, 399, 422 (2004).
  43. J.W. Ward, B.Q. Wei, P.M. Ajayan. *Chem. Phys. Lett.*, 376, 717 (2003).
  44. I.K. Song, W.J. Yu, Y.S. Cho, G.S. Choi, D. Kim. *Nanotechnology*, 15, 590 (2004).
  45. S. Noda, Y. Tsuji, Y. Murakami, S. Maruyama. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 173106 (2005).
  46. Y.J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *J. Phys. Chem. B*, 107, 6859 (2003).
  47. J.-M. Bonard, M. Croci, F. Conus, T. StoËckli, A. Chatelain. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 2836 (2002).

- 
48. D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 056104 (2005).
49. K.-Y. Lee, S.-i. Honda, M. Katayama, T. Miyake, K. Himura, K. Oura, J.-G. Lee, H. Mori, T. Hiro. *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 23, 1450 (2005).
50. H. Liao, J.H. Hafner. *J. Phys. Chem. B*, 108, 6941 (2004).
51. S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, C. Ducati. *J. Appl. Phys.*, 98, 034308 (2005).
52. M. Meyyappan. Carbon nanotube growth by chemical vapor deposition, In: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Edited by H. S. Nalwa. Amer. Sci. Publ., v.1, 581-589 (2004).
53. V. Balakrishnan, M. Bedewy, E. R. Meshot, S. W. Pattinson, E. S. Polsen, F. Laye, D. N. Zakharov, E. A. Stach, and A. J. Hart. Real-time imaging of self-organization and mechanical competition in carbon nanotube forest growth. *ACS Nano*, 2016, 10 (12), pp 11496–11504. DOI: 10.1021/acsnano.6b07251.
54. M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-l. Sauvajol, A. Zahab. *J. Phys. Chem. B*, 108, 17112 (2004).
55. S. Sato, A. Kawabata, M. Nihei, Y. Awano. *Chem. Phys. Lett.*, 382, 361 (2003).
56. X. Li, J. Zhang, H. Lia, Z. Liu. In the 8th international conference on electronic materials, IUMRS-ICEM, 2002. Xi'an, China, 2002. P. 48.
57. M. Maeda, C.-K. Hyon, T. Kamimura, A. Kojima, K. Sakamoto, K. Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 1585 (2005).
58. S. Zhu, C.-H. Su, J.C. Cochrane, S. Lehoczy, A. Burger. *J. Cryst. Growth*, 234, 584 (2002).
59. K.-H. Lee, J.-M. Cho, W. Sigmund. *Appl. Phys. Lett.*, 82, 448 (2003).
60. H. Dai. *Acc. Chem. Res.*, 35, 1035 (2002).
61. R. Krishnan, H.Q. Nguyen, C.V. Thompson, W.K. Choi, Y.L. Foo. *Nanotechnology*, 16, 841 (2005).
62. В.Г. Куличихин. Нанокompозиты на основе полимерных матриц: получение, структура, переработка. / Научная Школа-Семинар «Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии». – МГУ им. М.В.Ломоносова. - 23 Апреля 2010 г.
63. L. Jin, C. Bower, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1197 (1998).
64. Y. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y. Zao, T. Lu, G. Wang, X. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 975.
65. E. Kymakis, G. A. Amartunga. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 112.
66. B. Philip, J. K. Abraham, A. Chandrasekhar, V. K. Varadan. *Smart Mater. Struct.* 2003, 12, 935.

- 
67. K. Rege, N. R. Raravikar, D.-Y. Kim, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, J. S. Dordick. *Nano Lett.* 2003, 3, 829.
68. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. *Science* 2000, 290, 1331.
69. B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L. G. Bachas. *Science* 2004, 303, 62.
70. N. R. Raravikar, L. S. Schadler, A. Vijayaraghavan, Y. Zhao, B. Wei, P. M. Ajayan. *Chem. Mater.* 2005, 17, 974.
71. Y. J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* 2006, 6, 413.
72. H. Huang, C. Liu, Y. Wu, S. Fan, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1652.
73. W. Fang, H. Chu, W. K. Hsu, T. Cheng, N. Tai, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2987.
74. C. Wei, L. Dai, A. Roy, T. B. Tolle, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1412.
75. H. Peng, X. Sun, F. Cai, X. Chen, Y. Zhu, G. Liao, D. Chen, Q. Li, Y. Lu, Y. Zhu, Q. Jia. *Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres. nat. nanotechnol.*, vol. 4, no. 11, (november 2009), pp. 738-741.
76. W. Feng, X. D. Bai, Y. Q. Lian, J. Liang, X. G. Wang, K. Yoshino. *Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization. Carbon*, vol. 41, no. 8, (2003), pp. 1551-1557.
77. R. K. Das, B. Liu, J. R. Reynolds, A. G. Rinzler. *Engineered macroporosity in single-wall carbon nanotube films. Nano Lett.*, Vol. 9, No. 2, (February 2009), Pp. 677-683.
78. Z. Yang, Z. Cao, H. Sun, Y. Li. *Composite films based on aligned carbon nanotube arrays and a poly(*n*-isopropyl acrylamide) hydrogel. Adv. Mater.* 2008, 20, 2201–2205.
79. H. Peng, X. Sun, T. Chen. *Polymer composites with carbon nanotubes in alignment*, 2011.
80. X. B. Zhang, K. L. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. N. Zhang, J. Kong, T. H. Zhang, Q. Q. Li, S. S. Fan. *Spinning and processing continuous yarns from 4-inch wafer scale super-aligned carbon nanotube arrays. Adv. Mater.*, Vol. 18, No. 12, (June 2006), Pp. 1505-1510.
81. S. V. Ahir, A. M. Squires, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev. *Infrared actuation in aligned polymer-nanotube composites. Phys. Rev. B*, Vol. 73, No. 8, (February 2006), Pp. 085420(12).
82. T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, M. Yumura. *Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field. Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 19, (October 2002), Pp. 1380-1383.
83. Y. F. Zhu, C. Ma, W. Zhang, R. P. Zhang, N. Koratkar, J. Liang. *Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field. J. Appl. Phys.*, Vol. 105, No. 5, (March 2009), Pp. 054319(6).

- 
84. H. Peng, X. Sun, F. Cai, X. Chen, Y. Zhu, G. Liao, D. Chen, Q. Li, Y. Lu, Y. Zhu, Q. Jia. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres. *nat. nanotechnol.*, vol. 4, no. 11, (november 2009), pp. 738-741.
85. Ramasubramaniam R., Chen J., Liu H.. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003) 2928–2930
86. N. Ferrer-Anglada Et Al. Electronic properties of synthetic nanostructures, Ed. By H. Kuzmany Et Al. *Aip Conference Proc.*, V. Cp 723 (2004), P. 591.
87. N. Ferrer-Anglada, V. Gomis, Z. El-Hachemi, U. Dettlaff Weglikovska, M. Kaempgen, and S. Roth. Carbon nanotube based composites for electronic applications: cnt–conducting polymers, CNT–Cu. *Phys. Stat. Sol. (A)* 203, No. 6, 1082–1087 (2006) / Doi 10.1002/Pssa.200566188.
88. W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu And M. J. Meguid. Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology* 22 (2011) 485704 (8pp).
89. M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa And A. G. Yodh. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single walled carbon nanotube–epoxy composites, 2005, *Adv. Mater.* 17 1186–91.
90. E. Kymakis And G. A. J. Amaratunga. Electrical properties of single-wall carbon nanotube–polymer composite films, 2006, *J. Appl. Phys.* 99 084302.
91. N. Hu, Z. Masuda, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida And J. Qiu. Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites, 2008, *Composites A* 39 893–903.
92. W. Bauhofer And J. Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, 2009, *Compos. Sci. Technol.* 69 1486–98.
93. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis And C. Galiotis. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties, 2010, *Prog. Polym. Sci.* 35 357–401.
94. A. Ural, Y. Li And H. Dai. Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces, 2002. *Appl. Phys. Lett.* 81 3464.
95. F. Du, J. E. Fischer And K. I. Winey. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites, 2005. *Phys. Rev. B* 72 121404 (1-4).
96. J. Lu, J. Miao, T. Xu, B. Yan, T. Yu And Z. Shen. Growth of horizontally aligned dense carbon nanotubes from trench sidewalls, 2011. *Nanotechnology* 22 265614.
97. Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei And J. Jiang. The effects of cnt alignment on electrical conductivity and mechanical properties of swnt/epoxy nanocomposites, 2008. *Compos. Sci. Technol.* 68 1644–8.
98. A. Behnam, J. Guo And A. Ural. Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films, 2007. *J. Appl. Phys.* 102 044313.

- 
99. S. I. White, B. A. Didonna, M. Mu, T. C. Lubensky And K. I. Winey. Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment, 2009. *Phys. Rev. B* 79 024301.
100. G. Grimmett. 1999, *Percolation* Vol 321 (Berlin: Springer).
101. R. Meester And R. Roy. 1996, *Continuum Percolation* Vol 119 (Cambridge: Cambridge University Press).
102. N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga And T. Hashida. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers, 2008. *Nanotechnology* 19 215701.
103. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus And M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules, 1992. *Appl. Phys. Lett.* 60 2204–6.
104. A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Sahari, R. Ramli, B. M. Deros, J. Park. Electrical conductivity behaviour of chemical functionalized mwcnts epoxy nanocomposites. *European journal of scientific research* ISSN 1450-216x Vol.29 No.1 (2009), Pp.13-21.
105. Y. Agari, A. Ueda, Y. Omura, S. Nagai. Thermal diffusivity and conductivity of pmma-pc blends. *Polymer* 1997; 38: 801-807.
106. C. T'joen, Y. Park, Q. Wang, A. Sommers, X. Han, A. Jacobi. A review on polymer heat exchangers for hvac&r applications. *Int. J. Refrig.* 2009; 32: 763-779.
107. M. Hu, D. Yu, J. Wei. Thermal conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetry. *Polymer Testing* 2007; 26: 333-337.
108. J. A. King, K. W. Tucker, B. D. Vogt, E. H. Weber, C. Quan. Electrically and thermally conductive nylon 6,6. *Polym. Compos.* 1999; 20: 643-654.
109. H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
110. G. Wypych. *Handbook of fillers: physical properties of fillers and filled materials*. Toronto: Chem. Tec. Publishing, 2000.
111. J.E. Fischer. *Carbon Nanotubes: Structure and properties*. In: Yury Gogotsi, Editor. *Carbon Nanomaterials*. Newyork: Taylor and francis group, 2006. Pp. 51-58.
112. E. Thostenson, C.Tsu-Wei (2005). "Nanocomposites in Context". *Composites science and technology* 65: 491-516.
113. Berber, S.; Kwon, Y.K.; Tománek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 4613–4616.
114. Zhong, H.; Lukes, J.R. Thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. In *Proceedings of the IMECE04, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Anaheim, CA, USA, 13–20 November 2004; IMECE2004-61665*. pp. 1–9.

- 
115. Osman, M.A.; Srivastava, D. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2001, 12, 21–24.
116. Maruyama, S. Molecular dynamics simulation of heat conduction of a finite length single-walled carbon nanotube. *Microscale Thermophys. Eng.* 2003, 7, 41–50.
117. Padgett, C.W.; Brenner, D.W. Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.* 2004, 4, 1051–1053.
118. Moreland, J.F.; Freund, J.B.; Chen, G. The disparate thermal conductivity of carbon nanotubes and diamond nanowires studied by atomistic simulation. *Microscale Thermophys. Eng.* 2004, 8, 61–69.
119. Ren, C.; Zhang, W.; Xu, Z.; Zhu, Z.; Huai, P. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes under axial stress. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 5786–5791.
120. Che, J.; Çagin, T.; Goddard, W.A., III. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2000, 11, 65–69.
121. Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1999, 59, R2514.
122. Hone, J.; Llaguno, M.C.; Nemes, N.M.; Johnson, A.T.; Fischer, J.E.; Walters, D.A.; Casavant, M.J.; Schmidt, J.; Smalley, R.E. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 666–668.
123. Yu, C.; Shi, L.; Yao, Z.; Li, D.; Majumdar, A. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano Lett.* 2005, 5, 1842–1846.
124. Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.* 2006, 6, 96–100.
125. Yi, W.; Lu, L.; Zhang, D.L.; Pan, Z.W.; Xie, S.S. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1999, 59, R9015–R9018.
126. Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 215502.
127. Fujii, M.; Zhang, X.; Takahashi, K. Measurements of thermal conductivity of individual carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol.* 2006, 243, 3385–3389.
128. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. Mceuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 215502.
129. Moisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I.A.; Windle, A.H. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 2006, 66, 1285–1288.
130. Shaikh, S.; Li, L.; Lafdi, K.; Huie, J. Thermal conductivity of an aligned carbon nanotube array. *Carbon* 2007, 45, 2608–2613.

- 
131. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer. (Univ. Pennsylvania, США). Carbon nanotubes composites for thermal management. *Appl. Phys. Lett.*, 15 April 2002, Volume 80, Number 15, 2767–2769.
132. Choi, E.S., Brooks, J.S., Eaton, D.L., Al-Haik, M.S., Hussaini, M.Y., Garmestani, H., Li, D., And Dahmen, K., Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6034–6039.
133. Hone, J., Batlogg, B., Benes, Z., Llaguno, M.C, Nemes, N.M., Johnson, A.T., And Fischer, J.E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 633 (2001) A17.L1.L1–A17.L1.12.
134. W. Zhang Et Al. *Nanotechnology* 2004; 15: 936-939.
135. S. Maruyama. *Physica. B.* 2002; 323: 193-195.
136. Y. S. Song, J. R. Youn. *Carbon* 2005; 43: 1378-1385.
137. Л. Е. Евсеева, С. А. Танаева. Теплопроводность микро- и наноструктурных эпоксидных композитов при низких температурах. *Механика композитных материалов*, Latvijas Universitates, Polimeru Mehanikas Instituts. 2008, 44 том, номер 1, стр. 117-127.
138. C. Gau, S. Y. Chen, H. L. Tsai, S. T. Jenq, C. C. Lee, Y. D. Chen, T. H. Chien. Synthesis of functionalized carbon nanotubes/phenolic nanocomposites and its electrical and thermal conductivity measurements. *Japanese journal of applied physics* 48 (2009) 06ff10.
139. H. Huang Et Al. *Adv. Mater.* 2005; 17(13): 1652–1656.
140. Marconnet, A.M.; Yamamoto, N.; Panzer, M.A.; Wardle, B.L.; Goodson, K.E. Anisotropic thermal diffusivity characterization of aligned carbon nanotube-polymer composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 1581–1588.
141. A. M. Marconnet, N. Yamamoto, M. A. Panzer, B. L. Wardle, K. E. Goodson. Thermal conduction in aligned carbon nanotube polymer nanocomposites with high packing density. *Acsnano*, Vol. 5, No. 6, 4818–4825, 2011.
142. M. A. Panzer, G. Zhang, D. Mann, X. Hu, E. Pop, H. Dai, K. E. Goodson. Thermal properties of metal-coated vertically aligned single-wall nanotube arrays. *J. Heat Transfer* 2008, 130, 052401–9.
143. K. Bui, B. P. Grady, D. V. Papavassiliou. *Chem. Phys. Lett.* 508, 248 (2011).
144. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer* 2006, 47, 2036–2045.
145. M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 161909.

- 
146. Y. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibos, Y. Candau, M. Lisunova. Electrical and thermophysical behavior of pvc-mwcnt nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 1981–1988.
147. P. Bonnet, D. Sireude, B. Garnier, O. Chauvet. Thermal properties and percolation in carbon nanotube\_polymer composites. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 201910.
148. C. W. Nan, Z. Shi, Y. Lin. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube – based composites. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 375, 666–669.
149. A. Yu, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon. Effect of single - walled carbon nanotube purity on the thermal conductivity of carbon nanotube - based composites. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 133102.
150. C. H. Liu, S. S. Fan. Effects of chemical modifications on the thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 123106.
151. I. Ivanov, A. Poretzky, G. Eres, H. Wang, Z. Pan, H. Cui, R. Jin, J. Howe, D. B. Geohegan. Fast and highly anisotropic thermal transport through vertically aligned carbon nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 223110.
152. J. C. Grunlan, Y. S. Kim, S. Ziaee, X. Wei, B. Abdel-Magid, K. Tao. Thermal and mechanical behavior of carbon-nanotube-filled latex. *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 1035–1043.
153. T. Borca-Tasciuc, M. Mazumder, Y. Son, S. K. Pal, L. S. Schadler, P. M. Ajayan. Anisotropic thermal diffusivity characterization of aligned carbon nanotube\_polymer composites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 1581–1588.
154. H. Huang, C. H. Liu, Y. Wu, S. Fan. Aligned carbon nanotube composite films for thermal management. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1652–1656.
155. T. Tong, Z. Yang, L. Delzeit, A. Kashani, M. Meyyappan, A. Majumdar. Dense vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays as thermal interface materials. *Ieee Trans. Compon. Packag. Technol.* 2007, 30, 92–100.
156. R. S. Prasher, X. J. Hu, Y. Chalopin, N. Mingo, K. Lofgreen, S. Volz, F. Cleri, P. Keblinski. Turning carbon nanotubes from exceptional heat conductors into insulators. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 105901.
157. S. Kumar, M. A. Alam, J. Y. Murthy. Effect of percolation on thermal transport in nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 104105.
158. M. A. Panzer, H. M. Duong, J. Okawa, J. Shiomi, B. L. Wardle, S. Maruyama, K. E. Goodson. Temperature-dependent phonon conduction and nanotube engagement in metalized single wall carbon nanotube films. *Nano Lett.* 2010, 10, 2395–2400.

- 
159. T. M. Tritt, D. Weston. Measurement techniques and considerations for determining thermal conductivity of bulk materials. *Thermal conductivity theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. Pp. 187-203.
160. M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, C. Allen. Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics. *Polym. Test.* 2009; 28: 480-489.
161. W. Nunes Dos Santos. Thermal properties of polymers by non-steady-state techniques. *Polym. Test.* 2007; 26: 556-566.
162. W. Nunes Dos Santos, P. Mummery, A. Wallwork. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. *Polym. Test.* 2005; 24: 628-634.
163. C. Singh, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle // Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method // *Carbon* 41 (2003) 359–368.
164. H. Chen, A. Roy, J.-B. Baek, L. Zhu, J. Qua, L. Dai // Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications // *Materials science and engineering, R* 70 (2010), 63–91.
165. Vigolo B., Cojocaru Cs., Faerber J., Arabski J., Gangloff L., Legagneux P., Lezec H., Le Normand F. // Localized CVD growth of oriented and individual carbon nanotubes from nanoscaled dots prepared by lithographic sequences. // *Nanotechnology*. 2008 Apr 2;19(13):135601.
166. X.-Z. Ding, L. Huang, X. T. Zeng, S. P. Lau, B. K. Tay, W. Y. Cheung, S. P. Wong // Catalytic chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on iron nanoislands formed from Fe<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> films // *Carbon* 42 (2004) 3003–3042.
167. M. I. Ionescu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun.// Selective growth, characterization, and field emission performance of single-walled and few-walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition // *Applied Surface Science* 258 (2011) 1366– 1372.
168. H.D. Wagner et al. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix // *Applied Physics Letters*. - 1998. - Vol.72. – P. 188.
169. A. C. Ferrari, D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 8 (2013), pp. 235-246, 10.1038/nano.2013.46.
170. C. Fantini et al. (2004). "Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy: environment and temperature effects". *Phys. Rev. Lett.* 93 (14): 147406.
171. A. G. Souza Filho et al. (2004). "Stokes and anti-stokes raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes". *Phys. Rev. B* 69 (11): 115428.
- 172 H. Kataura Et Al. (2000). "Bundle Effects Of Single-Wall Carbon Nanotubes". *Aip Conference Proceedings*. 544. Pp. 262.

- 
173. P. C. Eklund Et Al. (1995). "Vibrational modes of carbon nanotubes; spectroscopy and theory". *Carbon* 33 (7): 959–972.
174. Claramunt et al. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide / *J. Phys. Chem. C*, 2015.
175. Sadezky, A.; Muckenhuber, H. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. / *Carbon*, 43, 1731–1742, 2005.
176. Vollebregt, S.; Ishihara, R.; Tichelaar, F. D.; Hou, Y.; Beenakker, C. I. M. Influence of the growth temperature on the first and second-order raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. / *Carbon*, 50, 3542–3554, 2012.
177. A. V. Makunin, K. E. Bachurin, E. A. Vorobyeva, A. A. Serdyukov, and N. G. Chechenin, *Phys. Chem. Mater. Treatm.* 4, 66 (2011).
178. A. V. Makunin, N. G. Chechenin, A. A. Serdyukov, K. E. Bachurin, and E. A. Vorobyeva, *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2, 252 (2011).
179. R. F. Klie, D. Ciuparu, L. Pfefferle, and Y. Zhu, *Carbon* 42, 1953 (2004).
180. Н.Г. Чеченин. Просвечивающая электронная микроскопия. Изд-во МГУ. Москва 2005г, 183с.
181. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum, New York, 1996), Chap. 17.
182. C. Boudias, D. Monceau. *CaRIne Crystallography* 3-1, User Manual, 1998
183. A. K. Schaper, H. Hou, A. Greiner, and F. Phillipp, *J. Catal.* 222, 250 (2004).
184. A. Graff, T. Gemming, P. Simon, R. Kozhuharova, M. Ritschel, T. Mühl, I. Mönch, C. M. Schneider, and A. Leonhardt, *Microsc. Microanal.* 9 (S03), 180 (2003).
185. T. Kizuka, K. Miyazawa, and D. Matsuura, *J. Nanotech\_nol.* 2012, 613746 (2012). doi:10.1155/2012/613746.
186. D. Golberg, M. Mitome, Ch. Muller, C. Tang, A. Leonhardt, and Y. Bando, *Acta Mater.* 54, 2567 (2006).
187. D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, and K. Kurash\_ima, *Carbon* 37, 1858 (1999).
188. M. Miki Yoshida, J. L. Elechiguerra, W. Antúnez Flores, A. Aguilar Elguezabal, and M. José Yacamán, *Microsc. Microanal.* 10 (S02), 370 (2004). doi: 10.1017/S1431927604886677.
189. K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow, T. Nakahira, K. Itoh, Y. Saito, and S. Iijima, *Phys. Rev. B* 73, 195420 (2006).
190. S. Friedrichs, A. H. Windle, K. Koziol, C. Ducati, and P. A. Midgley, *Microsc. Microanal.* 11 (S02), 1536 (2005). doi: 10.1017/S1431927605503519.
191. K. Koziol, M. Shaffer, and A. H. Windle, *Adv. Mater.* 17, 760 (2005).

- 
192. M. Kumar, in *Carbon Nanotubes—Synthesis, characterization, applications*, Ed. by S. Yellampalli (Intech Europe, Rijeka, Croatia, 2011), Chap. 8, p. 147.
193. X. Fan, D.W. Chang, X. Chen, J.-B. Baek, L. Dai. Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 11 (2016), pp. 52-58, 10.1016/J.COCHE.2016.01.003.
194. M. Quintana, J.I. Tapia, M. Prato. Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5 (2014), pp. 2328-2338, 10.3762/bjnano.5.242.
195. L. Chen, H. Xie, W. Yu. Functionalization methods of carbon nanotubes and its applications, in: *Carbon Nanotub. Appl. Electron Devices*, InTech, 2011. doi: 10.5772/18547.
196. O. Lehtinen, T. Nikitin, A.V. Krashennnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, J. Keinonen. Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes. *New J. Phys.*, 13 (2011), p. 73004, 10.1088/1367-2630/13/7/073004.
197. W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1486–1498.
198. J.Z. Kovacs, B.S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 922–928.
199. J. E. Peters, D. V. Papavassiliou, B. P. Grady. *Macromolecules* 41, 7274 (2008).
200. Carbon Nanomaterial “Taunit”. Available online: <http://www.rusnanonet.ru/goods/20235/> (accessed on 15 June 2017).
201. Cowan, R.D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. *J. Appl. Phys.* 1963, 34, 926–927.
202. Neidhardt, F. When and how must samples be coated during Ifa measurements; Application Note 066; NETZSCH-Gerätebau GmbH: Selb, Germany, 2009.
203. Marconnet, A.M.; Yamamoto, N.; Panzer, M.A.; Wardle, B.L.; Goodson, K.E. Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites with high packing density. *ACS Nano* 2011, 5, 4818–4825.
204. Bouillonnet, J.; Bernhart, G.; Pinault, M.; Olivier, P.; Mayne-LHemit, M. Thermal conductivity enhancement of vertically aligned long nanotube carpet reinforced thermoset composites. In *Proceedings of the 18th International Conference on Composite Structures*, Lisbon, Portugal, 15–18 June 2015; Rep. #8071. p. 34.
205. Moisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I.A.; Windle, A.H. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos. Sci. Technol.* 2006, 66, 1285–1288.

- 
206. Nan, C.W.; Shi, Z.; Lin, Y.; Li, M. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 375, 666–669.
207. Choi, S.U.S.; Zhang, Z.G.; Yu, W.; Lockwood, F.E.; Grulke, E.A. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. *Nano Lett.* 2006, 6, 1589–1593.
208. Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 215502.
209. Yi, W.; Lu, L.; Zhang, D.L.; Pan, Z.W.; Xie, S.S. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1999, 59, R9015–R9018.
210. Han, Z.; Fina, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. A review. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 914–944.
211. А.Г. Ткачев, И. В. Золотухин. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. Москва, 2007.