

Вершиц

**Вершинина Анна Игоревна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СЕТОК И ВОЛОКОН  
ИЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК**

Специальность 1.4.4 – «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет» на кафедре общей и экспериментальной физики и в лаборатории углеродных наноматериалов НИУ.

**Научный руководитель:**

**Шандаков Сергей Дмитриевич**

доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово

**Официальные оппоненты:**

**Окотруб Александр Владимирович**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

**Пономарев Александр Николаевич**

кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярного имиджинга и фотоакустики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ УУХ СО РАН), г. Кемерово

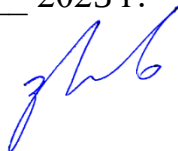
Защита состоится 02 «февраля» 2024 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.315.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» <https://www.kemsu.ru/science/dissertation-councils/diss-24-2-315-09/protects/56317/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета



Звеков Александр Андреевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Увеличивающийся спрос на гибкую, носимую электронику требует гибких и растягивающихся электропроводящих материалов, что обуславливает большой интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ), которые обладают такими практически востребованными свойствами как высокая электро- и теплопроводность, исключительная механическая прочность и гибкость, коррозионная устойчивость. В настоящее время наиболее перспективным для широкого использования методом синтеза УНТ является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Используемая в диссертационной работе аэрозольная технология CVD-синтеза позволяет синтезировать однослойные УНТ (ОУНТ) и осаждать полученные продукты непосредственно на выходе из реактора на пористый фильтр, с которого они могут быть перенесены на желаемую подложку без дополнительной стадии диспергирования. Химическая модификация углеродных наноматериалов значительно влияет на их электрические свойства, открывая возможность целенаправленного управления характеристиками обработанных УНТ. Выбор наиболее оптимальных методов функционализации тонких сеток ОУНТ, в готовом виде получаемых из аэрозольного реактора, с условием сохранения их механической целостности и гибкости, требует проведения специальных исследований, что являлось мотивацией для настоящей работы. Для получения волокон из ОУНТ в работе использовался метод «мокрого вытягивания», в котором исходным сырьем выступают сетки из ОУНТ.

**Степень разработанности темы исследования.** Анализ литературных источников по теме исследования показывает многообразие предлагаемых методик обработки сеток (пленок) и волокон из УНТ с целью увеличения их проводимости. Однако получаемые разными исследовательскими группами УНТ отличаются по своей структуре, наличию примесей, методам и условиям обработки, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Основным методом получения слоев УНТ является их формирование из предварительно приготовленных дисперсий, тогда как для сеток ОУНТ, осажденных непосредственно в процессе аэрозольного синтеза, в литературе имеется недостаточно данных. В представленной работе исследованы электрические характеристики сеток ОУНТ, обработанных в газовых средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и растворе  $\text{HAuCl}_4$ . Известно, что молекулы газа, адсорбированные на поверхности УНТ, могут выступать в качестве *p*- или *n*-допантов, меняя при этом электропроводность нанотрубок в большую или меньшую сторону. Одним из эффективных средств *p*-допирования УНТ является адсорбция комплексов золота, что обусловило выбор  $\text{HAuCl}_4$  в настоящей работе. В целом, несмотря

на большое количество опубликованных работ по модификации УНТ, сложно в полной мере оценить влияние функционализации на электрические, механические и электромеханические характеристики сеток и волокон из ОУНТ. Поэтому получение и исследование функционализированных материалов на основе сеток ОУНТ является актуальным научным направлением.

**Цель работы.** Получение и исследование физико-химических свойств функционализированных сеток и волокон из ОУНТ, синтезируемых аэрозольным CVD-методом, с акцентом на практически значимые электрические характеристики.

**Задачи:**

1. Синтезировать сетки из случайно ориентированных ОУНТ с помощью аэрозольного CVD-метода.
2. Установить влияние химической обработки полученных сеток ОУНТ на их физико-химические свойства.
3. Сформировать углеродные волокна из сеток ОУНТ с помощью метода «мокрого вытягивания» с использованием различных растворителей.
4. Исследовать электрические, механические и электромеханические свойства полученных углеродных волокон в исходном состоянии и после механической и химической обработки.

**Научная новизна:**

1. Проведен сравнительный анализ электрических свойств функционализированных в газовой фазе сеток ОУНТ, полученных нами аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена.
2. Последовательная обработка сеток УНТ в средах озона ( $O_3$ ) и подкисленного раствора перманганата калия ( $KMnO_4$ ) позволяет получать гибридные материалы на основе УНТ и наночастиц  $MnO_2$ .
3. Исследовано влияние различных растворителей (ацетон, этанол, диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ)) на электрические и механические свойства волокон, получаемых из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания».
4. Установлено, что коэффициент тензочувствительности волокон ОУНТ, полученных из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания», определяется типом выбранной обработки волокон (обработка раствором  $HAuCl_4$  или скручивание).
5. Установлено, что поглощаемая при разрыве волокна из сеток ОУНТ энергия имеет наиболее высокие значения для волокон, обработанных раствором  $HAuCl_4$ .

**Теоретическая и практическая значимость.** *Теоретическая значимость* заключается в том, что полученные новые данные диссертационного исследования дополняют знания в области создания новых функциональных материалов на основе сеток и волокон из ОУНТ. Проведенные исследования позволили установить влияние выбора растворителя и различных видов обработки (механической обработки путем скручивания образца с целью его уплотнения, либо химической обработки в растворе  $\text{HAuCl}_4$  с целью функционализации УНТ) на электрические, механические и электромеханические свойства волокон из сеток ОУНТ, получаемых методом «мокрого вытягивания».

*Практическая значимость* состоит в том, что новые данные о свойствах модифицированных сеток и волокон позволяют целенаправленно планировать процедуры обработки данных материалов для получения требуемого эффекта. Достигнут эффект уменьшения поверхностного сопротивления сеток ОУНТ в 9,7 раз после обработки газообразным хлором. Получены гибридные материалы на основе УНТ и наночастиц  $\text{MnO}_2$  сопоставимого диаметра. Для волокон, полученных методом «мокрого вытягивания» из сеток ОУНТ установлено, что чувствительность сопротивления к деформации, характеризуемая коэффициентом тензочувствительности  $K$ , существенно зависит от типа обработки. Максимальные значения  $K$  составили 0,2 и 2 в диапазоне деформаций до 4% для скрученного и обработанного раствором  $\text{HAuCl}_4$  волокон соответственно, тогда как для нескрученного и недопированного волокна  $K = 14$  при деформации 1%. Установлено, что циклическое растяжение волокна из сетки ОУНТ способствует более стабильному отклику образца, необходимому для практического использования.

**Методология и методы исследования.** Физико-химические характеристики получаемых образцов сеток и волокон ОУНТ исследовались такими методами как ИК Фурье-спектроскопия (ИКС), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Морфология образцов сеток и волокон ОУНТ исследовалась с помощью просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При исследовании электрических характеристик сеток ОУНТ использовался четырехконтактный метод измерения сопротивления. Измерение электрического сопротивления волокон проводилось двухконтактным методом. Для исследования механических характеристик проводились испытания на растяжение при статическом и циклическом нагружении.

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

1. Обработка сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена, в газовой среде хлора приводит к наибольшему снижению их электрического сопротивления по сравнению с аналогичными обработками в средах диоксида азота, озона и аммиака.
2. Сочетание методов обработки сеток ОУНТ озоном и подкисленным раствором перманганата калия позволяет получать гибридные материалы на основе УНТ с диаметрами  $\sim 2\text{--}6$  нм и расположенных на их поверхности наночастиц  $\text{MnO}_2$  с диаметром  $\sim 5\text{--}10$  нм.
3. Зависимость электропроводности от степени упаковки нанотрубок в волокнах, получаемых методом мокрого вытягивания из сеток ОУНТ, имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений степени упаковки.
4. Коэффициент тензочувствительности волокон ОУНТ определяется типом обработки (химической или механической).
5. Поглощаемая при разрыве образца энергия имеет наиболее высокие значения для волокон из сеток ОУНТ, обработанных раствором  $\text{HAuCl}_4$ .

**Личный вклад автора.** Выбор направления исследований, формулировка задач, обсуждение результатов, анализ и интерпретация полученных данных проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. С.Д. Шандаковым. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в основных положениях, выносимых на защиту. Синтез сеток ОУНТ с помощью аэрозольного CVD-метода с использованием этанола и ферроцена, газофазная и жидкофазная функционализация образцов, декорирование УНТ наночастицами  $\text{MnO}_2$ , получение образцов волокон из сеток ОУНТ с использованием различных жидкостей, химическая и механическая обработка волокон, измерения электрических и электромеханических характеристик образцов сеток и волокон ОУНТ проведены автором лично. Исследования продуктов синтеза методами КРС и ИКС проводились совместно с м.н.с. КемГУ И.М. Чирковой и к.ф.-м.н., доцентом кафедры общей и экспериментальной физики КемГУ О.Г. Севостьяновым. Микроскопические исследования сеток и волокон УНТ методом ПЭМ проводились совместно с м.н.с. КемГУ Д.М. Руссаковым. Микроскопические исследования морфологии волокон ОУНТ методом СЭМ и механические испытания волокон проводились совместно с н.с. Т.В. Глушковой в ФГБНУ «НИИ КППСЗ».

**Степень достоверности** обеспечена использованием апробированных методик экспериментального исследования структурных, механических, электрических

свойств материалов и современного измерительного оборудования. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные согласуются с исследованиями других научных групп.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на инновационном конвенте «Кузбасс: образование, наука, инновации – навстречу 75-летию кемеровской области» (Кемерово, 2017 г.); 24-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-24» (Томск, 2018 г.); III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials (Москва, 2018 г.); First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM) (Москва, 2020 г.); XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022 г.); 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» CFPMST 2023 (Москва, 2023 г.); 4-й российской конференции «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2023 г.).

**Публикации:** по материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций, из них 4 – в отечественных журналах перечня ВАК и 3 – в международных изданиях, индексируемых в базах научного цитирования Scopus и Web of Science. Опубликовано 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия.** Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия (физико-математические науки) п. 1 – «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 2– «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 12 – «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 157 библиографических источников, содержит 9 таблиц и 50 рисунков.

**Работа выполнена** при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № FZSR-2020-0007, 3.6418.2017/8.9, 3.6418.2017/БЧ) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19169).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведены данные о структурных типах УНТ, описаны основные методы синтеза УНТ и методы получения волокон из УНТ. Рассмотрены общие подходы и методы функционализации УНТ.

**Вторая глава** содержит описание оригинальных экспериментальных установок для получения сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом с использованием этанола либо СО в качестве источников углерода и ферроцена в качестве прекурсора катализатора. Образцы, полученные в результате аэрозольного синтеза с использованием этанола и ферроцена, представляли собой тонкие проводящие сетки с пропусканием 25–49% (при  $\lambda = 550$  нм), состоящие преимущественно из ОУНТ диаметром  $\sim 1$ –2 нм (рисунок 1). Длина пучков ОУНТ составляла 2–5 мкм при диаметре

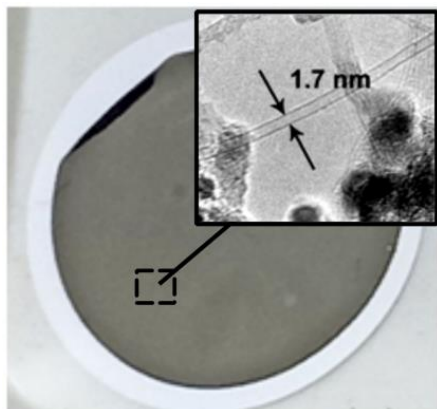


Рисунок 1 – Сетка ОУНТ на нитроцеллюлозном фильтре

5–15 нм. Образцы сеток ОУНТ, полученные при синтезе с использованием СО и ферроцена, имели пропускание 60–80 % (при  $\lambda = 550$  нм), длина и диаметр пучков ОУНТ составляли 20–40 мкм и менее 10 нм соответственно, при диаметре индивидуальных ОУНТ  $\sim 2$  нм. Диаметры УНТ оценивались по положению RBM-пиков (Radial Breathing Mode – радиальная дыхательная мода) в спектрах КРС. КР-спектры были получены с помощью рамановского спектрометра Horiba LabRAM HR 800 при различных длинах волн возбуждающего излучения (488 нм (2,54 эВ), 514 нм (2,42 эВ) и 633 нм (1,96 эВ)) с использованием оптических фильтров для ослабления интенсивности облучающего света, чтобы избежать нагрева образца. На основе данных КРС были рассчитаны индексы хиральности, диаметры, энергии электронных переходов получаемых ОУНТ. Идентификация функциональных групп на поверхности функционализированных сеток ОУНТ осуществлялась с помощью ИК Фурье-спектрофотометра

пользованием оптических фильтров для ослабления интенсивности облучающего света, чтобы избежать нагрева образца. На основе данных КРС были рассчитаны индексы хиральности, диаметры, энергии электронных переходов получаемых ОУНТ. Идентификация функциональных групп на поверхности функционализированных сеток ОУНТ осуществлялась с помощью ИК Фурье-спектрофотометра

Bruker Vertex 80v. Структурные характеристики ОУНТ и волокон из ОУНТ изучались методами ПЭМ и СЭМ с помощью микроскопов JEOL JEM 2100 и Hitachi S-3400 N. Механические характеристики волокон ОУНТ исследовались на испытательной машине Zwick Roell Z 2.5 при постоянной скорости растяжения 1 мм/мин. Рабочая длина волокна ОУНТ составляла 1 см. Измерения поверхностного сопротивления сеток ОУНТ проводились четырехзондовым методом на комплексе «ВИК УЭС – 24», а регистрация электромеханических характеристик волокон ОУНТ проводилась с использованием специально изготовленной установки и аппаратно-программного комплекса NI ELVIS II.

**В третье главе** описаны методы функционализации сеток ОУНТ в газовых средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  с целью улучшения электрических характеристик сеток при сохранении их механической целостности. Представлена методика получения гибридного материала на основе сеток УНТ и наночастиц  $\text{MnO}_2$ , которая сочетает в себе обработку озоном и последующую обработку в 0,1 М подкисленном растворе  $\text{KMnO}_4$ . Представлена методика обработки сеток ОУНТ в нитрующей смеси. Описан метод «мокрого вытягивания», позволяющий формировать волокна из сеток ОУНТ с использованием различных растворителей (этанол, ацетон, ТГФ, ДМСО). Часть волокон обрабатывалась 10 мМ водно-этанольным или водно-ацетоновым раствором  $\text{HAuCl}_4$ , и часть подвергалась механическому скручиванию (30–50 оборотов на 1 см длины). Диаметры полученных волокон ОУНТ в зависимости от условий изготовления находились в диапазоне ~40–120 мкм. Также раствором  $\text{HAuCl}_4$  обрабатывались сетки ОУНТ с добавками антрацита.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований методами ИКС, спектроскопии КРС, ПЭМ функционализированных сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом. Установлено, что обработка сеток ОУНТ в газовых средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  приводит к эффективному *p*-допированию. Полосы поглощения в ИК-спектрах в диапазоне от 4000 до 8000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие электронным переходам Ван Хова, проявляются в спектрах у всех необработанных ОУНТ (рисунок 2) и не выражены в спектрах образцов, обработанных  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  (рисунок 2 (а-в)).

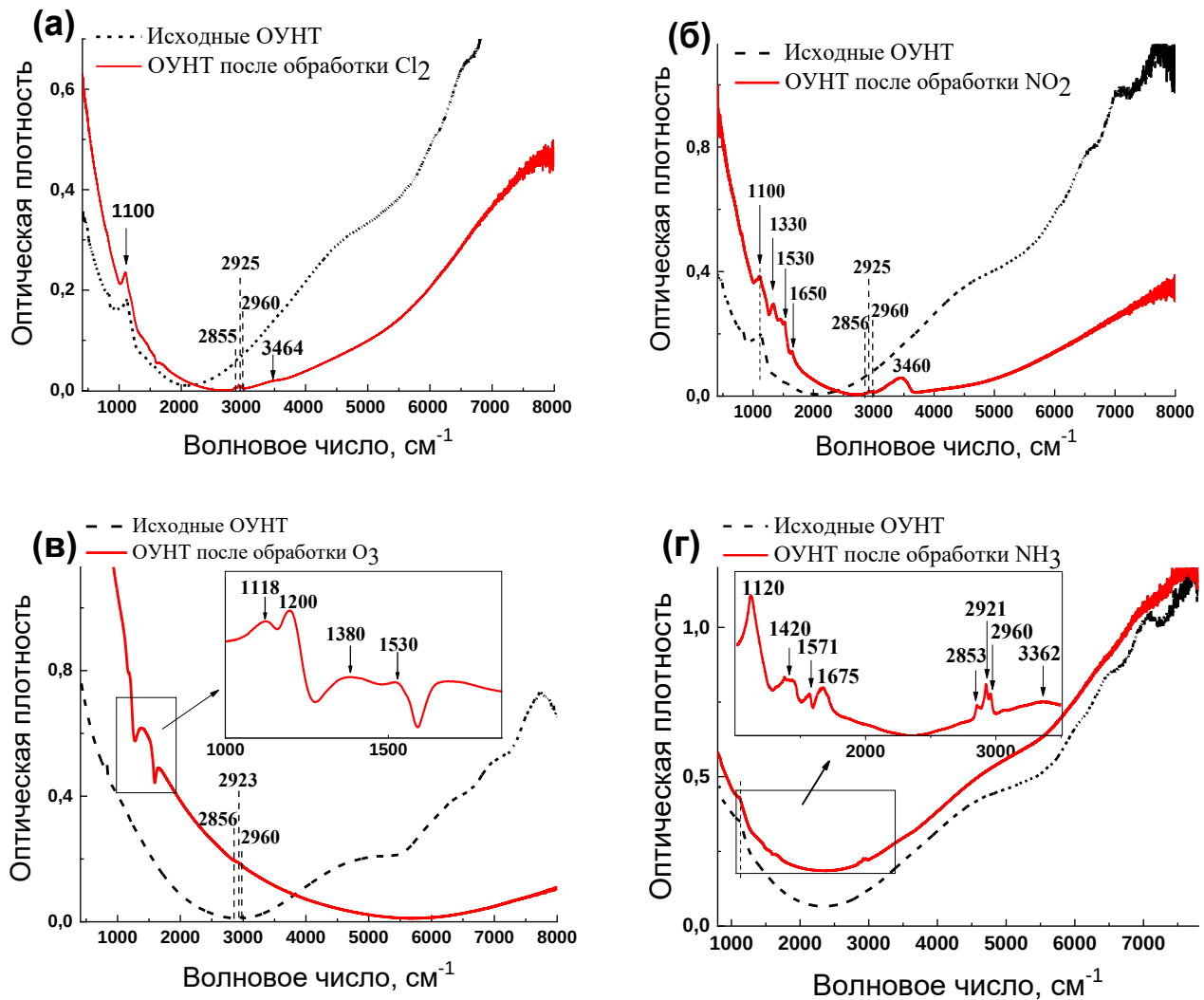


Рисунок 2 – ИК-спектры ОУНТ до и после обработки в газовых средах: (а)  $\text{Cl}_2$ , (б)  $\text{NO}_2$ , (в)  $\text{O}_3$ , (г)  $\text{NH}_3$

В приведенной ниже таблице 1 представлены значения поверхностного сопротивления  $R_s$  сеток ОУНТ, полученные четырехзондовым методом, а также отношения интенсивностей D- и G-пигов ( $I_D/I_G$ ) в спектрах КРС до и после 30-минутной обработки сеток ОУНТ. Из полученных данных следует, что после обработки в средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  сопротивление сеток ОУНТ уменьшается от 2,7 до 9,7 раз. После обработки в среде  $\text{NH}_3$  значение  $R_s$  образца увеличилось почти в два раза. Известно, что молекула  $\text{NH}_3$  является донором электронов. Вступая во взаимодействие с ОУНТ, молекулы  $\text{NH}_3$  способны передавать электроны нанотрубкам. Поскольку в продуктах синтеза содержится большая доля полупроводниковых ОУНТ, которые обычно демонстрируют дырочную проводимость в условиях контакта с атмосферой, то перенос электронов на трубки будет сопровождаться уменьшением концентрации дырок и, как следствие, понижением электропроводности.

Таблица 1 – Значения поверхностного сопротивления и отношения  $I_D/I_G$  сеток ОУНТ до и после обработки в газовых средах.

| Реагент | $R_s$ исходное, Ом/кв. | $R_s$ после обработки, Ом/кв. | Отношение $R_s$ исходное / $R_s$ после обработки | $I_D/I_G$ для исходных ОУНТ | $I_D/I_G$ после обработки ОУНТ |
|---------|------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $Cl_2$  | $505 \pm 2$            | $52 \pm 2$                    | 9,7                                              | 0,05                        | 0,28                           |
| $NO_2$  | $328 \pm 0,5$          | $45 \pm 7$                    | 7,3                                              | 0,08                        | 0,15                           |
| $NH_3$  | $677 \pm 8$            | $1228 \pm 4$                  | 0,55                                             | 0,08                        | 0,17                           |
| $O_3$   | $356 \pm 2$            | $130 \pm 3$                   | 2,7                                              | 0,05                        | 0,15                           |

Отношение  $I_D/I_G$  для всех ОУНТ после обработки возрастает, что говорит об увеличении степени дефектности, и, следовательно, частичном переходе углерода из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизованное состояние. КР-спектры ОУНТ после обработки  $Cl_2$  и  $NO_2$  демонстрируют сдвиг G-пику в область более высоких частот на  $\sim 2$  и  $3 \text{ см}^{-1}$  соответственно, что является признаком допирования  $p$ -типа. Установлено, что последовательная обработка озоном и подкисленным 0,1 М раствором  $KMnO_4$  при  $70^\circ\text{C}$  в течение 1 мин приводит к функционализации УНТ кислородсодержащими группами и декорированию УНТ наночастицами  $MnO_2$ . Присутствующие в КР-спектре (при  $\lambda = 633 \text{ нм}$ ) (рисунок 3) пики в диапазоне  $500\text{--}650 \text{ см}^{-1}$  характерны для колебаний  $Mn=O$  в  $MnO_2$ , пики в области  $130, 191$  и  $220 \text{ см}^{-1}$  относятся к ОУНТ. Высокое значение  $I_D/I_G \sim 0,6$  для обработанных ОУНТ указывает на значительное увеличение степени их дефектности. Полученные ПЭМ-изображения (рисунок 4) показали присутствие наночастиц  $MnO_2$  с близкой к сферической формой и диаметром  $\sim 5\text{--}10 \text{ нм}$ .

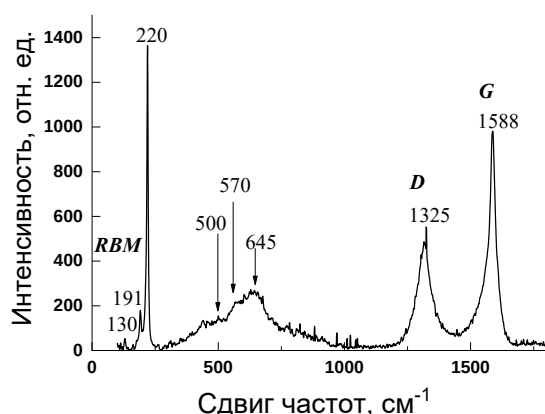


Рисунок 3 – КР-спектр ОУНТ после обработки  $O_3$  и  $KMnO_4$

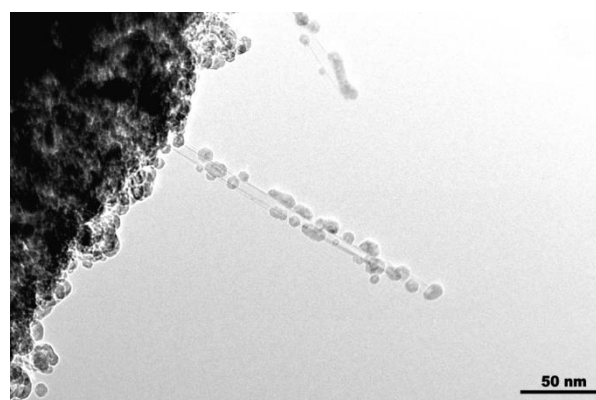


Рисунок 4 – УНТ с наночастицами  $MnO_2$

Обработка сеток ОУНТ водно-этанольным/водно-ацетоновым 10 мМ раствором  $\text{HAuCl}_4$  приводит к значительному снижению интенсивности пиков ИК-поглощения в диапазоне  $4000\text{--}8000\text{ см}^{-1}$ , что указывает на функционализацию ОУНТ. Этот эффект можно объяснить переносом заряда между ОУНТ и анионами  $[\text{AuCl}_4]^-$ , которые сорбируются на поверхности нанотрубок. По данным КР-спектроскопии (рисунки 5, 6), у обработанных 10мМ водно-этанольным / водно-ацетоновым раствором  $\text{HAuCl}_4$  образцов наблюдается два наиболее интенсивных пика RBM-полосы ( $\sim 120\text{ см}^{-1}$  и  $140\text{ см}^{-1}$ ), что соответствует ОУНТ с диаметрами 2 и 1,8 нм. Также у RBM- и G-пиков имеется сдвиг в область более высоких частот на  $\sim 2\text{ см}^{-1}$ . В обоих случаях наблюдается снижение интенсивности RBM-пиков.

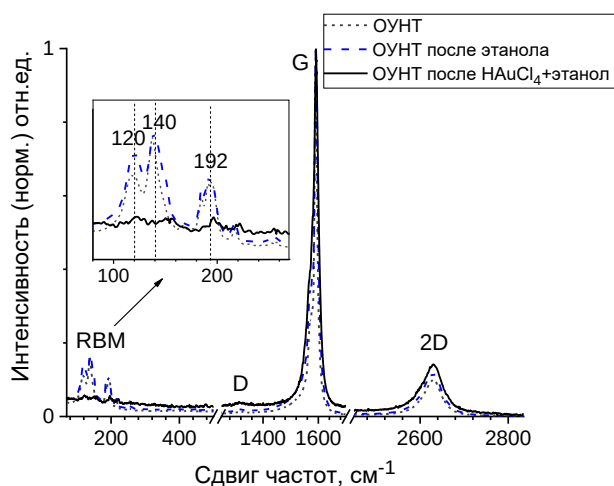


Рисунок 5 – КР-спектр ОУНТ до и после обработки 10мМ водно-этанольным раствором  $\text{HAuCl}_4$

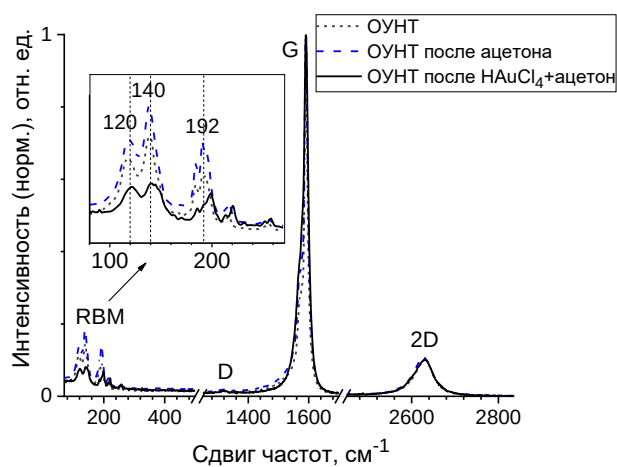


Рисунок 6 – КР-спектр ОУНТ до и после обработки 10мМ водно-ацетоновым раствором  $\text{HAuCl}_4$

Наблюдаемое заметное уширение G-полосы в спектрах допированных ОУНТ можно объяснить изменением плотности фононных мод в результате электрон-фононного взаимодействия с участием носителей заряда, плотность которых изменяется в результате *p*-допирования. Действительно, общим индикатором любого нарушения трансляционной симметрии в структуре ОУНТ является увеличение относительной интенсивности D-пика. Но в нашем случае отношение  $I_D/I_G$  составляло  $\sim 0,01$  как для необработанных ОУНТ, так и для образцов, обработанных  $\text{HAuCl}_4$ . Это означает, что свойства симметрии УНТ сохраняются после допирования, следовательно, модификация G-полосы связана с возрастающим ангармонизмом атомных колебаний как результатом изменения константы электрон-фононного взаимодействия.

В пятой главе представлены результаты исследований электрических, механических и электромеханических свойств полученных волокон из ОУНТ. Приведены СЭМ-изображения волокон, демонстрирующие их морфологию (рисунок 7). Видно, что поверхность волокна имеет складчатую структуру.

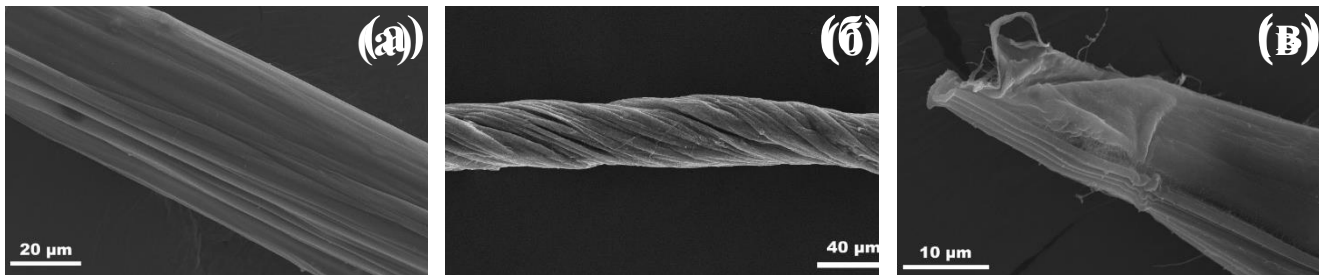


Рисунок 7 – СЭМ-изображения волокон: (а) исходное волокно, (б) скрученное волокно, (в) волокно в месте разрыва

Степень упаковки УНТ в волокне  $f$  определяли как отношение плотности  $\rho$  данного образца к максимально возможной плотности волокна  $\rho_{\max}$ :  $f = 0,83\rho/\rho_{\max}$ . Здесь  $\rho_{\max}$  – плотность максимально упакованных ОУНТ за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия нанотрубок друг с другом ( $\rho_{\max} = 0,99 \text{ г/см}^3$ ), а коэффициент 0,83 вводится для исключения вклада частиц железа (17 масс. %) в продуктах синтеза.

Формирование волокна ОУНТ с использованием ацетона позволяет получать волокна с наибольшей степенью упаковки  $f = 0,07$  по сравнению с другими рассмотренными жидкостями. Применение процедуры скручивания приводит к уплотнению волокна (рисунок 7 (б)) и увеличивает степень упаковки до  $\sim 0,15$ .

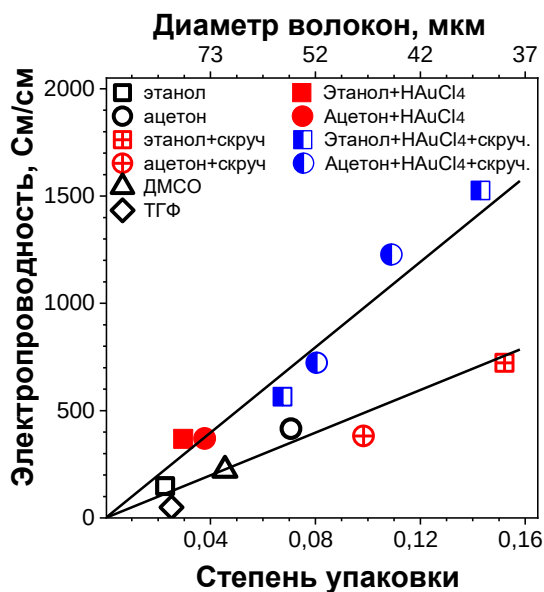


Рисунок 8 – Электропроводность волокон ОУНТ, изготовленных с использованием различных Жидкостей

На рисунке 8 показана зависимость удельной электропроводности волокна от степени упаковки. Каждая точка представленных данных получена путем усреднения результатов от 4 до 7 образцов. Как видно из рисунка 7, использование различных смачивающих жидкостей приводит к образованию волокон с различными характеристиками. Волокна, сформированные с помощью ТГФ, обладали наименьшей

степенью упаковки, и соответственно, меньшей электропроводностью. Применение ацетона обеспечивает лучшее уплотнение нанотрубок по сравнению с другими испытанными растворителями, предположительно, из-за высокой скорости испарения ацетона с поверхности сетки ОУНТ в процессе формирования волокна. Наибольшее среднее значение проводимости недопированных волокон составляет  $\sim 730$  См/см, это значение удалось получить благодаря процедуре скручивания. Проводимости отдельных недопированных образцов достигали  $\sim 1000$  См/см. Для допированных в растворе  $\text{HAuCl}_4$  и скрученных волокон ОУНТ среднее значение электропроводности составляет  $1,53 \cdot 10^3$  См/см в случае волокон, сформированных с помощью этанола, и  $1,23 \cdot 10^3$  См/см в случае волокон, изготовленных с использованием ацетона. Было обнаружено, что зависимость электропроводности волокон ОУНТ от степени упаковки  $f$  имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений  $f$ , с угловым коэффициентом  $5,0 \cdot 10^3$  и  $1,0 \cdot 10^4$  См/см для исходных и допированных волокон соответственно (рисунок 8).

Из серии проведенных механических испытаний следует, что удельная прочность при растяжении слабо зависит от условий изготовления волокна ОУНТ. Полученные значения удельной прочности как для чистых волокон ОУНТ, сформированных с помощью этанола и ацетона, так и для допированных раствором  $\text{HAuCl}_4$  или скрученных образцов находились в диапазоне 0,60–0,78 Н/текс. Для значений удельного модуля упругости получен диапазон 11–39 Н/текс.

Измерения электрического сопротивления образцов волокон в процессе их растяжения позволили определить коэффициент тензочувствительности:  $K = (\Delta R / R_0) / \varepsilon$ , где  $R_0$  – сопротивление волокна в исходном состоянии,  $\varepsilon$  – относительная деформация,  $\Delta R$  – изменение сопротивления при деформации. Установлено, что чувствительность сопротивления к деформации зависит от типа обработки (рисунок 9).

Значения коэффициента тензочувствительности составили 0,2 и 2 в диапазоне деформации до 4% для скрученного и допированного раствором  $\text{HAuCl}_4$  волокон ОУНТ соответственно. Для нескрученного и недопированного волокна значение коэффициента тензочувствительности составляет 14 при деформации 1% и снижается до 6,6 при деформации 15%. Данное нелинейное поведение объясняется происходящей структурной модификацией волокна и изменением проводимости индивидуальных УНТ при деформации. На рисунке 10 представлены значения поглощаемой при разрыве удельной энергии  $E_s$  для волокон ОУНТ, полученных с использованием различных жидкостей. Величину  $E_s$  рассчитывали по площади под кривой зависимости механического напряжения от деформации:

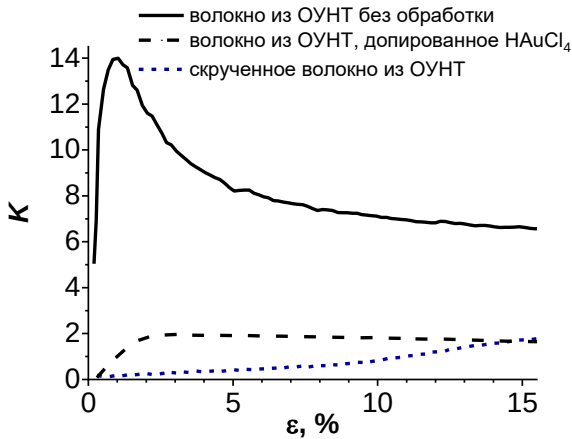


Рисунок 9 – Зависимость коэффициента тензочувствительности от деформации для исходного и обработанных волокон ОУНТ

$$E_s = \frac{1}{m} \int_0^{\Delta L} F dl = \frac{1}{\rho} \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где  $F$  – приложенная сила,  $\sigma$  – напряжение,  $m$  – масса,  $\Delta L$  – относительное удлинение волокна,  $\rho$  – плотность волокна ОУНТ.

Волокна ОУНТ, сформированные с помощью ДМСО и ТГФ, продемонстрировали самые низкие значения поглощаемой энергии – 15 Дж/г и 35 Дж/г, соответственно. Самые высокие значения  $E_s$  были получены для волокон, обработанных растворами  $\text{HAuCl}_4$  в этаноле

$E_s = 127$  Дж/г (при деформации 23%) и ацетоне  $E_s = 103$  Дж/г (при деформации 22%). Большие деформации разрыва у обработанных в растворе  $\text{HAuCl}_4$  волокон можно связать с повышением сцепления между отдельными ОУНТ за счет взаимодействия с ионами  $[\text{AuCl}_4]^-$ , адсорбированными в области межтрубных контактов.

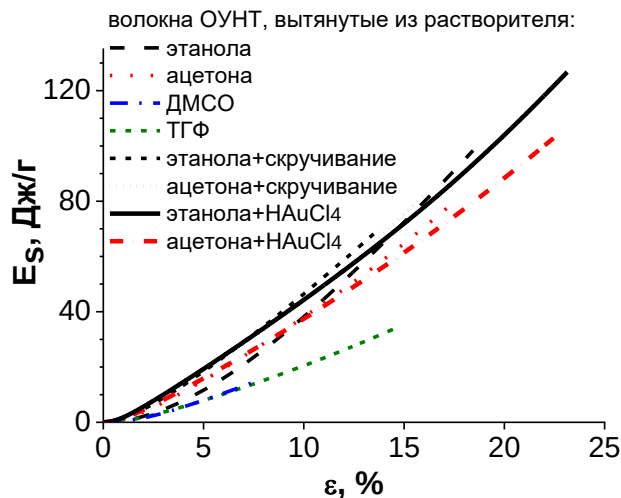


Рисунок 10 – Поглощаемая при разрыве энергия для волокон ОУНТ, полученных с различными жидкостями без скручивания и со скручиванием

### Заключение

На основе проведенного диссертационного исследования были сформулированы следующие основные результаты и выводы:

1. Аэрозольный CVD-метод синтеза позволяет получать тонкие проводящие сетки из ОУНТ с варьируемой толщиной на выходе. Проведена обработка сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена, в газовых средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Результаты исследований методами

ИКС, КРС показали эффективную функционализацию сеток ОУНТ в газовых средах. Исследования четырехзондовым методом измерения поверхностного сопротивления показали существенное уменьшение сопротивления образцов вследствие *p*-допирования после обработки в средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  – соответственно в 9,7, 7,3 и 3,3 раза. Напротив, после обработки аммиаком наблюдалось увеличение поверхностного сопротивления образца в 1,8 раз, что можно связать с электронно-донорными свойствами молекул  $\text{NH}_3$ .

2. Установлено, что сочетание обработок сеток ОУНТ в средах  $\text{O}_3$  и подкисленного раствора  $\text{KMnO}_4$  при температуре 70 °С способствует не только функционализации ОУНТ кислородсодержащими группами, но и их декорированию наночастицами  $\text{MnO}_2$ , имеющими близкую к сферической форму, с диаметрами ~5–10 нм.

3. Исследовано влияние растворителей (этанол, ацетон, ТГФ, ДМСО) на формирование волокон из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания». Показано, что волокна, полученные с использованием ацетона, имеют наибольшую степень упаковки ( $f = 0,07$ ) по сравнению с волокнами, изготовленными с другими жидкостями, предположительно из-за высокой скорости испарения ацетона с поверхности сетки ОУНТ в процессе формирования волокна. После процедуры скручивания среднее значение  $f$  увеличивается до 0,15.

4. Электропроводность полученных волокон ОУНТ демонстрирует линейную зависимость от степени упаковки в рассмотренном диапазоне значений  $f$ , с угловым коэффициентом  $5,0 \cdot 10^3$  и  $1,0 \cdot 10^4$  См/см для исходных и допированных волокон соответственно.

5. Исследовано влияние скручивания и обработки в растворе  $\text{HAuCl}_4$  на электромеханические свойства волокон ОУНТ. Установлено, что коэффициент тензочувствительности волокна  $K$  зависит от вида обработки. В области малых деформаций (до ~1%) для необработанного волокна максимальное значение  $K = 14$  и снижается до 6,6 при последующей деформации до  $\varepsilon = 15\%$ , т.е. характер зависимости  $K(\varepsilon)$  имеет нелинейный вид. Для волокон, которые подвергались скручиванию и обработке в растворе  $\text{HAuCl}_4$ , максимальные значения  $K$  при деформации до 4% составили 0,2 и 2 соответственно.

6. Установлено, что обработка сеток и волокон ОУНТ раствором  $\text{HAuCl}_4$  приводит к *p*-допированию и способствует улучшению их электропроводности. Данная обработка также способствует увеличению значения поглощаемой при разрыве образца энергии  $E_s$ . Исследования показали, что у волокон, обработанных раствором  $\text{HAuCl}_4$  в ацетоне, величина  $E_s$  составляет 103 Дж/г при деформации

22%, а при использовании раствора  $\text{HAuCl}_4$  в этаноле  $E_s$  доходит до 127 Дж/г при деформации 23%. Большие деформации разрыва у обработанных в растворе  $\text{HAuCl}_4$  образцов можно связать с повышением сцепления между отдельными ОУНТ за счет взаимодействия с ионами  $[\text{AuCl}_4]^-$ , адсорбированными в области межтрубных контактов.

### Публикации автора по теме диссертации

1. Шандаков, С.Д. Декорирование углеродных нанотрубок наночастицами  $\text{MnO}_2$  при обработке перманганатом калия / С.Д. Шандаков, **А.И. Вершинина**, М.В. Ломакин, Д.М. Руссаков, И.М. Чиркова, А.В. Кособуцкий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 5. – С. 154-156. *Переводная версия статьи*: Shandakov, S.D. Decoration of carbon nanotubes with  $\text{MnO}_2$  nanoparticles under potassium permanganate treatment / S.D. Shandakov, **A.I. Vershinina**, M.V. Lomakin, D.M. Russakov, I.M. Chirkova, A.V. Kosobutsky // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, № 5. – P. 915-916.

2. Ломакин, М.В., Обработка углеродных нанотрубок в газовой среде для улучшения характеристик электродов суперконденсаторов / М.В. Ломакин, **А.И. Вершинина**, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т.60, № 5. – С. 157-158. *Переводная версия статьи*: Lomakin, M.V. Treatment of carbon nanotubes in a gaseous medium to improve the characteristics of supercapacitor electrodes/ M.V. Lomakin, **A.I. Vershinina**, S.D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, №. 5. – P. 919-920.

3. **Вершинина, А.И.** Влияние функционализации сеток УНТ в газовой среде  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  на их электрические свойства / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин, Д.М. Руссаков, И.М. Чиркова, Н.С. Звиденцова, Ю.С. Попов, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т.61, № 6. – С. 164-166. *Переводная версия статьи*: **Vershinina, A.I.** The influence of CNT network functionalization in gaseous media  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  on their electrical properties / **A.I. Vershinina**, M.V. Lomakin, D.M. Russakov, I.M. Chirkova, N.S. Zvidentsova, Yu. Popov, S.D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, №. 6. – P. 1185-1188.

4. Shandakov, S.D. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes / S.D. Shandakov, A.V. Kosobutsky, M.S. Rybakov, O.G. Sevostyanov, D.M. Russakov, M.V. Lomakin, **A.I. Vershinina**, I.M. Chirkova // Carbon. – 2018. – Vol. 126. – P. 522-531.

5. **Вершинина, А.И.** Влияние  $\text{HAuCl}_4$  на электрические свойства сеток однослойных углеродных нанотрубок, синтезируемых аэрозольным методом с добавками антрацита / А.И. Вершинина, М.С. Рыбаков, М.В. Ломакин, И.М. Чиркова,

Н.С. Звиденцова, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т.62, №5. – С. 175-176. *Переводная версия статьи: Vershinina, A.I.* Chloroauric acid effect on electrical properties of SWCN networks synthesized with anthracite addition using aerosol CVD method / **A.I. Vershinina**, M.S. Rybakov, M.V. Lomakin, I.M. Chirkova, N. S. Zvidentsova, S.D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62, № 5. – P. 922-924.

**6.** Shandakov, S.D. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique / S.D. Shandakov, A.V. Kosobutsky, **A.I. Vershinina**, O.G. Sevostyanov, I.M. Chirkova, D.M. Russakov, M.V. Lomakin, M.S. Rybakov, T.V. Glushkova, E.A. Ovcharenko, M.A. Zhilyaeva, A.G. Nasibulin // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Vol. 269. – P. 115178.

**7.** Zhilyaeva, M.A. Tunable force sensor based on carbon nanotube fiber for fine mechanical and acoustic technologies / M.A. Zhilyaeva, O.A. Asiyanbola, M. V. Lomakin, D.M. Mironov, B.S. Voloskov, B. Mikladal, D.O. Tsetserukou, F.S. Fedorov, **A.I. Vershinina**, S.D. Shandakov, A.G. Nasibulin // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33, № 48. – P. 485501.

**8. Вершинина, А.И.** Разработка композитных материалов на основе сеток углеродных нанотрубок и диоксида марганца / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин // Кузбасс: Образование, наука, инновации: инновационный конвент: материалы конф. – Кемерово, 2017. – С. 92-94.

**9. Вершинина, А.И.** Обработка углеродных нанотрубок в газовой фазе для улучшения электрических характеристик / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин, И.М. Чиркова, М.С. Рыбаков // Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ): материалы конф. – Томск, 2018. – Вып. 1. – Т. 1. – С. 491.

**10. Vershinina, A.I.,** The Influence of CNT network functionalization in gaseous media  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  on their electrical properties / A.I. Vershinina, M.V. Lomakin, M.S. Rybakov, S.D. Shandakov, O.G. Sevostyanov, D.M. Russakov, A.V. Kosobutsky // III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials: Proceedings. – Moscow, 2018. – P. 149.

**11. Vershinina, A.I.,** The influence of chlorine and chloroauric acid treatment on electromechanical properties of SWCNT fibers / A.I. Vershinina, O.R. Gordaya, M.V. Lomakin, S.D. Shandakov // First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM): Proceedings. – Moscow, 2020. – P. 96.

**12. Вершинина, А.И.** Электродные материалы на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок, допированных золотом / А.И. Вершинина,

В.Г. Кривошеина, И.М. Чиркова, Д.М. Руссаков // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – Т.2. – С. 363-364.

**13. Вершинина, А.И.** Электрохимические сенсоры на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок, получаемых методом мокрого вытягивания / А.И. Вершинина, Н.В. Иванова, Е.А. Мартынова, А.А. Рыскин, М.В. Ломакин, О.Р. Гордая, М.С. Рыбаков, И.М. Чиркова // 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сб. тез. докл. – Москва, 2023. – С. 60-61.

**14. Вершинина, А.И.** Влияние механической и химической обработки на электромеханические свойства волокон из однослойных углеродных нанотрубок / А.И. Вершинина, О.Р. Гордая, М.В. Ломакин, М.С. Рыбаков, И.М. Чиркова // 4-я Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл»: сб. тез. докл. – Новосибирск, 2023. – С. 106.