

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кемеровский государственный университет»

На правах рукописи

Вершина

ВЕРШИНИНА АННА ИГОРЕВНА

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

Специальность 1.4.4 – «Физическая химия»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Шандаков Сергей Дмитриевич

Кемерово 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ.....	12
1.1. Структура УНТ и их классификация.....	12
1.2. Методы получения УНТ.....	14
1.3. Методы получения волокон из УНТ.....	15
1.4. Электрические и электромеханические свойства УНТ.....	17
1.5. Общие подходы к функционализации УНТ.....	19
1.6. Заключение к главе 1.....	25
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1. Синтез сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом и общие свойства получаемых образцов.....	26
2.2. Характеризация образцов методами КРС и ИКС.....	31
2.3. Оптическая абсорбционная спектроскопия.....	36
2.4. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия.....	36
2.5. Исследование электрических характеристик сеток и волокон ОУНТ.....	37
2.6. Исследование механических и электромеханических характеристик волокон ОУНТ.....	38
2.7. Заключение к главе 2.....	38
ГЛАВА 3. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СЕТОК И ВОЛОКОН ОУНТ.....	40
3.1. Обработка сеток ОУНТ в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 , NH_3	40
3.2. Получение гибридного композитного материала на основе функционализированных сеток ОУНТ и MnO_2	42
3.3. Обработка сеток ОУНТ нитрующей смесью.....	43
3.4. Формирование волокон из сеток ОУНТ с помощью метода «мокрого вытягивания» с использованием различных растворителей.....	43
3.5. Механическое уплотнение волокон из сеток ОУНТ, полученных методом «мокрого вытягивания».....	46
3.6. Обработка сеток и волокон ОУНТ раствором HAuCl_4	47

3.7. Заключение к главе 3.....	48
--------------------------------	----

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СЕТОК ОУНТ.....49

4.1. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным хлором.....	49
4.2. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным диоксидом азота.....	52
4.3. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным аммиаком.....	54
4.4. Характеристики сеток ОУНТ после обработки озоном.....	57
4.5. Характеристики получаемого композитного материала на основе функционализированных сеток ОУНТ и MnO_2	62
4.6. Характеристики сеток ОУНТ после обработки нитрующей смесью.....	66
4.7. Влияние обработки $HAuCl_4$ на оптические и электрические свойства сеток ОУНТ.....	68
Краткие выводы к главе 4.....	75

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ СЕТОК ОУНТ МЕТОДОМ «МОКРОГО ВЫТЯГИВАНИЯ».....77

5.1. Электрические свойства волокон, сформированных из сеток ОУНТ.....	77
5.2. Механические свойства волокон, сформированных из сеток ОУНТ.....	87
5.3. Влияние методик допирования раствором $HAuCl_4$ на электрические свойства волокон ОУНТ.....	93
5.4. Влияние механической и химической обработки на электромеханические свойства волокон из сеток ОУНТ.....	94
Краткие выводы по главе 5.....	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....102

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....104

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....105

Введение

Актуальность темы исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным свойствам, а именно большой удельной поверхности, гибкости, механической прочности, коррозионной устойчивости, тепло- и электропроводности востребованы в большом количестве отраслей промышленности и привлекают повышенный интерес исследователей [1].

Увеличивающийся спрос на гибкую электронику требует гибких и растягивающихся электропроводящих материалов, поэтому в число перспективных направлений использования УНТ входит создание электродных материалов для различных носимых миниатюрных устройств, чувствительных элементов тензометрических датчиков и электрохимических сенсоров, эффективных энергонакопительных систем, способных заменить существующие аналоги [2–5].

Для получения образцов УНТ в данной работе применялся метод химического осаждения из газовой фазы (в англоязычной литературе этот метод известен как Chemical Vapor Deposition (CVD)) с использованием плавающего катализатора (аэрозольный CVD-метод) [6,7]. Аэрозольный CVD-метод позволяет синтезировать УНТ на поверхности взвешенных в газовом потоке каталитических частиц и осаждать продукты синтеза сразу на выходе из реактора на фильтр, с которого они могут быть перенесены на желаемую подложку без дополнительной стадии диспергирования. Данная технология дает возможность получать однослойные УНТ (ОУНТ) высокого качества в непрерывном режиме. Получаемые на выходе из CVD-реактора образцы представляют собой сетки, состоящие из пучков нанотрубок, которые являются готовым электродным материалом и могут найти применение в гибкой носимой электронике.

Химическая модификация углеродных наноматериалов значительно влияет на их электрические свойства, открывая возможность целенаправленного управления характеристиками обработанных УНТ. Но применение отдельных

УНТ в электронике и создание устройств изготовленных из отдельных УНТ остается довольно трудоемкими процессами, что обуславливает огромный интерес к получению макрообъектов на основе УНТ, а именно сеток и волокон, имеющих широкую сферу потенциальных применений. 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 недавно разработанный метод «мокрого вытягивания», в котором исходным сырьем выступают сетки (пленки) из нанотрубок [8]. Возможность сравнительно простой трансформации осажденных сеток в волокна ставит ранее не рассматривавшуюся задачу исследования роли различных растворителей в методе «мокрого вытягивания».

Степень разработанности темы исследования. Задача улучшения электрических свойств УНТ в настоящее время является высокоактуальной [9, 10]. 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 (однослойные с различными распределениями по индексам хиральности, двухслойные, многослойные), наличию примесей, методам и условиям обработки, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Кроме того, даже при использовании сходных процедур постобработки, литературные данные демонстрируют значительный разброс [10]. Следует также отметить, что 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 представлено недостаточно данных. Между тем, как замечено в работе [11], физические свойства сеток зависят от способа их формирования.

В представленной работе исследованы электрические характеристики сеток ОУНТ, обработанных в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 , NH_3 и растворе 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 [12]. В частности, на этом эффекте основан принцип работы газовых сенсоров [13]. Одним из эффективных средств *p*-допирования УНТ является адсорбция комплексов золота [14], что обусловило выбор золотохлористоводородной кислоты в настоящей работе. В литературе можно также найти описание газофазной обработки УНТ в среде Cl_2 для очистки от каталитических частиц [15]; исследована сорбционная способность различных углеродных наноматериалов к молекулам Cl_2 [16], но отсутствует описание влияния обработки газообразным хлором на электрические характеристики сеток ОУНТ. 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, получаемых из сеток 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.

Для достижения поставленной цели решались следующие **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 $HAuCl_4$ 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 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 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 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 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 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 комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний» (г. Кемерово).

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 результатов: основные результаты диссертационной 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.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1, проект № 3.6418.2017/8.9, проект № 3.6418.2017/БЧ), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19169). Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет» на кафедре общей и экспериментальной физики института фундаментальных наук и в лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления.

Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста и содержит 50 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 157 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. С.Д. Шандакову, к.ф.-м.н. А.В. Кособуцкому, к.х.н. Н.С. Звиденцовой, к.ф.-м.н. О.Г. Севостьянову, м.н.с. М.В. Ломакину, м.н.с. Д.М. Руссакову, м.н.с. И.М. Чирковой, м.н.с. М.С. Рыбакову за помощь и поддержку в выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

1.1. Структура УНТ и их классификация

С момента публикации в 1991 г. работы проф. С. Иидзимы по обнаружению УНТ [17] отсчитывается начало продолжающегося по настоящее время периода интенсивных исследований УНТ. Большой интерес к УНТ обусловлен уникальным набором их свойств, в число которых входит химическая стабильность, высокая электро- и теплопроводность в сочетании с высочайшей механической прочностью и гибкостью [18]. Согласно приведенным в литературе оценкам, модуль Юнга и прочность на разрыв для ОУНТ могут составлять 300–1470 ГПа и 30–200 ГПа соответственно [19, 20]. Удельное электрическое сопротивление для металлических ОУНТ при температуре 300 К составляет $3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см в сравнении со значениями для алюминия $2,82 \cdot 10^{-6}$ Ом·см и для меди $1,72 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [21, 22].

Структура ОУНТ может быть «получена» путем свертки графенового листа, состоящего из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. От способа свертки листа графена зависит так называемая хиральность ОУНТ, которая определяет электрические характеристики нанотрубок. Диаметр УНТ связан с индексами хиральности (n , m) выражением [23]:

$$d = \frac{a_0}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + mn}, \quad (1.1)$$

Где значение $a_0 = 0,246$ нм – постоянная решетки плоскости графена. Диаметры ОУНТ могут варьироваться от 0,3 до 5 нм [24]. Также с диаметром ОУНТ связан и угол хиральности α [23]:

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}. \quad (1.2)$$

Таким образом, имеем следующие три группы ОУНТ по симметричным свойствам (рисунок 1.1):

Кресловидные (Armchair): две стороны каждого шестиугольника перпендикулярны оси ОУНТ, индексы хиральности равны друг другу (n,n) и угол хиральности $\alpha = 30^\circ$. Для таких ОУНТ характерен металлический тип проводимости.

Зигзагообразные (Zigzag): две стороны каждого шестиугольника параллельны оси ОУНТ, один из хиральных индексов равен нулю: ($n, 0$) и угол хиральности $\alpha = 0^\circ$. Такие нанотрубки обладают полупроводниковыми свойствами.

Хиральные (Chiral): любая пара сторон шестиугольника расположена к оси ОУНТ под любым углом в диапазоне $0 < \alpha < 30^\circ$.

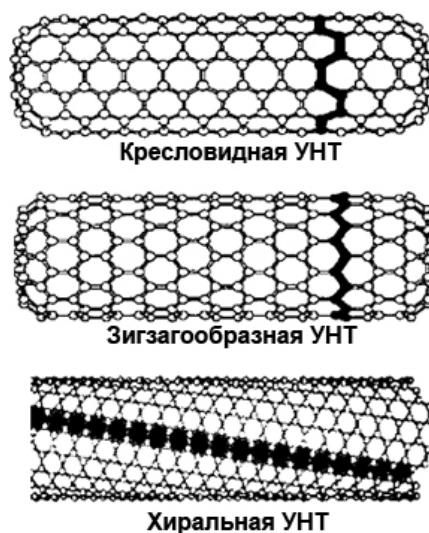


Рисунок 1.1 – Конфигурации ОУНТ

При этом, если $(n-m)$ целочисленно делится на 3, то ОУНТ обладает полуметаллическими свойствами. Иначе ОУНТ обладают полупроводниковыми свойствами. Как правило, в процессе синтеза получают смесь УНТ, состоящую на $1/3$ из нанотрубок с металлической проводимостью и на $2/3$ – с полупроводниковой проводимостью [25].

Помимо рассмотренных выше ОУНТ, выделяют еще многослойные УНТ (МУНТ), которые состоят из нескольких углеродных слоев. Также отдельно

рассматривают двухслойные нанотрубки (ДУНТ), с внешним диаметром от 1,8 до 7,1 нм [24].

1.2. Методы получения УНТ

Получение УНТ можно разделить на два способа – физический и химический. Физический способ включает в себя процессы возгонки-сублимации графита и может быть реализован с помощью дугового или лазерного нагрева [26–28].

Электродуговой метод включает в себя процесс термического распыления графита в дуговом разряде. Испаряющая с анода графитовая мишень, которая заполняется катализатором (частицы металлов или переходных металлов), конденсируется на противоположном электроде. При таком методе синтеза на эффективность выхода УНТ влияют множества параметров, наиболее важными являются давление и ток дуги. Продукты распыления, как правило, содержат не только нанотрубки, но и большое количество аморфного углерода. Данный метод имеет множество входных параметров, значительно усложняющих управление процессом, что препятствует его применению в промышленных масштабах.

Метод лазерного испарения графита (лазерная абляция) основан на распылении графитовой мишени с частицами катализатора с помощью импульсного или постоянного лазера. Графитовая мишень помещается в печь, разогретую до температуры ~ 1200 °С. Камера в печи заполняется инертным газом гелием (He) или аргоном (Ar), с давлением ~ 500 торр. Лазерный импульс испаряет прогретую мишень, образуется облако, которое начинает конденсироваться и в процессе конденсации образуются УНТ. Количество параметров, влияющих на формирование УНТ, в данном методе меньше, чем в дуговом, но реализация такого метода предполагает использование дорогого и технологически сложного оборудования, которое требует высоких энергетических затрат.

Химический синтез предполагает каталитическое разложение предшественников углерода. Данный класс методов называется газофазное химическое осаждение или CVD-методы. Продуктами такого синтеза являются ОУНТ, МУНТ и углеродные нановолокна. Классифицируют CVD-методы в зависимости от способа внесения катализатора в реакционную зону: на подложке [29] или с плавающим катализатором [30]. Синтез проводят в трубчатых печах, при температурах $\sim 600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. В реакционной зоне должна быть обеспечена продувка инертным газом, обычно могут использовать аргон или гелий. В качестве катализатора обычно используют никель (Ni), кобальт (Co), железо (Fe), и их соединения, а в качестве предшественника углерода наиболее распространены такие углеродосодержащие вещества как метан, ацетилен, этилен, монооксид углерода, этанол [31]. Выбор предшественника углерода оказывает значительное влияние на продукты синтеза. Сопоставление данных различных исследователей показывает, что такие источники углерода, как монооксид углерода и этанола, обеспечивают получение достаточно чистых УНТ, т.е. с небольшой долей аморфного углерода [32]. В частности, использование этанола как предшественника углерода дает высокий выход ОУНТ с узким распределением трубок по диаметрам [6, 33].

Следует отметить, что аэрозольный CVD-метод является достаточно чувствительным к параметрам синтеза, но при этом позволяет получать высококачественные углеродные наноматериалы в непрерывном режиме.

1.3. Методы получения волокон из УНТ

Промышленно получаемые углеродные волокна – это результат пиролиза, карбонизации и графитизации полимерных или переработанных природных предшественников [34, 35]. Пиролиз осуществляется в несколько стадий, карбонизация – как правило при $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, графитизация – при температурах выше $1500\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Получаемые таким образом волокна содержат до 99,5 мас. %

углерода и имеют вытянутое вдоль нитевидное строение и диаметр порядка от десятков до сотен микрон [24].

К отдельной разновидности углеродных волокон следует отнести волокна из УНТ. Волокна из УНТ формируют путем сборки из отдельных УНТ и их пучков в процессе сухого или влажного формования за счет слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия нанотрубок друг с другом [36]. Такой подход к формированию волокон обеспечивает значительно более низкие энергетические и экономические затраты. В целом, интеграция УНТ в волокна определяется силами Ван-дер-Ваальса, силами упругости и поверхностным натяжением [37, 38]. В литературе рассматриваются следующие подходы к изготовлению волокон из УНТ [38]:

I. Коагуляционное формование на основе ПАВ [39]. Полимерное связующее с регулируемой скоростью вводится между УНТ для формирования волокон. Такие волокна, как правило, содержат высокий процент полимера.

II. Изготовление волокон путем вытягивания из аэрогеля УНТ, при котором волокно формируется в реакторе при использовании метода синтеза нанотрубок с плавающим катализатором [40, 41]. Данный метод является непрерывным, но требует тщательно разработанной конструкции CVD-реактора со множеством оптимизированных параметров, таких как температура реакции, скорость потока газа, подбор наиболее подходящего источника углерода, предшественника катализатора, промотора и газа-носителя.

III. Получение волокон («прядение») из массива УНТ путем вытягивания с контролируемым натяжением и скручиванием [42], что приводит к формированию так называемой «пряжи» из УНТ. Для этого процесса требуется поддающийся прядению массив УНТ («лес» УНТ с определенной структурой и геометрией) и двигатель с переменной скоростью.

IV. Получение волокон из упорядоченных дисперсий УНТ, образующихся при определенных условиях [43]. Данный подход требует специального

оборудования и требует оптимизации большого количества параметров (давление, температура, вязкость и т.д.).

V. Метод «мокрого вытягивания» из сеток УНТ [8]. Данный метод позволяет с низкими трудозатратами получать волокна из сеток УНТ, предварительно синтезированных аэрозольным CVD-методом.

1.4. Электрические и электромеханические свойства УНТ

Вследствие структурного многообразия форм УНТ, которые обусловлены условиями их синтеза, электрическое сопротивление УНТ может иметь разброс значений в диапазоне от нескольких Ом до значение в несколько МОм [44,45]. Такой разброс объясняется неконтролируемой дефектной структурой УНТ.

На электропроводность УНТ в целом может влиять структура самих УНТ, дефекты, количество присоединенных к стенкам УНТ различных молекул, функциональных групп. Так как нанотрубки получают преимущественно в виде пучков, которые содержат УНТ близкие по диаметру и различные по индексам хиральности, то это влияет на общую проводимость, отличающуюся от проводимости индивидуальной УНТ. Следует отметить, что при получении данных по проводимости УНТ необходимо учитывать вклад контактов в сопротивление образца. Для того чтобы минимизировать данный вклад необходимо использовать четырехконтактный (четырёхзондовый) метод измерения сопротивления. Измеряемое полное сопротивление можно представить как сумму трёх составляющих: теоретическое сопротивление идеальной УНТ, сопротивление рассеяния и сопротивление контакта металл-нанотрубка, обусловленное несовершенством этой границы раздела [46].

Сохранение уникальных электрических свойств отдельных нанотрубок в макроскопических объектах, например, таких как волокна, является сложной задачей [47]. Поскольку электроны перемещаются по нанотрубкам в волокнах по трехмерному прыжковому механизму [48], то характер электропроводности

определяется площадью контакта между нанотрубками и длиной УНТ. Следовательно, увеличение степени упаковки УНТ в волокнах должно способствовать улучшению их электрических характеристик [38].

УНТ также обладают выраженными тензорезистивными свойствами, т.е. изменяют значение своего сопротивления при механической деформации. Хорошая растяжимость без ухудшения электрических свойств, является определяющим фактором при создании устройств гибкой, портативной электроники, которая может встраиваться в одежду или прикрепляться на кожу человека.

Использование композитных материалов на основе УНТ позволяет создавать чувствительные датчики деформаций для различных областей применения [49-51]. Основной характеристикой чувствительного элемента такого датчика является безразмерный коэффициент тензочувствительности K , определяемый следующим образом:

$$K = \frac{\Delta R / R_0}{\varepsilon}, \quad (1.3)$$

где R_0 – электрическое сопротивление датчика в исходном состоянии, ε – относительная деформация, ΔR – изменение сопротивления при деформации. Значение параметра K в разрабатываемых материалах для тензодатчиков должно быть достаточно высоким для обеспечения уверенно детектируемого отклика. К важным характеристикам относятся также стабильность свойств датчика и линейность его характеристик.

Электромеханические свойства ярко выражены у индивидуальных УНТ, так для индивидуальной металлической УНТ K может достигать ~ 2900 [52]. Но применение отдельных УНТ в электронике и создание устройств из отдельных УНТ являются довольно сложными процессами, что обуславливает интерес к получению УНТ в виде макрообъектов (сетки или волокна), имеющих широкую сферу потенциальных применений [37, 47].

Значения коэффициента тензочувствительности для макроструктур на основе УНТ значительно ниже приводимых в литературе величин K для индивидуальных трубок. При этом наблюдаются большие вариации в электромеханических характеристиках материалов на основе УНТ, обусловленные особенностями их морфологии, типом используемых УНТ, характером и степенью функционализации нанотрубок. Например, пленки толщиной 20 мкм, состоящие из хаотично расположенных МУНТ, показали значение $K \sim 46$ [53], тогда как для волокон МУНТ толщиной ~ 55 мкм, полученных из аэрогеля, значение K составляло около 3–4 [54]. Для волокон, сформированных методом сухого прядения из вертикальных массивов МУНТ, значение K составило менее 0,5 [55,56]. При этом величина K волокон из УНТ понижалась с увеличением степени упаковки.

Плотнупакованные материалы, обладающие низким значением K , можно использовать для изготовления проводников, где необходимы стабильные электрические характеристики при деформации. И наоборот, менее плотнупакованные волокна УНТ с более высокой чувствительностью к растяжению и сжатию, могут быть перспективны для создания тензометрических датчиков.

1.5. Общие подходы к функционализации УНТ

С учетом современной тенденции к миниатюризации электронных приборов и востребованности устройств с расширенной функциональностью, способных выдерживать деформации изгиба, растяжения и сжатия в процессе эксплуатации, материалы на основе УНТ рассматриваются как наиболее перспективные. На сегодняшний день огромный интерес вызывает применение УНТ в электродных материалах, так как к основным требованиям, предъявляемым к материалу для электродов, следует отнести высокоразвитую структуру, большую удельную поверхность, высокую химическую и термическую стабильность, а также возможность функционализации.

Большинство методик по функционализации представляют собой длительный многостадийный процесс, осуществляемый с применением высокотоксичных реагентов, что делает масштабирование таких подходов довольно затруднительным. Актуальной является задача по выбору более простых и доступных методик применительно к материалам на основе УНТ.

В результате химической обработки УНТ к их стенкам прикрепляются различные химические группы, способные существенно изменить свойства образцов. В присоединении этих групп принимает участие два механизма: а) ковалентное привязывание; б) нековалентное привязывание [57].

Для функционализации УНТ преимущественно используются концентрированные кислоты, такие как серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3) или их смеси в различных соотношениях [58-62], а также для очистки поверхности УНТ от каталитических частиц, для лучшей адсорбции функциональных групп применяют обработку в соляной кислоте (HCl), либо их комбинации [63, 64]. Возможно сочетание кислот и других реагентов, например, раствор «Пирания» ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) [65]. Обработка УНТ в концентрированных кислотах может применяться не только для функционализации, но и для очистки УНТ от каталитических частиц. В работе [66] для эффективной очистки от железных частиц предлагается использовать сочетание высокотемпературного отжига УНТ на воздухе и кислотной обработки с пропусканием дисперсии УНТ через трубку, помещенную в магнитное поле.

В лабораторной практике применяются и различные некислотные реагенты такие как KMnO_4 [67,68], H_2O_2 [69,70], но при применении данных реагентов существует ограничения, связанные со степенью функционализации.

Как правило, достаточная степень функционализации достигается спустя несколько часов при высокотемпературной обработке в реагентах. В результате такой обработки к поверхности УНТ прикрепляются различные кислородсодержащие группы (рисунок 1.2) [57].

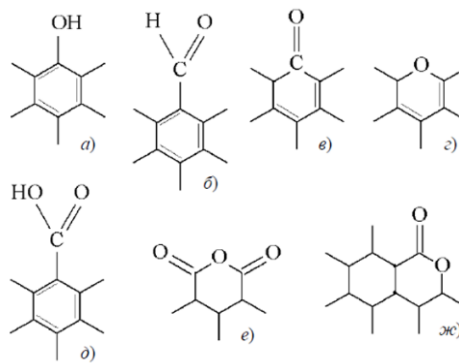


Рисунок 1.2 – Функциональные группы: (а) – гидроксильная; (б) – альдегидная; (в) – кетонная; (г) – эфирная; (д) – карбоксильная; (е) – ангидридная; (ж) – лактонная [57]

Формирование связи кислородсодержащих групп с атомами углерода на поверхности УНТ изменяет тип гибридизации атомных орбиталей углерода от sp^2 к sp^3 , что приводит к новым свойствам. Прикрепленные функциональные группы могут служить центрами для последующей сорбции ионов, центрами зародышеобразования неорганических материалов [71]. Однако значительное нарушение структуры УНТ функциональной группой при большей степени функционализации часто приводит к снижению подвижности носителей зарядов, а следовательно, ухудшается электро- и теплопроводность и механические свойства. В месте присоединения кислородсодержащей группы sp^2 -гибридизация атомных орбиталей углерода преобразуется в sp^3 , в результате возникает рассеивающий центр, который уменьшает подвижность носителей заряда [72].

При функционализации происходит перераспределение зарядовой плотности в УНТ. Повышение электропроводности объясняют появлением дополнительных зон в энергетическом спектре вблизи уровня Ферми из-за присутствия функциональных кислородсодержащих групп [73]. Тем не менее, при функционализации происходит повреждение поверхности УНТ, что может уравновесить данный эффект и приводить к ухудшению электрических свойств.

Для более эффективной жидкофазной функционализации дополнительно применяют обработку ультразвуком и УФ-облучение. При таких процессах

степень функционализации контролируется временем воздействия, выбором окисляющего реагента и условиями обработки ультразвуком или нагревом [74]. В ОУНТ функциональные группы присоединяются на местах структурных дефектов поверхности, таких как дефекты Стоуна-Уэйлса и вакансий, с более высокой химической активностью, а в ДУНТ формирование связей с функциональными группами происходит в местах дефектов у наружной стенки [75].

Газофазная функционализация УНТ с использованием кислорода (O_2), озона (O_3), паров азотной кислоты, паров пероксида водорода, диоксида азота были описаны в ряде работ [76-79]. В результате такой обработки наблюдается открытие концов УНТ и укорачивание отдельных трубок, а при обработке в среде диоксида азота происходит адсорбция молекул NO_2 на металлических трубках сильнее, чем на полупроводниковых [79]. Подобные виды функционализации лучше подходят для получаемых аэрозольными CVD-методами тонких сеток УНТ, так как позволяют сохранить тонкослойный образец в исходном виде. Так, в работе [80] для подтверждения эффективности газофазной функционализации, в целях улучшения электрических характеристик была осуществлена сборка суперконденсаторов на основе полученных функционализированных сеток ОУНТ в газовых средах NO_2 , Cl_2 , O_3 . Электролит был изготовлен из 10 %-й раствора поливинилового спирта и 1 М раствор ортофосфорной и/или серной кислот. Исследования характеристик полученных суперконденсаторов показали, что при использовании электролита с серной кислотой наиболее существенно увеличивается удельная емкость суперкондесатора с электродами на основе ОУНТ, обработанных NO_2 (0,2 и 35 Ф/г соответственно для исходных и обработанных ОУНТ). При использовании электролита с ортофосфорной кислотой наибольшее изменение удельной емкости наблюдалось при обработке ОУНТ озоном (38 и 85 Ф/г соответственно для исходных и обработанных ОУНТ). При использовании электролита со смесью ортофосфорной и серной кислот наибольшее изменение удельной емкости суперкондесатора наблюдалось при

обработке ОУНТ в среде Cl_2 (6 и 32 Ф/г соответственно для исходных и обработанных сеток ОУНТ) [80].

Обработка парами тионилхлорида (SOCl_2) позволяет значительно снизить значение поверхностного сопротивления пленок из УНТ и графена [81, 82]. При такой функционализации происходит смещение электронной плотности к хлору, что создает дырочную проводимость, а также происходят морфологические изменения графеновой пленки, приводящие к сближению графеновых листов друг к другу.

В работе [83] было также показано, что ковалентная функционализация тонких сеток ДУНТ хлором, за счет замены кислородосодержащих групп, привитых к ДУНТ с помощью высокотемпературной обработки парами CCl_4 , позволяет получить датчик влажности с хорошим откликом, стабильным сигналом и повторяемостью. Установлено, что функционализированные кислородосодержащими группами ДУНТ хорошо взаимодействуют с молекулами H_2O , и это приводит к дрейфу и шуму сигнала датчика, но обработка парами CCl_4 удаляет кислород и декорирует границы отверстий в ДУНТ хлором, что значительно улучшает работу такого датчика.

Недавно опубликованные исследования показывают, что функционализация сеток УНТ галогенсодержащими соединениями, в частности бромом, демонстрируют кратный рост электропроводности сеток УНТ [84].

Еще один из распространенных методов функционализации занимает фторирование [85], так как данный метод может способствовать присоединению фтора без разрушения структуры УНТ. Фторирование способствует хорошей диспергации УНТ в полярных растворителях.

Перспективным методом является нековалентная функционализация, поскольку в этом случае сохраняется структура π -связей ОУНТ и, следовательно, неизменными остаются физические свойства УНТ. Для нековалентной функционализации УНТ используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), углеводороды, ароматические углеводороды, биомолекулы и т. д. В работах [86,

87] рассмотрена нековалентная функционализация ПАВ и биомолекулами с целью использования УНТ в качестве биосенсоров.

Декорирование поверхности УНТ наночастицами металлов и оксидов металлов является также одним из эффективных способов модификации УНТ. Подобные гибридные наноструктуры могут использоваться в качестве электродного материала для производства суперконденсаторов с более высокими емкостными характеристиками [88].

УНТ могут быть чувствительны к окружающей среде. В работе [89] показано, что длительное хранение сетки ОУНТ в условиях окружающей атмосферы приводит к значительному уменьшению интенсивности пиков оптического поглощения, обусловленного электронным возбуждением, с последующим восстановлением при нагревании. Изменение в электронных свойствах ОУНТ объясняются влиянием адсорбированных в области межатомных контактов ОУНТ молекул кислорода.

Также показано, что для улучшения оптоэлектрических характеристик УНТ или графена можно с успехом использовать хлорид золота AuCl_3 [14, 90] и золотохлористоводородную кислоту HAuCl_4 [91, 92]. В результате такой обработки происходит допирование *p*-типа. Вследствие адсорбции AuCl^- на поверхности УНТ происходит понижение уровня Ферми, что приводит к понижению межатомных барьеров в сетках нанотрубок. Обработка раствором HAuCl_4 сеток ОУНТ с пропусканием 90% (при $\lambda = 550$ нм) сопровождалась образованием золотых наночастиц на поверхности УНТ и привела к снижению поверхностного сопротивления R_{90} до 40 Ом/кв. [93].

Из приведенных литературных данных следует, что существует множество подходов к химической модификации углеродных наноматериалов. Выбор эффективной методики обработки по-прежнему остается актуальной задачей и зависит от типа материала и целей его модификации.

1.6. Заключение к главе 1

В литературном обзоре представлены основные сведения о структуре УНТ, их электрических и электромеханических свойствах. Рассмотрены основные методы синтеза УНТ и сопоставлены методы получения технических углеродных волокон и волокон из УНТ. Уникальные свойства УНТ, такие как высокая проводимость, растяжимость и возможность химической модификации делают УНТ привлекательным материалом для устройств «гибкой» электроники.

Выбор в качестве объекта исследования сеток из ОУНТ, получаемых аэрозольным CVD-методом, обусловлен тем, что данный метод синтеза позволяет получать готовые высококачественные проводящие сетки ОУНТ в непрерывном режиме, а осажденные сетки ОУНТ дают возможность формировать волокна методом «мокрого вытягивания».

Многообразие видов УНТ приводит к тому, что выбор методик функционализации для модификации их свойств достаточно широк. Однако в случае, когда образец из УНТ представляют собой тонкую проводящую сетку, многие методики становятся неприменимыми вследствие возможности нарушения целостности образца или требования дополнительных манипуляций, что усложняет процесс технологически. На основании проведенного обзора литературы, в котором представлены экспериментальные и теоретические исследования эффективности функционализации УНТ, можно сделать вывод о важности разработок методик функционализации сеток ОУНТ с целью улучшения их электрических характеристик.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Синтез сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом и общие свойства получаемых образцов

Синтез сеток ОУНТ в данной работе осуществлялся аэрозольным CVD-методом. Схематическое изображение используемой установки представлено на рисунке 2.1. С помощью аэрозольного CVD-метода можно синтезировать ОУНТ высокого качества в непрерывном режиме [6,7]. Но следует отметить, что данный класс методов является чувствительным к параметрам синтеза (время синтеза, температура, активность катализатора и пр.).

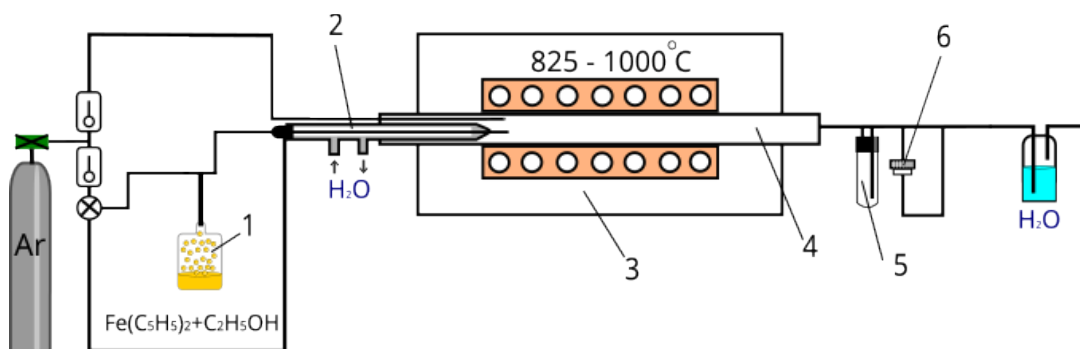


Рисунок 2.1 – Схема установки для аэрозольного CVD-синтеза сеток ОУНТ
с использованием этанола

Реактор представляет из себя горизонтальную печь ПТК-1-2-40 с кварцевой трубой (элемент 3 на рисунке 2.1), с температурным режимом работы в диапазоне от 300–1200 °С. Внутренний диаметр кварцевой трубы составляет 21 мм, а обогреваемая зона 40 см (элемент 4). В чашу ультразвукового испарителя (небулайзера) «Ротор» (элемент 1) заливается реакционная смесь, объемом 40 мл, состоящая из этанола (C_2H_5OH) и ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$). При разложении компонентов реакционной смеси образуются каталитические наночастицы Fe,

движущиеся в газовом потоке. Рост УНТ происходит на поверхности этих наночастиц в активной зоне реактора.

Под действием ультразвуковых колебаний частотой 2,64 МГц, создаваемых пьезоэлементом, происходит образование аэрозольных частиц диаметром 0,5–5 мкм. Скорость расхода аэрозоля поддерживали на уровне 0,2 см³/мин. Концентрация раствора ферроцена в этаноле составляла 200 ppm. Аэрозольные частицы подхватываются внутренним потоком Ar (99,996 %), проходящим через чашу ультразвукового испарителя (небулайзера) «Ротор» (элемент 1) и попадают через наконечник, который охлаждается водой (элемент 2) в зону нагрева. Далее этот поток аэрозоля смешивается с внешним потоком Ar, который протекает снаружи наконечника (элемент 2). Внутренний и внешний расходы Ar составляли 400 см³/мин. Проходящий, таким образом газовый поток уже с продуктами синтеза, пропускается через склянку Дрекслея (элемент 5) и по соединительным трубкам попадает в фильтродержатель (элемент 6), где располагается нитроцеллюлозный фильтр. Так как нитроцеллюлозный фильтр имеет диаметр пор 0,45 мкм, то газовый поток с продуктами синтеза, проходя через него, осаждает продукты синтеза в виде тонкой сетки, состоящей из ОУНТ (рисунок 2.2). Толщину сеток ОУНТ можно варьировать в зависимости от времени осаждения, расхода газа, количества реакционной смеси. Данную сетку можно быстро и легко перенести на любую поверхность с помощью «сухого переноса», т.е. прижатия к поверхности этой самой сетки с ОУНТ вместе с фильтром и затем отделения нитроцеллюлозного фильтр с помощью пинцета. Полученные с помощью данного CVD-реактора сетки ОУНТ имели пропускание 25 – 49% при $\lambda = 550$ нм.

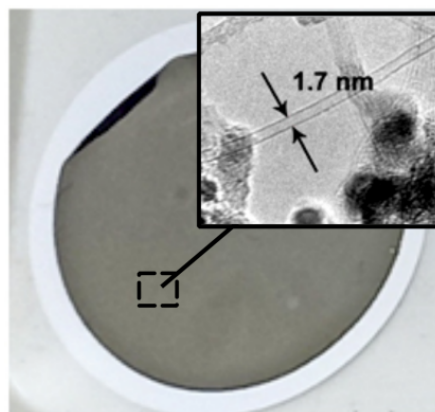


Рисунок 2.2 – Образец сетки ОУНТ на нитроцеллюлозном фильтре

Синтезируемые образцы представляют собой тонкие сетки, состоящие из пучков преимущественно ОУНТ с каталитическими частицами Fe. Расположение нанотрубок в образце достаточно хаотичное и во многом определяется потоком газа, приносящего на нитроцеллюлозный фильтр продукты синтеза. На рисунке 2.3 представлены ПЭМ-изображения продуктов синтеза. Рисунки 2.3 (а, б) демонстрируют присутствие ОУНТ в основном малого диаметра (~ 1 нм) с некоторой долей нанотрубок большого диаметра (до 6 нм), синтезированных при $T = 825$ °С. На рисунках 2.3 (в, г) показано наличие двух- и трехслойных УНТ, полученных при температурах выше 925 °С. Длины пучков ОУНТ и диаметры составляли ~ 2 –5 мкм и 5–15 нм соответственно.

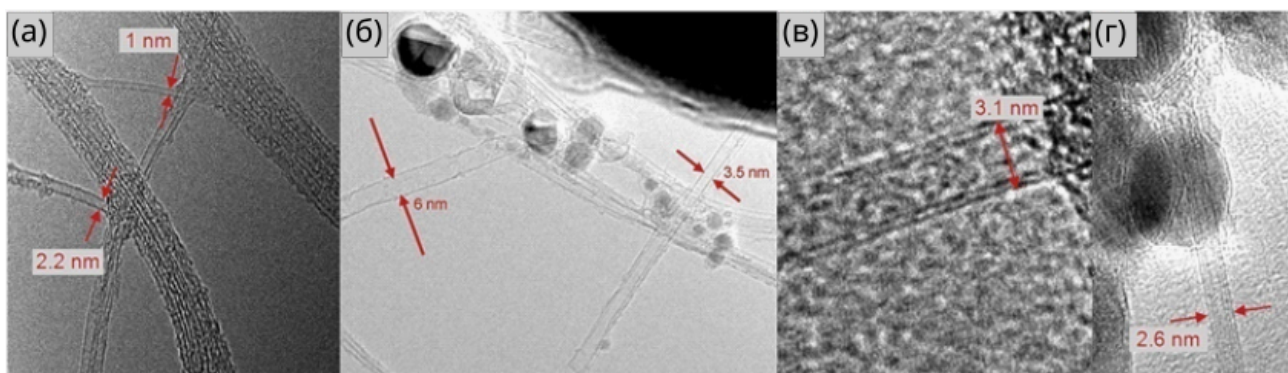


Рисунок 2.3 – ПЭМ-микрофотографии продуктов синтеза: (а) малого диаметра и (б) большого диаметра, полученных при $T = 825$ °С; (в) ДУНТ, полученная при $T = 925$ °С; (г) трехслойная УНТ, полученная при $T = 1000$ °С [7]

Также на данной установке с использованием аэрозольного CVD-метода были получены сетки ОУНТ с введением в реакционную смесь микрочастиц антрацита (*A*) с содержанием углерода 94–97% и полуантрацита (*T*), добываемых в Кузбассе [94]. Так как углеродное покрытие стенок кварцевой трубы CVD-реактора активизирует процесс разложения этанола с образованием почти равных количеств метана и окиси углерода [7], то предполагалось, что добавка в реакционную смесь микрочастиц антрацита активизирует разложение этанола. Микрочастицы антрацита (*A*) и полуантрацита (*T*) в различных соотношениях добавляли в реакционную смесь, получая смеси с различной долей угля, определяемой как отношение числа атомов углерода к числу молекул этанола – 0, 800, 12800, 50000 ppm соответственно [94].

Для получения помола антрацита использовалась планетарная шаровая мельница Pulverisette 7 с добавлением этанола в процессе помола. Время осаждения сеток ОУНТ составляло 15 мин. Полученные образцы сеток ОУНТ переносились на подложки и смачивались этанолом, с целью их уплотнения. Далее сетки ОУНТ обрабатывались 20 мМ водно-спиртовым раствором HAuCl_4 , который наносился по каплям (0,1 мл) с последующим высушиванием сеток при комнатной температуре.

Для получения волокон использовались сетки ОУНТ, синтезированные аэрозольным CVD-методом, где в качестве источника углерода служил монооксид углерода (CO), а в качестве предшественника катализатора – пары ферроцена [95, 96]. Синтез осуществлялся в кварцевом трубчатом реакторе при установочной температуре 880 °С. В реактор вводили CO (800 см³/мин) и пары ферроцена (с парциальным давлением около 0,7 Па); рост УНТ происходил на поверхности частиц железного катализатора, взвешенных в потоке газа. Сетки ОУНТ собирали на нитроцеллюлозный фильтр, установленный на выходе из реактора (рисунок 2.4).

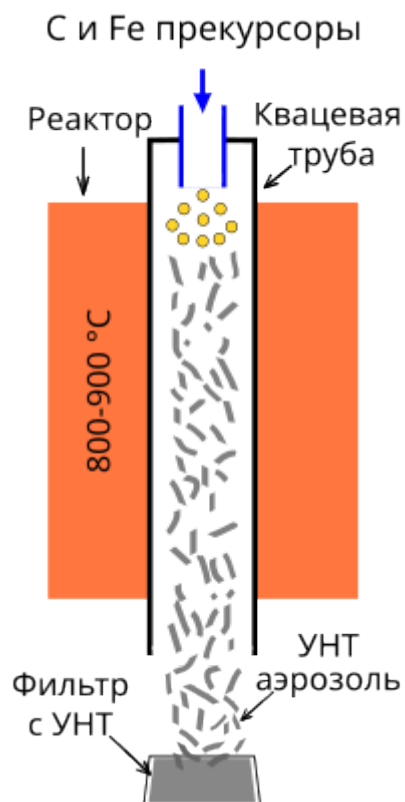


Рисунок 2.4 – Схема получения сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом с использованием монооксида углерода

Образцы имели пропускание 60–80 % при $\lambda = 550$ нм, длина пучков УНТ составляла 20–40 мкм при типичном диаметре индивидуальных нанотрубок ~ 2 нм [8]. Поверхностная плотность определялась на основе термогравиметрического анализа [97], содержание каталитических частиц Fe среди продуктов синтеза составляло около 17 масс.%. ОУНТ в получаемых сетках имели хаотичное расположение и образовывали двумерную сеть с размерами ячеек порядка 10–100 нм. Диаметр пучков ОУНТ составлял менее 10 нм, а каталитические наночастицы Fe равномерно внедрены в сеть УНТ (рисунок 2.5 (а-в)).

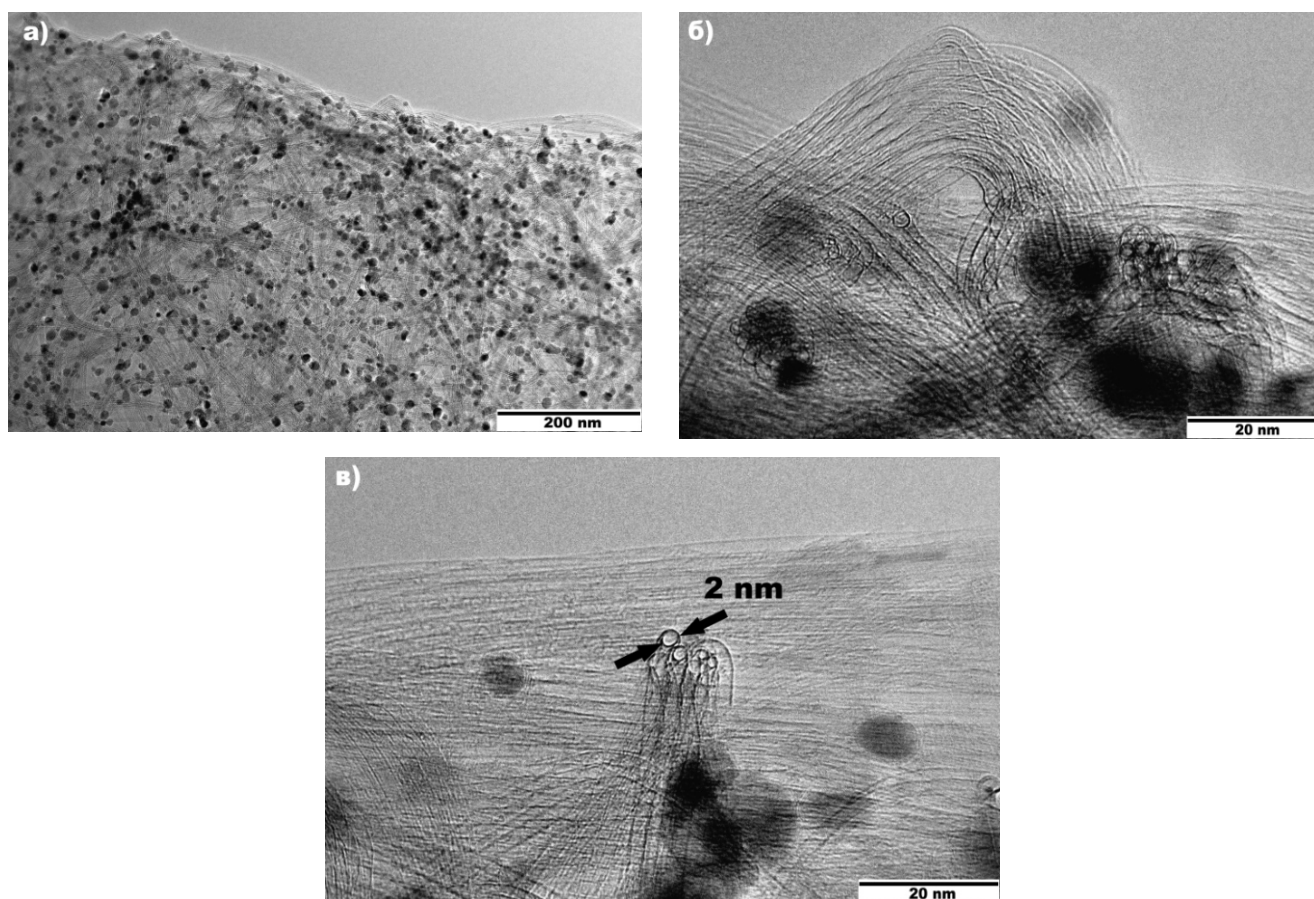


Рисунок 2.5 – ПЭМ-микрофотографии продуктов синтеза:
(а), (б), (в) пучки ОУНТ с каталитическими частицами при различном увеличении.

2.2. Характеризация образцов методами КРС и ИКС

На сегодняшний день спектроскопия КРС является достаточно информативным методом исследования УНТ, позволяющим получать ценную информацию об их структурных свойствах. При малой интенсивности лазерного излучения этот метод не является разрушающим для тонких сеток ОУНТ. Таким образом, имеется возможность записать спектр как исходного образца, так и непосредственно после химической обработки с целью дальнейшего анализа и интерпретации.

Регистрация спектров КРС для сеток и волокон из ОУНТ производилась с помощью рамановского спектрометра Horiba LabRAM HR 800 (Франция) с

λ возбуждающего лазера 633 нм (1,96 эВ). В полученных КР-спектрах вычитался фон и производилась нормировка по G-пику (при необходимости).

Типичный КР-спектр ОУНТ, получаемых аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена [7] при различных температурах синтеза представлен на рисунке 2.6.

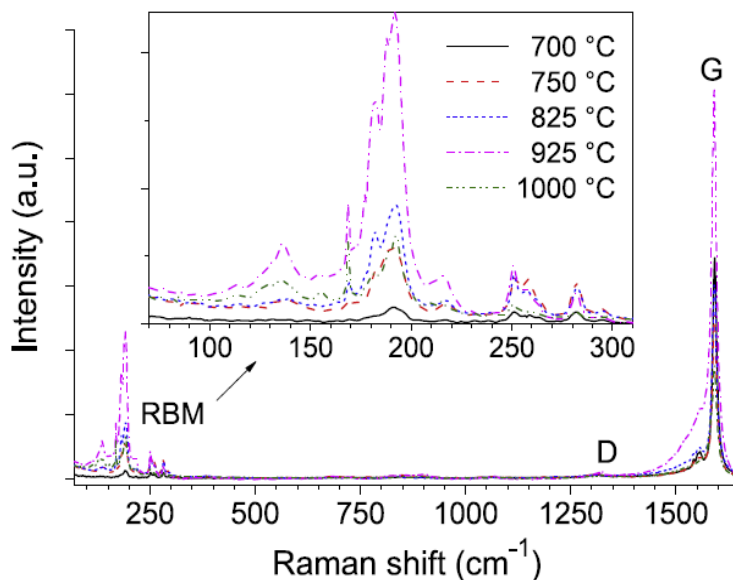


Рисунок 2.6 – Спектры КРС (при $\lambda = 633$ нм (1,96 эВ)) ОУНТ, полученные при установочных температурах 700–1000 °C [7]

Как видно из рисунка 2.6 в КР-спектре присутствуют характерные пики, такие как RBM (radial breathing mode – радиальная дыхательная мода) в области низких частот $\sim 100\text{--}300\text{ см}^{-1}$, которые характерны только для ОУНТ. Данные пики проявляются вследствие радиальных колебаний атомов углерода в стенках УНТ [98]. Частота ω_{RBM} RBM-моды ОУНТ связана с диаметром выражением:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (2.1)$$

где $A = 234\text{ см}^{-1}$, $B = 10\text{ см}^{-1}$ [99], при этом параметр B вводится в выражение (2.1) вследствие взаимодействия нанотрубок между собой. Положение RBM-пигов в диапазоне $136\text{--}295\text{ см}^{-1}$ не изменяется с увеличением температура синтеза, что свидетельствует об устойчивости данного метода синтеза ОУНТ. В то же время

интенсивность RBM-пигов в диапазоне $169\text{--}192\text{ см}^{-1}$ существенно возрастает при более высоких температурах $925\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полоса в области $\sim 1300\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ относится к D-пику. Данная полоса проявляется вследствие нарушения симметрии идеального графенового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. В процессе роста УНТ на каталитической частице в типичных условиях синтеза возможно возникновение структурных дефектов. Также возможно образование частиц аморфного углерода. Интенсивность D-пика связана с количеством дефектов в структуре получаемого углеродного материала, что в настоящее время широко используется для контроля качества продуктов синтеза.

Как видно из рисунка 2.6 наиболее высокую интенсивность имеет так называемая G-полоса в области $\sim 1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, которая связана с тангенциальными колебаниями атомов углерода. Данная полоса обусловлена растяжением связи C–C в гексагональной решетке. Присутствие G-пика характеризует наличие sp^2 -гибридизованных атомов углерода в структуре. Отличительной особенностью спектров ОУНТ является расщепление G-пика на два пика – G^+ и G^- при 1591 см^{-1} и $\sim 1550\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Отношение интенсивностей D- и G-пигов (I_D/I_G) можно использовать для оценки структурного качества ОУНТ. Для синтезируемых образцов сеток ОУНТ на основе ферроцена и этанола в данной работе соотношение $I_D/I_G < 0,03$, что свидетельствует о небольшой доли неупорядоченного углерода [7].

Для более подробной характеристики получаемых нами ОУНТ регистрация спектров КРС производилась с длинами волн возбуждающего лазера при 488 нм ($2,54\text{ эВ}$), 514 нм ($2,42\text{ эВ}$) и 633 нм ($1,96\text{ эВ}$). Следует отметить, что при регистрации спектров КРС использовались оптические фильтры, чтобы исключить нагрев УНТ (рисунок 2.7).

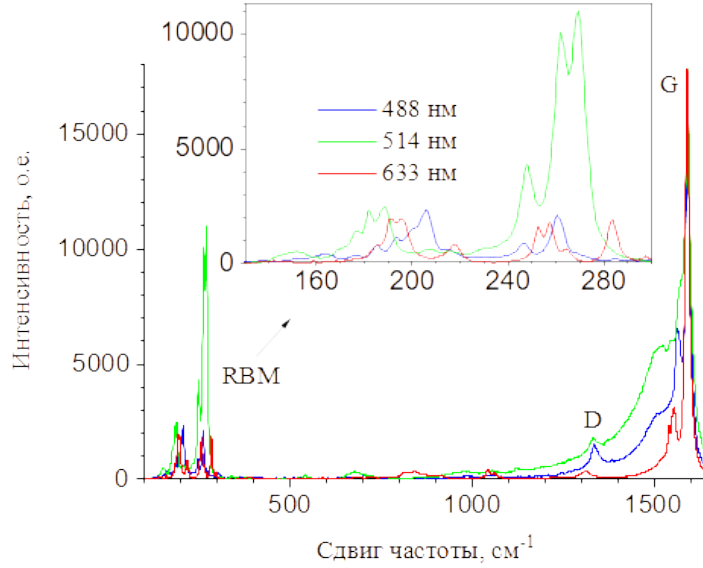


Рисунок 2.7 – КР-спектры ОУНТ при различных длинах волн возбуждающего лазера

Полученные данные КРС позволяют определить характеристики УНТ. По частотам RBM-пигов ω_{RBM} , полученных при возбуждении лазером на разных длинах волн, можно определить диаметры ОУНТ $d_{\text{эксп}}$ (нм) согласно формуле (2.1). Далее, задавая индексы хиральности (n , m) найдем $d_{\text{теор}}$ (нм) и угол хиральности α :

$$\alpha = \frac{\pi}{3} - \arctan\left(\frac{3^{0,5}n}{2m+n}\right), \text{ при } n \geq m. \quad (2.2)$$

По согласованию диаметров, определяемым по формуле (1.1) и диаметров, определяемых согласно формуле (2.1), методом подбора найдем индексы хиральности, приводящие к близким значениям диаметра с точностью до ± 0.05 нм. После этого для каждой пары индексов хиральности был произведен расчет энергии электронных переходов E_{ii} согласно формуле [100]:

$$E_{ii} = \frac{ia_i}{d} \left(1 + 0,467 \cdot \log\left(\frac{0,812d}{i}\right) \right) + \frac{b_i \cos(3\alpha)}{d^2}, \quad (2.3)$$

где $i = 1, 2, 3, 4$; $a_i = 1,074$ при $i = 1, 2, 3$ и $a_i = 1,133$ при $i = 4$. Для нижних (верхних) значений энергий E_{ii} : $b_i = -0,07$ (0,09), $-0,18$ (0,14), $-0,19$ (0,29), $-0,33$ (0,49), при $i = 1, 2, 3, 4$, соответственно.

Таблица 2.1 – экспериментальные и расчетные характеристики УНТ

n	m	d _{теор} , нм	d _{эксп} , нм	α , °	E ^S ₂₂ , эВ	E ^M ₃₃ , эВ	E ^S ₄₄ , эВ	E, эВ	λ , нм	ω_{rbm} , см ⁻¹
12	8	1,365	1,335	23			2,55	2,54	488	185,3
10	9	1,289	1,275	28			2,54			194
12	5	1,185	1,194	17			2,57			206
10	4	0,978	0,987	19		2,61				247
8	5	0,889	0,936	22		2,48				260
11	10	1,425	1,409	28			2,41	2,41	514	176
12	8	1,365	1,360	23			2,39			182
13	6	1,317	1,307	18			2,41			189
9	6	1,024	0,983	23		2,43				248
7	7	0,949	0,929	60		2,46				262
8	5	0,889	0,903	22		2,48				269
13	7	1,376	1,337	20		1,95		1,96	633	185
11	8	1,294	1,293	25		1,93				191
12	6	1,243	1,265	19		1,95				195
12	1	0,981	0,963	4	1,92					253
10	3	0,923	0,947	13	1,99					257
9	4	0,903	0,921	18	1,99					264
7	6	0,882	0,857	27	1,96					283
7	5	0,818	0,815	25	1,97					297

Как видно из таблицы 2.1, полученные значения E имеют отличия от вычисленных значений E_{ii} на величину $\sim 0,1$ эВ.

В процессе аэрозольного CVD-синтеза сеток ОУНТ с использованием ферроцена и этанола могут возникать побочные продукты в виде ароматических углеводородов, таких как диоктилфталат (ДОФ) $C_6H_4(C_8H_{17}COO)_2$. Образование ДОФ может происходить из-за полимеризации продуктов разложения этанола при переходе из горячей в холодную зону реактора, как показало ИК-исследование продуктов синтеза, собравшихся на стенках в склянке Дрекслея (элемент 5) (рисунок 2.1) [7]. Молекулы ДОФ, находящиеся на УНТ, могут ухудшать межфазные свойства [101].

Определение функциональных групп, содержащихся на поверхности обработанных сеток ОУНТ осуществлялась в данной работе с помощью ИК Фурье-спектрофотометра Bruker Vertex 80v (Германия). Предварительно образец закреплялся на подложке из текстолита с вырезанным отверстием диаметром 15 мм, после чего происходила регистрация ИК-спектров в диапазоне волновых чисел $8000\text{--}550\text{ см}^{-1}$.

2.3. Оптическая абсорбционная спектроскопия

Для изучения оптических свойств сеток ОУНТ в данной работе использовался спектрофотометр СФ-2000 (Россия), позволяющий производить измерения в диапазонах длин волн от 180 до 1100 нм. Для сеток ОУНТ определялся коэффициент пропускания света при $\lambda = 550\text{ нм}$.

2.4. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

Структурные характеристики ОУНТ исследовались с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEOL JEM 2100 (Япония). Образцы сеток ОУНТ диспергировались ультразвуком (Sonopuls HD3200) в изопропиловом спирте и наносились на медную сетку. В отдельных случаях образцы сеток ОУНТ помещались между двумя медными ПЭМ-сетками, без процедуры диспергирования. Для изучения морфологии волокон ОУНТ использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N (Япония). Перед

проведением СЭМ-исследования на поверхность волокон наносили золото-палладиевый слой толщиной 5 нм методом ионного распыления на установке ЕМ ACE200 (Leica Mikrosysteme GmbH, Австрия).

2.5. Исследование электрических характеристик сеток и волокон ОУНТ

Для регистрации электрических характеристик сеток и волокон ОУНТ в реальном режиме использовался комплекс NI ELVIS II (National Instruments Educational Laboratory Virtual Instrumentation Suite II). Сочетание аппаратных средств и программного обеспечения, созданного в среде графического программирования LabVIEW делает данный комплекс мощной и гибкой измерительной платформой и имеет широкий спектр возможностей применительно к устройствам на основе сеток ОУНТ. Измерение сопротивления волокон осуществлялось 2-х контактным методом.

Измерение поверхностного сопротивления сеток ОУНТ осуществлялось четырехзондовым методом на вычислительно-измерительном комплексе «ВИК УЭС – 24» (Россия). Все значения фиксировались при комнатной температуре. Сила тока, при которой происходила фиксация значений на комплексе «ВИК УЭС – 24», подбиралась в автоматическом режиме. Данный прибор позволяет измерить сопротивление между противоположными участками поверхности с размерами в единицу длины и в единицу ширины, выраженное в Омах или Ом/квадрат. На измерителе Keithley 2450 Source Measure сила тока $I = 100$ мкА согласно рекомендациям, описанным в инструкции.

2.6. Исследование механических и электромеханических характеристик волокон ОУНТ

Исследование механических характеристик волокон ОУНТ осуществлялось на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z 2.5 (Zwick GmbH&Co.KG, Германия) при постоянной скорости испытания 1 мм/мин. Преднагрузка составляла 0,001 Н. Рабочая длина образца 1 см.

Исследование электромеханических характеристик осуществлялось на сборной установке, состоящей из оптического микровинта и шагового двигателя, управление которым осуществлялось через аппаратно-программный комплекс NIELVIS II (рисунок 2.8).

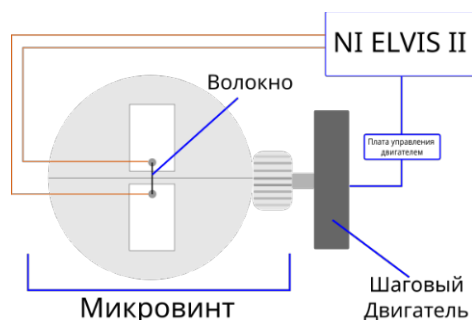


Рисунок 2.8 – Схема установки для исследования электромеханических характеристик

2.7. Заключение к главе 2

Во второй главе представлено описание аэрозольных CVD-методов синтеза на основе ферроцена и этанола, ферроцена и СО. Представлены схемы экспериментальных установок для получения сеток ОУНТ. Аэрозольный CVD-метод синтеза позволяет получать тонкие проводящие сетки из ОУНТ с варьируемой толщиной на выходе, готовые к применению в качестве электродного материала. Были произведены расчеты важнейших характеристик ОУНТ, таких как индексы хиральности, диаметр, хиральный угол, энергии электронных переходов. Также приведено описание оборудования и способы пробоподготовки образцов сеток ОУНТ для измерения различных характеристик. Основными методами исследования, полученных УНТ являются ИКС, КРС, ПЭМ, СЭМ. ИК-Фурье спектроскопия позволяет идентифицировать различные функциональные группы на поверхности сеток ОУНТ. Спектроскопия КРС была применена как экспресс-метод оценки влияния на структуру УНТ различных функциональных групп, наночастиц оксидов металлов. Описаны установки и

методы для измерения электрических, механических и электромеханических свойств волокон из ОУНТ. Методы СЭМ и ПЭМ являются наиболее информативными для исследования морфологии и структуры сеток и волокон ОУНТ.

ГЛАВА 3. Методики получения функционализированных сеток и волокон ОУНТ

3.1. Обработка сеток ОУНТ в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 , NH_3

Для обработки в газовых средах сетки ОУНТ могут размещаться на различных подложках – как непосредственно на нитроцеллюлозном фильтре, так и на любой другой специальной подложки. В данных экспериментах сетка ОУНТ была перенесена на каркас из текстолита с центральным отверстием для удобства спектроскопических исследований. Схема обработки сеток ОУНТ в газовых средах представлена на рисунке 3.1. В делительную воронку (элемент 1) заливали соответствующую кислоту, в колбу Бунзена (элемент 2) помещали реактив (элемент 3). В камеру (элемент 4) помещали образец сетки ОУНТ (элемент 5). После открытия крана из воронки (элемент 1) поступает кислота в колбу (элемент 2) и происходит химическая реакция с выделением газа, который заполняет камеру с образцом. Все обработки осуществлялись при комнатной температуре. Остатки реагента выводились, пропуская газ через водный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (6).

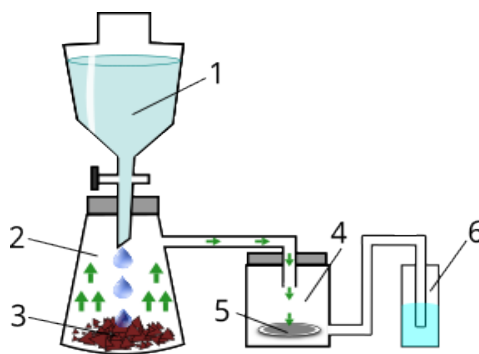


Рисунок 3.1 – Схема обработки сеток ОУНТ в газовых средах

Обработка сеток ОУНТ в среде Cl_2

Для получения газообразного хлора было взято 1,55 г KMnO_4 и 30 мл 36% - HCl :



Согласно исходным данным молярная концентрация Cl_2 составляла 0,11 моль/л. Время обработки составляло 30 мин, далее сетка ОУНТ была промыта дистиллированной водой и сушилась при комнатной температуре в течение 24 ч, чтобы избежать загрязнения камеры ИК Фурье-спектрофотометра при дальнейшем исследовании.

Обработка сеток ОУНТ в газовой среде диоксида азота

Для получения диоксида азота (NO_2) было взято: стружка медная 10 г и 50 мл 66 % - HNO_3 :



Согласно исходным данным молярная концентрация NO_2 составляла 0,38 моль/л. Время обработки составляло 30 мин. Далее сетка ОУНТ была промыта дистиллированной водой и сушилась при комнатной температуре в течение 24 ч.

Обработка сеток ОУНТ в среде озона

В качестве источника O_3 использовался бытовой озонатор с выходом озона 400 мг/ч согласно инструкции. В камеру, соединенную с помощью стеклянной трубки с выходом озонатора помещались сетки ОУНТ. В камере имелся выходной патрубок, чтобы удалять остатки реагента (рисунок 3.2). Трубка через которую подавался озон находилась над образцом. Обработка сеток ОУНТ озоном осуществлялась как на нитроцеллюлозном фильтре, так и на подложке из текстолита при комнатной температуре. Время обработки варьировалось от 3 до 180 мин. Представленные ИК- спектры записывались для сетки ОУНТ после озонирования в течение 30 мин. КР - спектры записывались для сеток ОУНТ после озонирования в диапазоне от 8 до 180 мин.

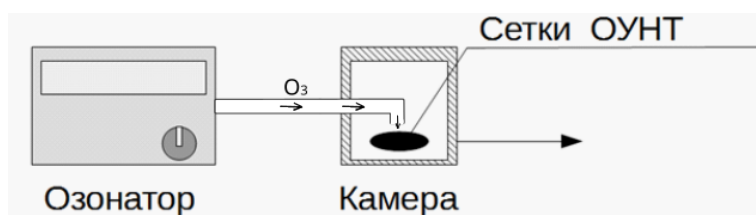
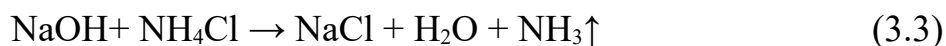


Рисунок 3.2 – Схема озонирования сеток ОУНТ

Обработка сеток ОУНТ аммиаком

Для получения аммиака (NH_3) использовались следующие реактивы: 10 г гидроксида натрия (NaOH), 10 г хлорида аммония (NH_4Cl) и 125 мл дистиллированной воды:



Согласно исходным данным молярная концентрация NH_3 составляла 0,19 моль/л. Раствор гидроксида натрия и хлорида аммония наливали в колбу Бунзена, помещенную на песчаную баню. Нагрев производили до 75 °С (рисунок 3.3, элемент 1). В камере (элемент 2) находится сетка ОУНТ на подложке из текстолита. В колбе (элемент 3) находится слабый раствор HCl для нейтрализации. Образец сетки ОУНТ выдерживался в среде NH_3 30 мин, затем промывался дистиллированной водой и сушился 24 ч. при комнатной температуре.

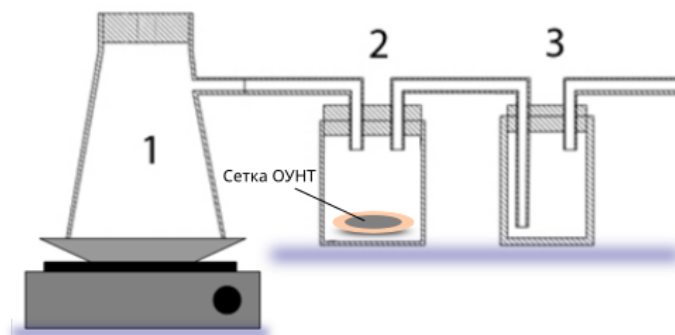


Рисунок 3.3 – Схема эксперимента для обработки сеток ОУНТ в среде аммиака

3.2. Получение гибридного композитного материала на основе функционализированных сеток ОУНТ и MnO_2

Сетка ОУНТ на подложке из текстолита помещалась в камеру для озонирования (рисунок 3.2) и обрабатывалась O_3 в течение 30 мин. Далее 50 мл 0,1 М раствор KMnO_4 , предварительно подкисленный H_2SO_4 (0,20 мл) нагревался на песчаной бане до 70 °С. После достижения данной температуры в раствор помещался

образец сетки ОУНТ, закреплённый при помощи нити и выдерживался в растворе в течение 1 мин. Далее образец извлекался и промывался в дистиллированной воде двукратно и высушивался 24 ч. при комнатной температуре.

3.3. Обработка сеток ОУНТ нитрующей смесью

Обработка сеток ОУНТ с помощью нитрующей смеси (смеси азотной и серной кислот) – наиболее часто применяемая методика функционализации УНТ. Для приготовления нитрующей смеси было использовано 65%-HNO₃ и 94 % - H₂SO₄ (1:3 по объему). Сетка ОУНТ переносилась на фторопластовую подложку с отверстием в центре и закрывались защитной маской, для лучшей фиксации данная конструкция скреплялась фторопластовым уплотнительным материалом по бокам. Образец сетки ОУНТ на фторопластовой подложке помещался в колбу с нитрующей смесью. Колба была установлена на термостат с обратным холодильником и нагревалась до температуры 90 °С в течение 45 мин. После достижения данной температуры сетка ОУНТ на фторопластовой подложке находилась в колбе с нитрующей смесью еще в течение 60 мин. Далее образец промывался дистиллированной водой и сушился 24 ч. при комнатной температуре.

3.4. Формирование волокон из сеток ОУНТ с помощью метода «мокрого вытягивания» с использованием различных растворителей

Для формирования волокон использовались сетки ОУНТ, получаемые из СО и ферроцена. Фильтр с образцом сетки ОУНТ разрезался в виде полос шириной 0,5 см и длиной 1,5 см.

Волокна формировались из сеток ОУНТ, смоченных различными жидкостями, с использованием предложенного в работе [8] метода «мокрого вытягивания». Сетки ОУНТ с помощью пресса переносились на предметное стекло, далее осуществлялось их покрытие жидкостью и с помощью пинцета, захватив край сетки, производилось вытягивание, формируя, таким образом,

волокно (рисунок 3.4). Последующая сушка волокна осуществлялась в подвешенном состоянии, т.е. без соприкосновения с подложкой. Отметим, что если сушка происходит в контакте с подложкой, то образец приобретает вид плоской ленты вследствие адгезии УНТ к подложке при высыхании растворителя (рисунок 3.5).

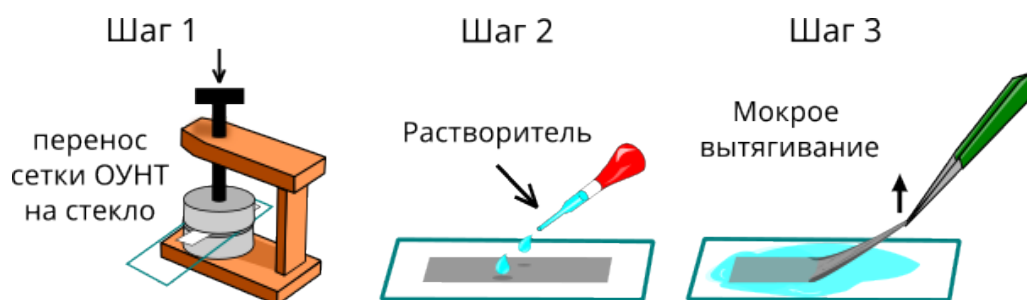


Рисунок 3.4 – Процедура формирования волокна из сетки ОУНТ методом мокрого вытягивания

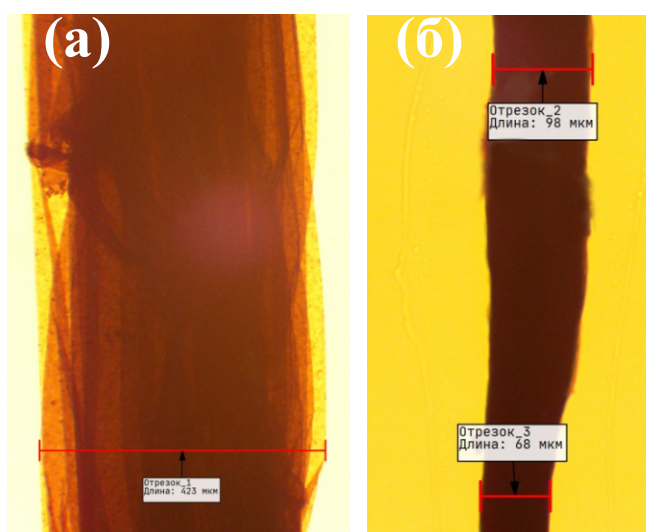


Рисунок 3.5 – Волокна из сеток ОУНТ, полученные с использованием этанола: (а) волокно, высушенное на предметном стекле; (б) волокно, высушенное без соприкосновения с подложкой.

Для формирования волокон методом «мокрого вытягивания» были выбраны следующие жидкости: этанол (C_2H_5OH), ацетон (C_3H_6O), ТГФ (C_4H_8O) и ДМСО (C_2H_6OS). Данный выбор объясняется тем, что эти растворители хорошо смачивают поверхность ОУНТ и довольно широко используются при работе с

углеродными наноматериалами. Кроме того, эти жидкости отличаются коэффициентами поверхностного натяжения, которые могут влиять на складывания пленки ОУНТ при формировании волокна и температурами кипения, так как плотность волокон может зависеть от того, как быстро жидкость будет испаряться из волокна. Формирование волокон в процессе «мокрого вытягивания» происходит за счет сил поверхностного натяжения жидкости и сил Ван-дер-Ваальса между УНТ во время и после испарения жидкости. Стоит отметить, что использование растворителей является распространенным подходом к уплотнению волокон [102, 103]. Однако в большинстве предлагаемых методах обработка волокна растворителем производится после того, как волокно было получено.

В методе «мокрого вытягивания» наоборот, растворитель обеспечивает складывание изначально плоской сетки УНТ, что в результате и позволяет получить волокно. Первые три жидкости, этанол, ацетон и ТГФ, являются летучими и имеют относительно близкие температуры кипения, соответственно 78,4, 56,1 и 66 °С. А ДМСО имеет значительно более высокую температуру кипения 189 °С и требует достаточно большого времени для испарения (при комнатной температуре) в процессе формирования волокна. Как и в случае температуры кипения, коэффициенты поверхностного натяжения (при комнатной температуре) близки у этанола, ацетона и ТГФ (22,8, 23,7 и 26,7 мН/м) и при этом существенно ниже, чем у ДМСО (42,9 мН/м) [104].

Для измерения электрических характеристик концы волокон с помощью токопроводящей пасты Mechanic MCN-DJ002 закреплялись в специальном держателе, изготовленном с помощью 3D-принтера (рисунок 3.6). Подобная конструкция держателя обеспечивает удобство закрепления образца практически в любой испытательной машине. После высыхания токопроводящей пасты (спустя 24 ч) осуществлялось измерение электрического сопротивления 2-х контактным методом с помощью программно-аппаратного комплекса NIELVIS II.



Рисунок 3.6 – Волокно, закрепленное в держателе

Предполагается, что при складывании сетки получаемые волокна имеют эллиптическое поперечное сечение поэтому эффективный диаметр волокон определялся как:

$$d = \sqrt{d_{\min} d_{\max}}. \quad (3.4)$$

Диаметры волокон измерялись с помощью металлографического микроскопа Альтами 5С. Всего в ходе эксперимента было изготовлено 76 волокон. Диаметр волокон варьировался в зависимости от условий изготовления в диапазоне 40 – 120 мкм.

3.5. Механическое уплотнение волокон из сеток ОУНТ, полученных методом «мокрого вытягивания»

Для улучшения механических характеристик производилось уплотнение волокна путем механического скручивания. Скручивание волокна осуществлялось с помощью шагового двигателя со скоростью 10 оборотов в минуту. Один конец волокна закреплялся в неподвижном наконечнике, а другой – в наконечнике, подключенном к шаговому двигателю (рисунок 3.7). При этом количество оборотов на единицу длины волокна (1 см) составило 30 для недопированных и 50 для допированных волокон. Таким образом, получали волокна с различным углом скручивания.



Рисунок 3.7 – Процедура механического уплотнения волокна с помощью скручивания

3.6. Обработка сеток и волокон ОУНТ раствором HAuCl_4

Обработка сеток ОУНТ осуществлялась капельным методом, т.е. раствор наносился по каплям на образец после чего образец высушивался при комнатной температуре. Исходный водный 0,1 М раствор HAuCl_4 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) разбавлялся до необходимой концентрации этанолом (96 %) и наносился на сетки.

Сетки ОУНТ с различными добавками антрацита размером $2 \times 2 \text{ см}^2$ с помощью пресса переносились на подложку из целлулоида. Затем смачивались этанолом в объеме 0,1 мл для уплотнения, высушивались при комнатной температуре и помещались на медные контакты с межэлектродным расстоянием 1 см для измерения сопротивления двухконтактным методом с помощью платформы NI ELVIS II. Далее сетки ОУНТ обрабатывались 20 мМ водно-спиртовым раствором HAuCl_4 , который наносился в объеме 0,1 мл с последующим высушиванием при комнатной температуре и осуществлялось измерение электрического сопротивления обработанных сеток. Для регистрации ИК-спектров сетки ОУНТ переносились на текстолитовый каркас с отверстием ($d=15 \text{ мм}$) в центре и осуществлялась их обработка 20 мМ водно-спиртовым раствором HAuCl_4 непосредственно на каркасе в объеме 0,1 мл, после просушивания при комнатной температуре осуществлялась регистрация спектров.

Обработка волокон ОУНТ осуществлялась на стадии формирования, так как волокна производились с помощью метода мокрого вытягивания. На сетку ОУНТ наносился 10 мМ водно-спиртовый или водно-ацетоновый раствор HAuCl_4 и из этого же раствора формировались волокна, а затем высушивались при комнатной

температуре. Для сравнения методик обработки волокон ОУНТ осуществлялось также допирование данными растворами уже после формирования волокон. Время выдержки волокон в 10 мМ водно-спиртовых или водно-ацетоновых растворах HAuCl_4 составляло 1 мин.

3.7. Заключение к главе 3

В третьей главе описаны методы функционализации в газовых средах хлора, диоксида азота, озона, аммиака применительно к сеткам ОУНТ с целью улучшения их электрических характеристик и сохранению механической целостности образца. Представлена методика получения гибридного материала на основе сеток УНТ и наночастиц MnO_2 , которая сочетает в себе обработку озоном и последующую обработку в подкисленном растворе KMnO_4 . Представлена методика обработки сеток ОУНТ в нитрующей смеси. Описан метод «мокрого вытягивания», позволяющий формировать волокна из сеток ОУНТ с использованием различных растворителей. Часть волокон обрабатывались 10 мМ водно-этанольным или водно-ацетоновым раствором HAuCl_4 и часть волокон подвергались механическому скручиванию (30–50 оборотов на 1 см длины). Диаметры полученных волокон ОУНТ находились в диапазоне ~40–120 мкм. Также раствором HAuCl_4 обрабатывались сетки ОУНТ без добавок антрацита и сетки ОУНТ с добавками антрацита.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СЕТОК ОУНТ

4.1. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным хлором

ИК-спектры до и после обработки газообразным хлором представлены на рисунке 4.1. Пики в области 2855 , 2925 и 2960 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи C–H, и пик при ~ 1100 см^{-1} , соответствующий скелетным тангенциальным колебаниям связи C–C и колебаниям связи C–O в эфирах, спиртах и фенольных соединениях [105] характерны как для исходных, так и для обработанных ОУНТ. Широкий пик с небольшой интенсивностью в области 3464 см^{-1} соответствует колебаниям –ОН группы, возможно из-за промывания образца в дистиллированной воде после обработки. Полосы поглощения в ИК-диапазоне от 4000 до 8000 см^{-1} , соответствующие электронным переходам Ван Хова проявляются в спектре необработанных ОУНТ и не выражены в спектре обработанных ОУНТ, так как сорбция электронно-донорных или акцепторных примесей поверхностью УНТ приводит к перераспределению электронной плотности, что может приводить к изменению интенсивности переходов [89].

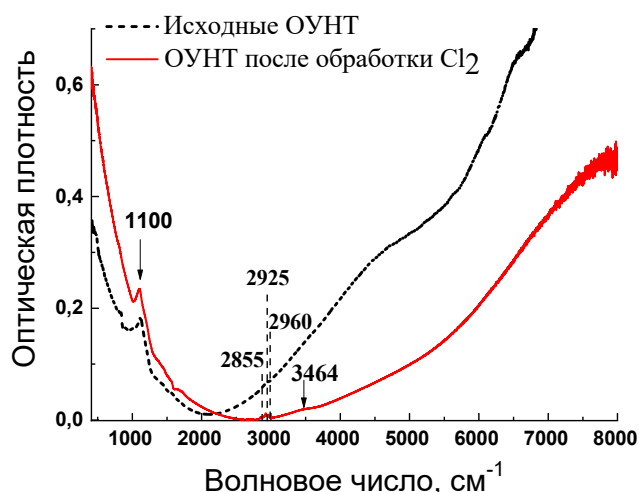


Рисунок 4.1 – ИК-спектры ОУНТ до и после обработки в среде Cl_2

На рисунке 4.2 представлены КР-спектры ОУНТ до и после обработки в среде Cl_2 . КР-спектр содержит ряд характерных областей для ОУНТ, таких как RBM-полосы в области $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$, а также D- и G-полосы в областях 1309 см^{-1} и 1588 см^{-1} соответственно. В КР-спектре ОУНТ после обработки Cl_2 у RBM-полосы наблюдается уменьшение интенсивности пиков, которые характерны для металлических ОУНТ в области $190\text{--}220\text{ см}^{-1}$, при незначительном уменьшении интенсивности пиков в области $260\text{--}290\text{ см}^{-1}$, которые отвечают полупроводниковым ОУНТ. Также наблюдается сдвиг пиков RBM у обработанных ОУНТ в высокочастотную область, вследствие возможного изменения взаимодействия УНТ между собой. Соотношение интенсивностей D- и G-пику для обработанных ОУНТ $I_D/I_G = \sim 0,28$, что в ~ 5 раз превышает исходное значение $I_D/I_G = \sim 0,05$, тем самым указывая на увеличение степени дефектности УНТ после обработки. Кроме того, в КР-спектре ОУНТ, обработанных газообразным хлором, наблюдается сдвиг G-пика на $\sim 2\text{ см}^{-1}$ в область более высоких частот, что свидетельствует о допировании *p*-типа [106].

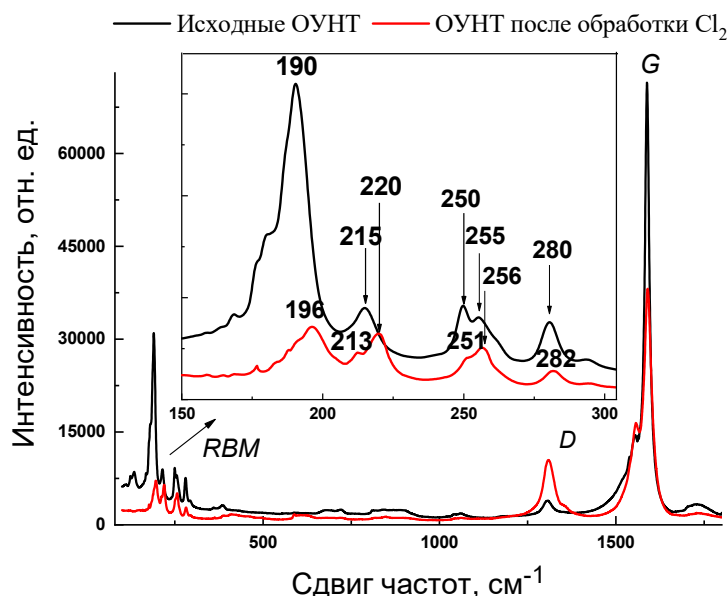


Рисунок 4.2 – КР-спектры (при $\lambda = 633\text{ нм}$) ОУНТ до и после обработки в среде Cl_2

Также было произведено сравнение значений поверхностного электрического сопротивления образца сетки ОУНТ до и после обработки хлором, измеренных с помощью четырехзондового метода. Полученные значения поверхностного сопротивления с доверительным интервалом представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Поверхностное сопротивление R_s образца сетки ОУНТ до и после обработки в среде Cl_2

R_s исходное, Ом/кв.	R_s после обработки Cl_2 , Ом/кв.	R_s спустя 24 часа после обработки Cl_2 , Ом/кв.
505±2	52±2	62±6

Значение поверхностного сопротивления сетки ОУНТ после обработки газообразным хлором уменьшилось в 9,7 раз. По истечении суток наблюдалось изменение сопротивления в большую сторону на 19 %, что связано с десорбцией молекул Cl_2 с поверхности сетки ОУНТ.

ПЭМ-микрофотографии УНТ после обработки газообразным Cl_2 представлены на рисунках 4.3 (а,б). Видно, что в образце присутствуют каталитические частицы, следовательно, очистки ОУНТ от катализатора не происходит, так как обработка Cl_2 осуществлялась при комнатной температуре.

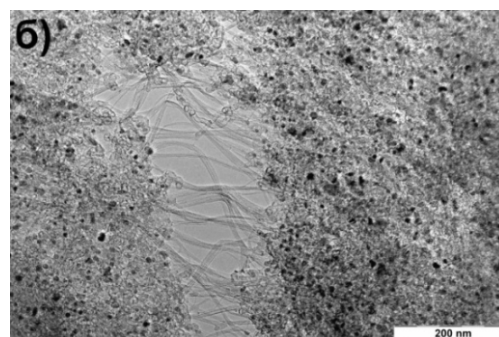
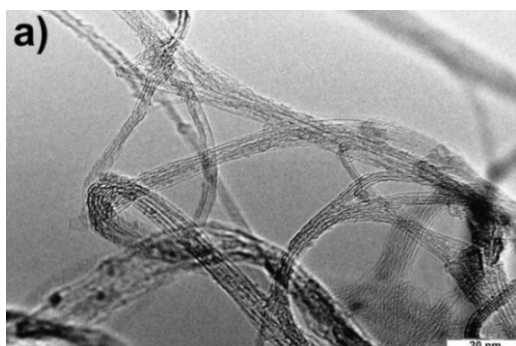


Рисунок 4.3 – ПЭМ-микрофотографии ОУНТ после обработки в газообразной среде Cl_2 : (а) пучки ОУНТ, (б) ОУНТ с каталитическими частицами

4.2. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным диоксидом азота

В ИК-спектрах образцов ОУНТ, подвергавшихся воздействию NO_2 появляются полосы в области 1330 , 1530 , 1650 см^{-1} и $3300\text{--}3500$ см^{-1} (рисунок 4.4). Полосы при 1330 и 1530 , 1650 см^{-1} обусловлены колебаниями нитро- и карбоксильных групп соответственно. Широкая полоса в области $3300\text{--}3500$ см^{-1} может быть обусловлена колебаниями как групп --OH , так и нитрогрупп, связанных с поверхностью нанотрубок [107]. Пики в области 2856 , 2925 и 2960 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи C--H . Полосы поглощения в ИК-диапазоне от 4000 до 8000 см^{-1} , которые соответствуют электронным переходам Ван Хова, не наблюдаются в ИК-спектре обработанных NO_2 ОУНТ и хорошо видны в ИК-спектре для исходных ОУНТ.

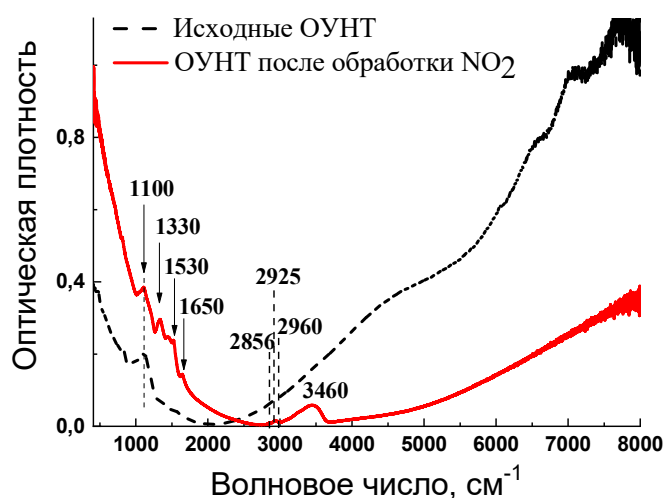


Рисунок 4.4 – ИК-спектры ОУНТ до и после обработки в среде NO_2

В КР-спектрах ОУНТ до и после обработки в среде NO_2 (рисунок 4.5) содержится ряд характерных полос, а именно RBM-полоса в области $150\text{--}300$ см^{-1} , D- и G- полосы в области ~ 1305 см^{-1} и ~ 1587 см^{-1} соответственно. У RBM-полосы у обработанных ОУНТ имеется некоторый сдвиг относительно исходных в сторону более высоких частот. Также наблюдается уменьшение интенсивности

RBM-пиков более сильное для металлических ($190\text{--}220\text{ см}^{-1}$), чем для полупроводниковых ОУНТ ($250\text{--}290\text{ см}^{-1}$). Отношение интенсивностей D- и G-пиков (I_D/I_G) увеличивается с 0,08 до 0,15 после обработки. Это говорит об увеличении степени дефектности ОУНТ после обработки в среде NO_2 .

В КР-спектре обработанного в среде NO_2 образца наблюдается сдвиг G-пика на $\sim 3\text{ см}^{-1}$ в область более высоких частот, что указывает на допирование p -типа, как и в случае обработки хлором.

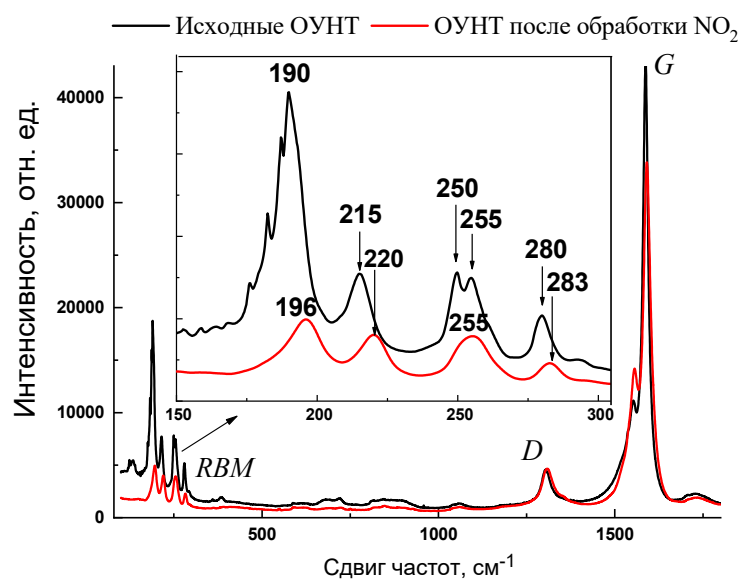


Рисунок 4.5 – КР-спектры (при $\lambda = 633\text{ нм}$) ОУНТ до и после обработки в среде NO_2

Аналогично ранее описанному, было произведено сравнение значений среднего поверхностного электрического сопротивления исходной и обработанной NO_2 сетки ОУНТ. Значения поверхностного сопротивления сеток ОУНТ с доверительным интервалом представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Поверхностное сопротивление образца сетки ОУНТ до и после обработки в среде NO_2

R_s исходное, Ом/кв.	R_s после обработки NO_2 , Ом/кв.	R_s спустя 24 часа после обработки NO_2 , Ом/кв.
$328 \pm 0,5$	45 ± 7	57 ± 2

Значение поверхностного сопротивления сетки ОУНТ после обработки газообразным диоксидом азота уменьшилось в 7,3 раза. Как и в случае с обработкой газообразным хлором, с течением времени наблюдается рост сопротивления (на 27 % по истечении суток) вследствие десорбции молекул NO_2 с поверхности ОУНТ.

Значительных изменений в структуре УНТ, таких как разделение пучков или разрывы стенок нанотрубок, не наблюдалось. Каталитические частицы также сохраняются (рисунок 4.6).

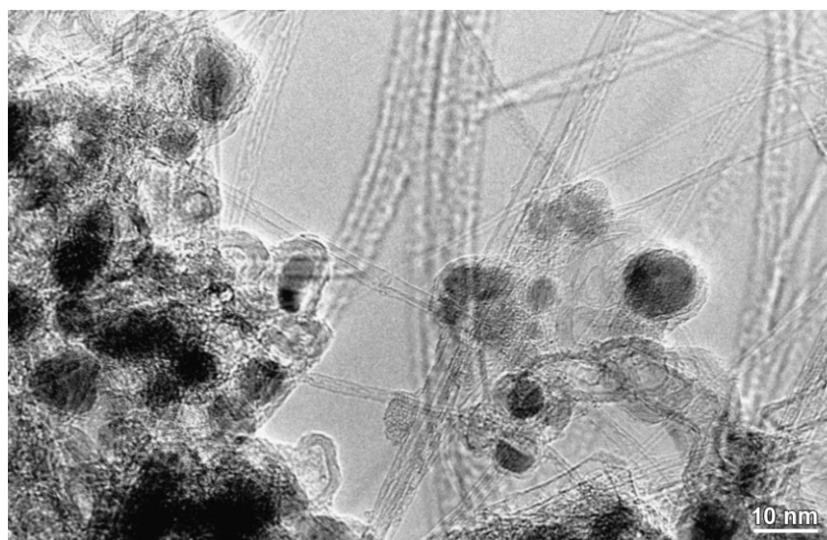


Рисунок 4.6 – ПЭМ-микрофотография УНТ после обработки NO_2

4.3. Характеристики сеток ОУНТ после обработки газообразным аммиаком

На рисунке 4.7 представлены ИК-спектры сеток ОУНТ до и после обработки в среде NH_3 .

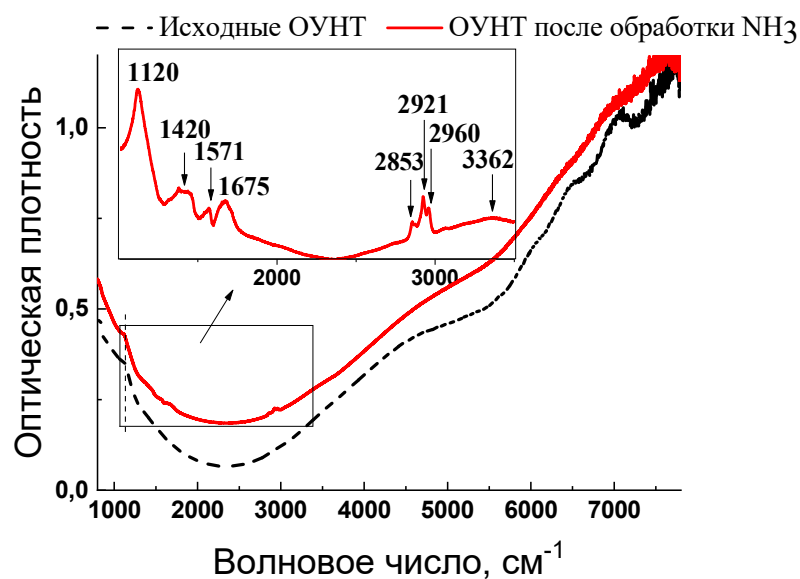


Рисунок 4.7 – ИК-спектры ОУНТ до и после обработки газообразным NH₃

Полосы в области 1571 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям связей C=C или C=N. Появление полос в области 1420 и 1675 см^{-1} также можно связать с двойной связью C=N или H-N-H [107, 108]. Характерная полоса с пиками в области 2853 , 2921 и 2960 см^{-1} соответствует колебаниям группы C-H как для обработанных ОУНТ, так и для исходных. В ИК-спектре у обработанных ОУНТ наблюдается широкая полоса, максимум которой находится при 3362 см^{-1} . Данная полоса может соответствовать как нитрогруппам, так и гидроксильной группе -OH [108]. Полосы поглощения в ИК-диапазоне от 4000 до 7500 см^{-1} , которые соответствуют электронным переходам Ван Хофа наблюдаются в ИК-спектрах как для исходных ОУНТ, так и для ОУНТ после обработки в среде NH₃.

В КР-спектре не наблюдаются сдвиги RBM-пиков ($100\text{-}300\text{ см}^{-1}$) в область более высоких частот (рисунок 4.8). Соотношение интенсивностей D- (1310 см^{-1}) и G- (1590 см^{-1}) пиков (I_D/I_G) для исходных и обработанных ОУНТ составляет соответственно $\sim 0,08$ и $\sim 0,17$, что говорит о некотором увеличении дефектности УНТ после воздействия аммиака.

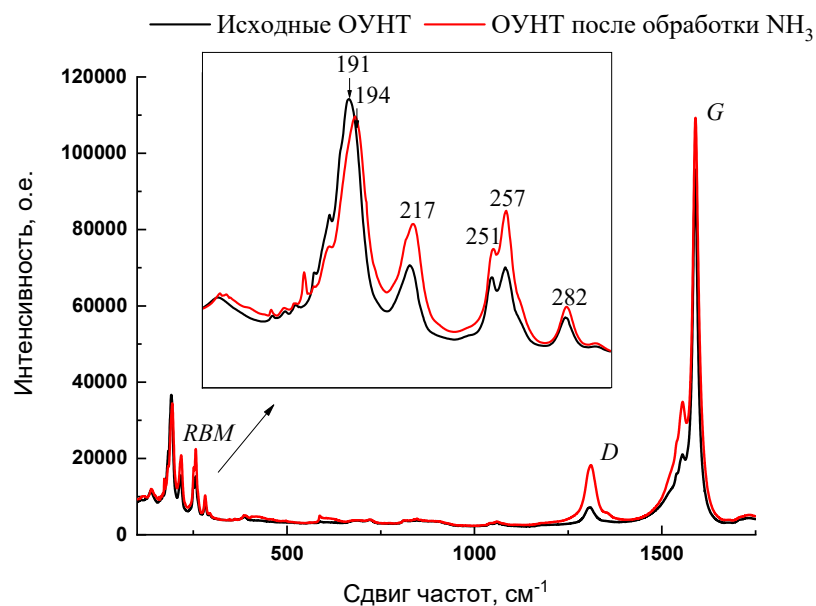


Рисунок 4.8 – КР-спектры (при $\lambda = 633$ нм) ОУНТ до и после обработки газообразным NH_3

Значения поверхностного электрического сопротивления с доверительным интервалом образца сетки ОУНТ до и после обработки газообразным аммиаком приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Поверхностное сопротивление образца сетки ОУНТ до и после обработки в среде NH_3

R_s исходное, Ом/кв.	R_s после обработки NH_3 , Ом/кв.
677 ± 8	1228 ± 4

Из таблицы 4.3 следует, что поверхностное сопротивление образца сетки ОУНТ после обработки газообразным аммиаком увеличилось в 1,8 раз. Известно, что молекула NH_3 является донором электронов. Вступая во взаимодействие с ОУНТ молекулы NH_3 способны передавать электроны нанотрубкам [109]. 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.

4.4. Характеристики сеток ОУНТ после обработки озоном

Наблюдаемую в области 1118 см^{-1} полосу в ИК-спектрах ОУНТ (рисунок 4.7) можно отнести к колебаниям связи С–С и колебаниям связи С–О. У ОУНТ, подвергшихся обработке O_3 , в ИК-спектре пик при 1200 см^{-1} предположительно относится к колебаниям связи С–О. Пики в области 1380 см^{-1} характерны для двойных связей С=С. Полоса в области 1530 см^{-1} , соответствует колебаниям связи С=О в карбоксильных группах и кетонах (вставка на рисунке 4.9) [110].

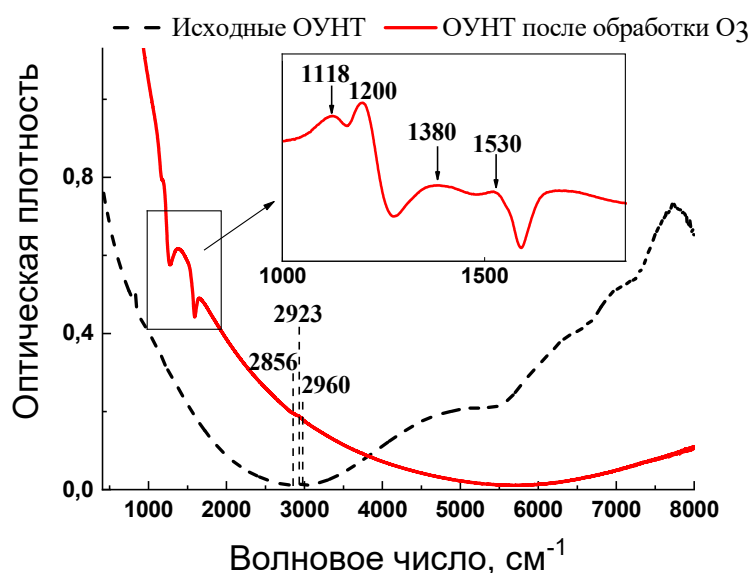


Рисунок 4.9 – ИК-спектры ОУНТ до и после обработки озоном

В ИК-спектрах исходных и обработанных O_3 ОУНТ наблюдаются полосы с тремя максимумами на 2856 , 2923 и 2960 см^{-1} , что характерно для колебаний связи С–Н. В ИК-спектре исходных нанотрубок присутствуют пики в диапазоне от 4000 до 8000 см^{-1} , которые соответствуют электронным переходам Ван Хова. После воздействия O_3 данные пики не наблюдаются.

КР-спектры ОУНТ до и после воздействия O_3 демонстрируют RBM-пики, в области $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$, D- (1304 см^{-1}) и G- (1587 см^{-1}) пики (рисунок 4.10). Отношение интенсивностей D- и G- пиков (I_D/I_G) для исходных ОУНТ составляет

$\sim 0,05$, а после обработки O_3 соотношения составляют $\sim 0,15$, что говорит об увеличении дефектности структуры ОУНТ после обработки O_3 в течение 30 минут.

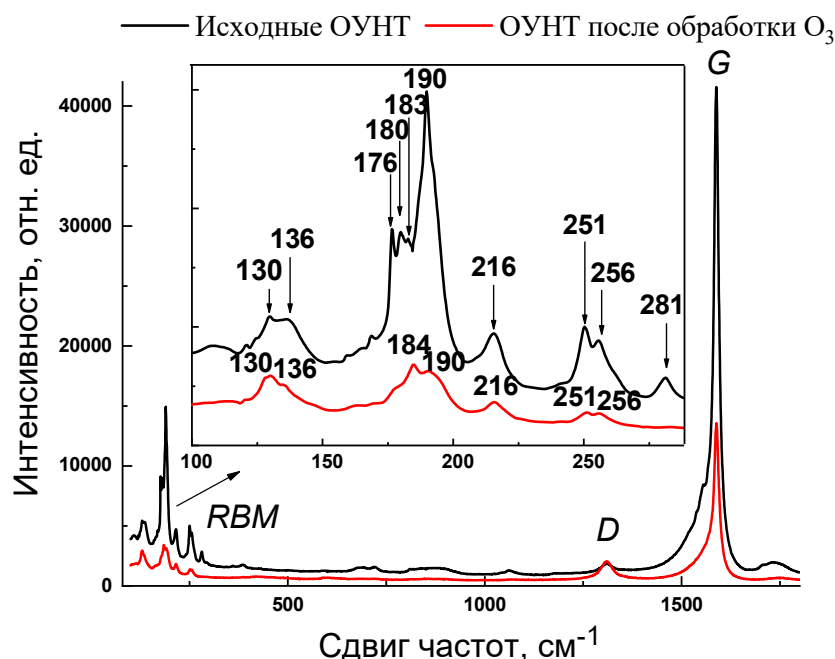


Рисунок 4.10 – КР-спектры (при $\lambda = 633$ нм) ОУНТ до и после обработки O_3

Наблюдается также уменьшение интенсивности как в области G-пигов, так и в области RBM. Видно, что после обработки озоном в КР-спектре ОУНТ в области $\sim 250-280$ cm^{-1} интенсивность наиболее низкая, а пик в области 281 cm^{-1} соответствующий ОУНТ диаметром $0,86$ нм вовсе не наблюдается. Это подтверждает тот факт, что ОУНТ небольшого диаметра более реакционноспособны и быстрее подвергаются воздействию озона [111, 112].

На рисунке 4.11 представлены RBM-полосы (область $100-300$ cm^{-1}) КР-спектров ОУНТ для сеток с пропусканием 25% и 40% (при 550 нм) соответственно до и после воздействия озоном с различным временем воздействия. По мере возрастания времени воздействия некоторые пики RBM-полосы приобретают сложную структуру и разделяются на несколько пиков. Общая интенсивность RBM-пигов снижается для сеток с различным пропусканием, а также уменьшается их количество, т.е. происходит разрушение

части ОУНТ в результате травления. Так, после 180 минут воздействия O_3 в образце с пропусканием 25% присутствуют УНТ с диаметрами $\sim 1,3$, $1,1$ и $0,97$ - $0,95$ нм, а пики в области 282 - 295 cm^{-1} не наблюдаются вовсе, которые соответствуют УНТ $\sim 0,8$ нм (рисунок 4.11 (а)). Аналогично и для сетки ОУНТ с пропусканием 40% не наблюдаются пики в RBM-полосе соответствующие УНТ с диаметром $0,86$ нм после 90 минут воздействия O_3 (рисунок 4.11(б)).

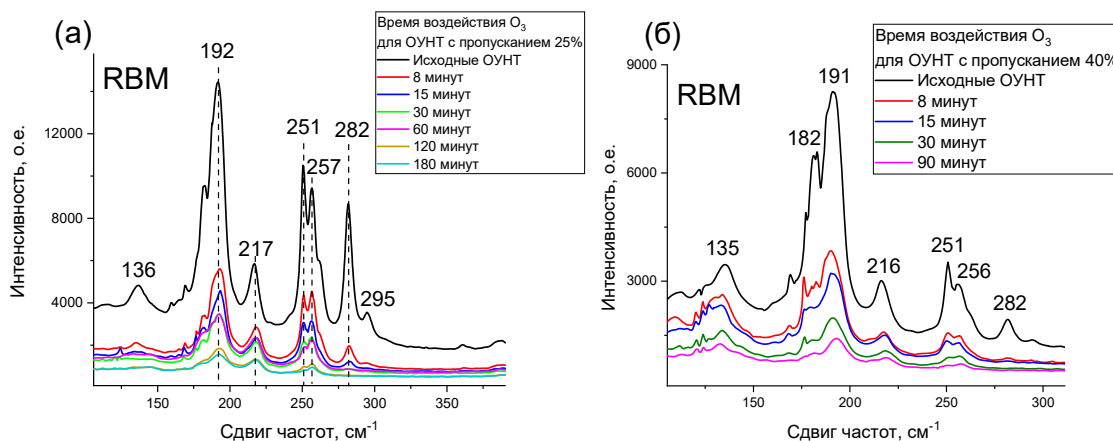


Рисунок 4.11 –КР-спектры (при $\lambda = 633$ нм) в области RBM-полосы с различным временем обработки O_3 : (а) для сетки ОУНТ с пропусканием 25%; (б) для сетки ОУНТ с пропусканием 40%

Рисунок 4.12 демонстрирует изменение отношения интенсивностей D- и G-пигов (I_D/I_G) в КР-спектрах образцов сеток ОУНТ с пропусканием 40 и 25 % с увеличением времени обработки в среде O_3 . Видно, что значение I_D/I_G возрастает по нелинейному закону. Для более плотного образца с пропусканием 25% I_D/I_G возрастает сильнее и после 30 мин обработки достигает величины $\sim 0,2$, тогда как для образца с пропусканием 40 % $I_D/I_G = \sim 0,15$. При увеличении времени воздействия O_3 соотношение интенсивностей продолжает возрастать, так у сетки ОУНТ с пропусканием 25% после 180 минут воздействия $I_D/I_G \sim 0,38$.

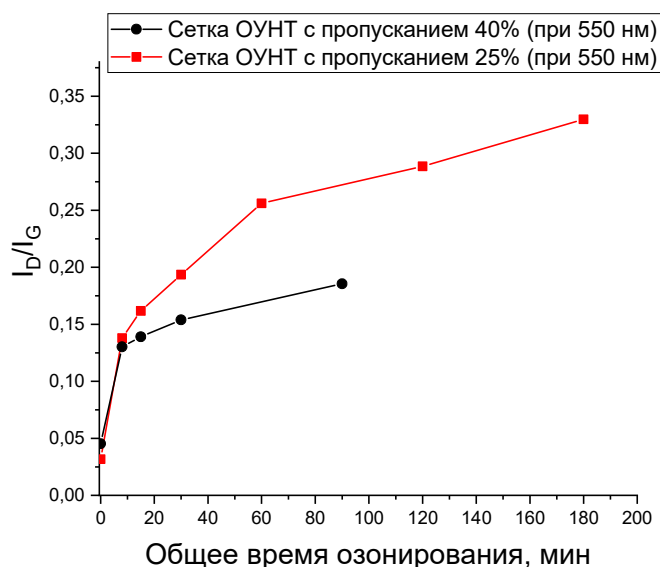


Рисунок 4.12 – Отношение интенсивностей I_D/I_G из спектров КРС у образцов с различным пропусканием в зависимости от времени воздействия O_3

На рисунке 4.13 представлены результаты мониторинга поверхностного сопротивления при обработке озоном. Видно, что после 8 мин воздействия поверхностное сопротивление снизилось в 3,3 раза (с 356 ± 2 до 108 ± 2 Ом/кв.), а спустя 30 мин увеличилось до 130 ± 3 Ом/кв. В целом, уменьшение R_s составляет ~ 3 для данного интервала обработки. Следовательно, оптимальное время воздействия O_3 для улучшения электропроводности сеток ОУНТ за счет р-допирования находится в пределах 10–30 мин. при выбранных условиях обработки. Спустя 24 ч. наблюдается рост сопротивления на 14 % вследствие десорбции молекул озона с поверхности сетки ОУНТ, что приводит к истощению свободных носителей заряда. Воздействие озона в высоких концентрациях или увеличение времени экспозиции может повреждать π -сопряженную структуру и увеличить общее сопротивление ОУНТ. Дальнейшее озонирование приводит к увеличению R_s со значения 148 ± 8 Ом/кв. до $193,5 \pm 3$ Ом/кв. А спустя 7 дней R_s увеличивается до 288 ± 5 Ом/кв.

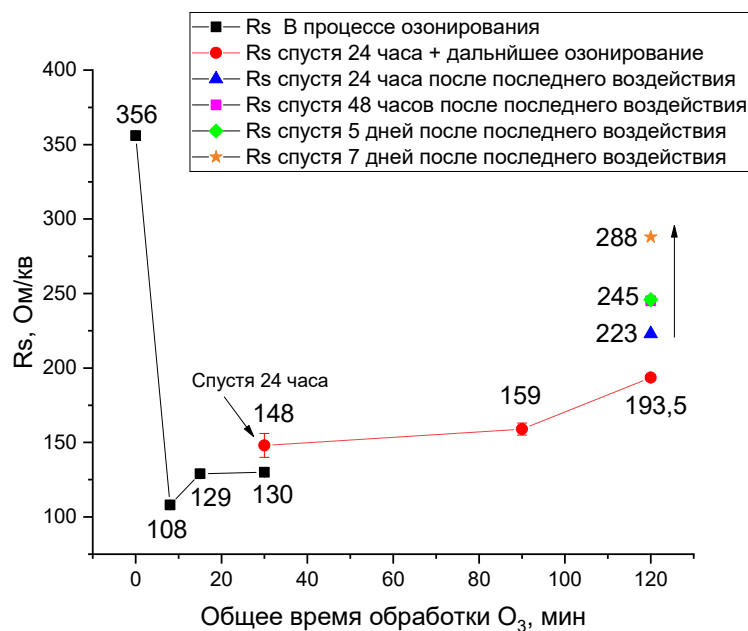


Рисунок 4.13 – Мониторинг поверхностного сопротивления при обработке озонем

Для оценки воздействия озона на УНТ получены ПЭМ-изображения на фиксированном участке ПЭМ-сетки с образцом УНТ до и после озонирования (рисунок 4.14). ПЭМ-сетка с осажденными ОУНТ подвергалась воздействию O_3 при комнатной температуре в течение 3-х мин. Несмотря на то, что получаемые нами сетки УНТ состоят преимущественно из ОУНТ, в образцах присутствует некоторая доля малослойных и многослойных УНТ. Известно, что МУНТ являются менее стабильными в сравнении с ОУНТ, а значит больше подвержены разрушению при воздействии реагентов. Из рисунка 4.9 (а,б) видно исходную МУНТ и МУНТ с разрушенной углеродной оболочкой вместе с каталитической частицей после воздействия O_3 .

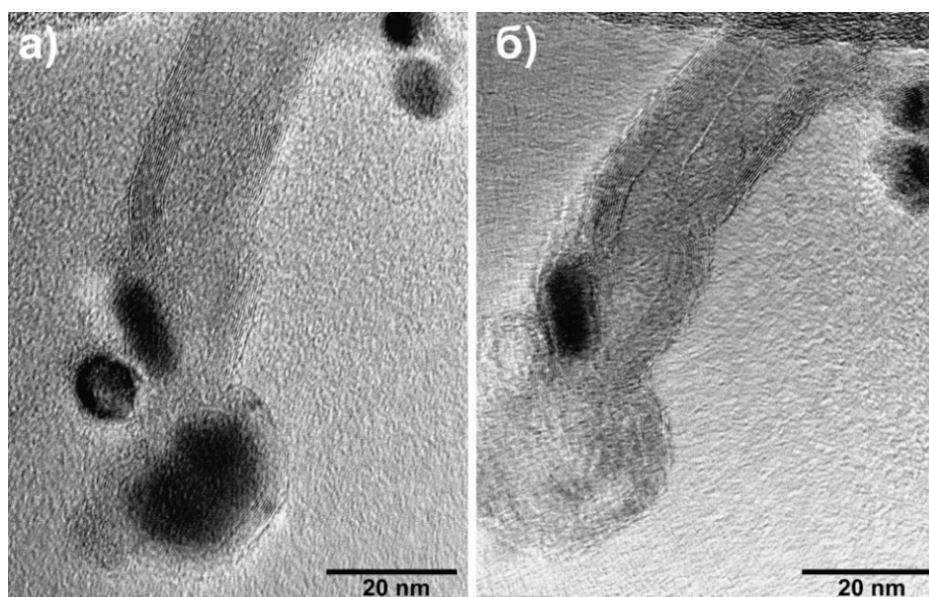


Рисунок 4.14 – ПЭМ-микрофотография МУНТ на фиксированном участке:
(а) до обработки O₃, (б) после обработки O₃

4.5. Характеристики получаемого композитного материала на основе функционализированных сеток ОУНТ и MnO₂

Как указывалось выше (гл. 1, п. 1.5), декорирование поверхности УНТ наночастицами оксидов металлов является одним из эффективных способов модификации УНТ для получения гибридных наноструктур для электродов суперконденсаторов с более высокими емкостными характеристиками [88].

На рисунке 4.15 представлены ИК-спектры образцов после различных стадий окисления в сравнении с чистым образцом. В спектре необработанного образца наблюдаются характерные полосы поглощения в области от 4000 до 8000 см⁻¹ (рисунок 4.15 (а), черная кривая)), которые соответствуют переходам Ван-Хова. После процедуры озонирования данные полосы не наблюдаются. Для идентификации функциональных групп и выявления других особенностей была произведена процедура коррекции базовой линии ИК-спектров (рисунок 4.15 (б)).

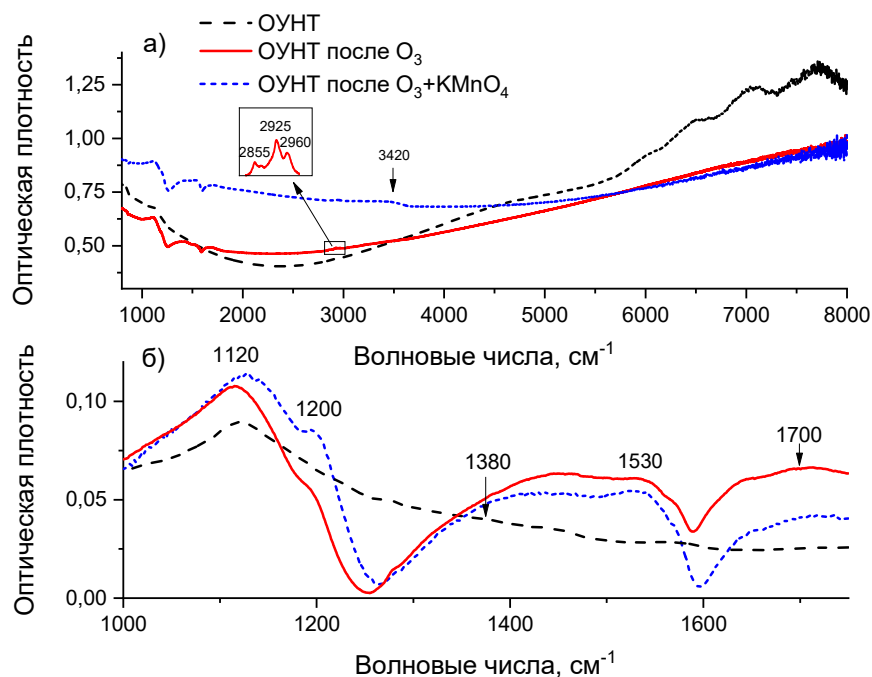


Рисунок 4.15 – ИК-спектры образца сетки ОУНТ в исходном состоянии и после обработки озоном и раствором перманганата калия: (а) исходные спектры в диапазоне от 800 – 8000 см⁻¹; (б) спектры после коррекции базовой линии в диапазоне 1000 – 2000 см⁻¹

Из рисунка 4.15 (б) видно, что после обработки озоном и раствором перманганата калия происходит возрастание интенсивности пика в области ~1120 см⁻¹. Этот пик соответствует скелетным колебаниям связи С–С и колебаниям связи С–О в спиртах, фенольных соединениях и эфирах [110]. Также на спектрах после обработки наблюдаются пики в области 1530 и 1700 см⁻¹, что характерны для колебаний связей С=О в кетонах и карбоксильных группах [78]. В области 1380 см⁻¹, характерных для двойных связей С=С, интенсивность пиков убывает по мере обработки образца 0,1 М раствором KMnO₄.

Три характерных пика при 2855, 2925 и 2960 см⁻¹, которые видны на каждом из представленных ИК-спектров, соответствуют колебаниям связи С–Н. После завершающей обработки в растворе KMnO₄ в спектре ОУНТ появляется широкий пик в области ~3400 см⁻¹, характерный для группы –ОН. Появление этого пика можно связать с наличием молекул воды на поверхности ОУНТ, так как образец

после обработки промывался в дистиллированной воде. Кислородсодержащие группы, привитые к поверхности УНТ в результате обработки в среде O_3 , могут являться центрами зародышеобразования наночастиц, что и приводит к образованию наночастиц MnO_2 на поверхности УНТ после обработки в подкисленном растворе $KMnO_4$. Это также было подтверждено в работе [113], где использовались обработанные в азотной кислоте МУНТ для получения композитных материалов МУНТ/ MnO_2 и МУНТ/ Mn_3O_4 .

О наличии MnO_2 на поверхности УНТ свидетельствуют результаты исследования методами КРС и ПЭМ. На рисунке 4.16 представлен КР-спектр окисленных УНТ, который содержит ряд пиков в диапазоне $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний связи $Mn=O$ в MnO_2 [114]. Пики в области 130 , 191 и 220 см^{-1} указывают на присутствие ОУНТ. Высокое значение соотношения $I_D/I_G \sim 0,6$ для обработанных ОУНТ указывает на значительную степень дефектности поверхности после обработки раствором $KMnO_4$.

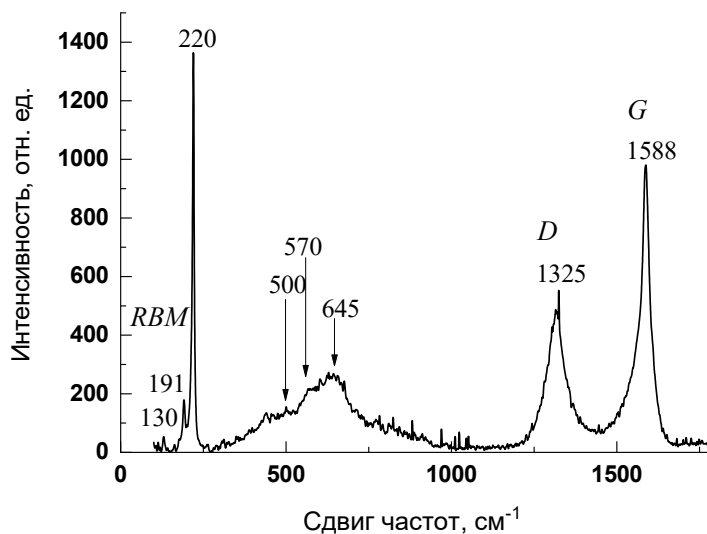


Рисунок 4.16 – КР-спектр (при $\lambda = 633\text{ нм}$) образца сетки ОУНТ после обработки озоном и раствором $KMnO_4$

На рисунке 4.17 (а-в) представлены ПЭМ-микрофотографии УНТ после последовательной обработки озоном и раствором перманганата калия. Как видно из рисунка 4.17 (б), образуемые при данных условиях обработки

наночастицы MnO_2 обладают близкой к сферической формой; частицы достаточно равномерно расположены на поверхности нанотрубок и имеют сопоставимый с ними диаметр.

На рисунке 4.17 (в) наблюдается ДУНТ диаметром 6 нм, покрытая наночастицами MnO_2 , диаметр которых (~5–10 нм) сравним с диаметром нанотрубки.

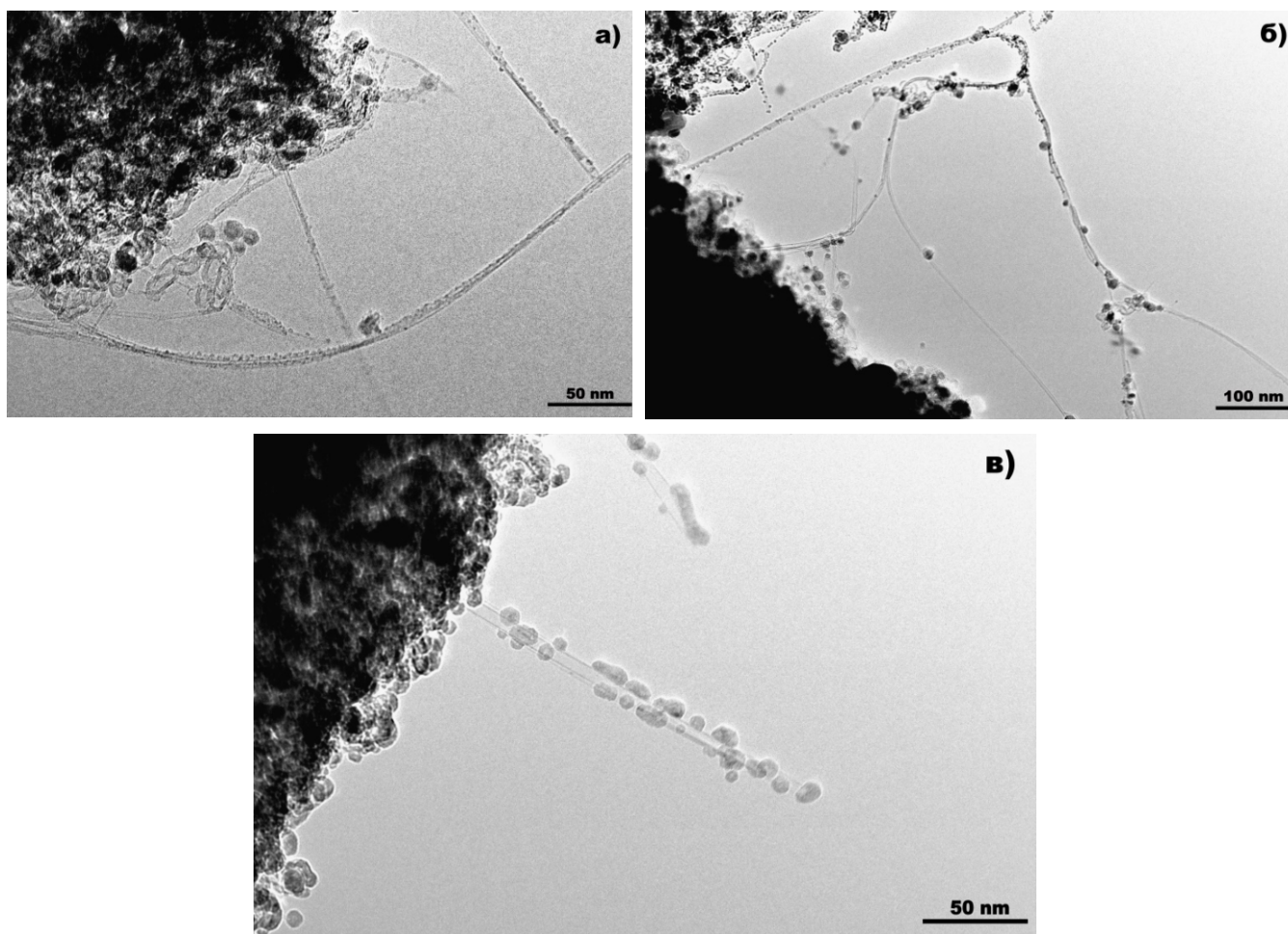


Рисунок 4.17 – ПЭМ-микрофотографии УНТ после последовательной обработки озоном и подкисленным 0,1 М раствором KMnO_4 : (а, б) УНТ с наночастицами MnO_2 при различном увеличении; (в) ДУНТ с наночастицами MnO_2

Для сравнения с вышеописанными результатами, на рисунке 4.18 представлены ПЭМ-изображения УНТ после обработки подкисленным 0,1 М раствором KMnO_4 без предварительного озонирования. Видно, что в данном

случае, образующиеся на сетке УНТ наночастицы MnO_2 имеют форму чешуек, связанных друг с другом. Подобные структуры ранее наблюдались в работе [115].

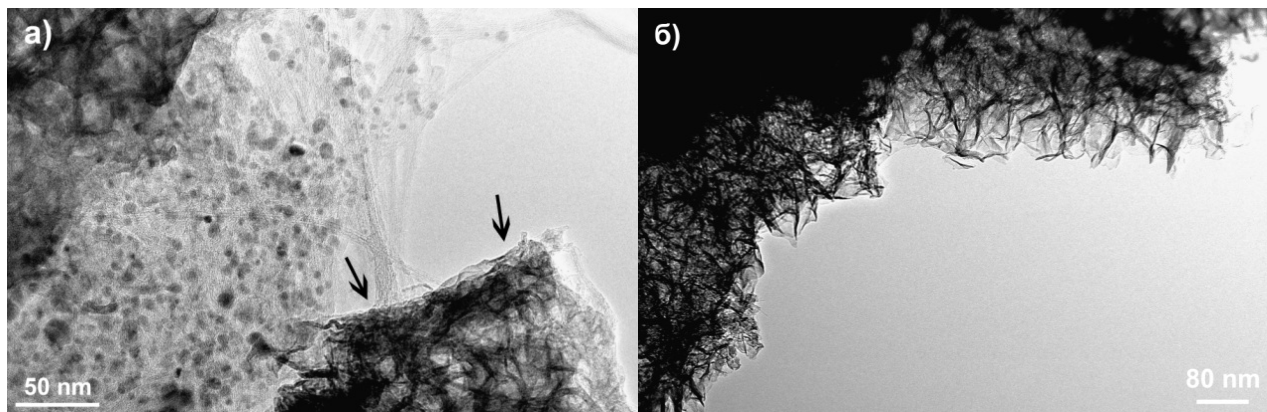


Рисунок 4.18 – ПЭМ-микрофотографии УНТ после обработки подкисленным 0,1 М раствором KMnO_4 без предварительной обработки озоном:
(а) УНТ с чешуйками MnO_2 ; (б) чешуйки MnO_2

4.6. Характеристики сеток ОУНТ после обработки нитрующей смесью

Обработка УНТ с помощью смеси азотной и серной кислот (1:3) является наиболее часто встречающимся методом функционализации нанотрубок в литературе. Однако применительно к тонким сеткам ОУНТ данный метод оказался малоподходящим, вследствие трудности сохранения механической целостности образца сетки ОУНТ как в процессе обработки, так и после процедуры нейтрализации реагента с поверхности нанотрубок. На рисунке 4.19 представлен КР-спектр сетки ОУНТ после обработки нитрующей смесью.

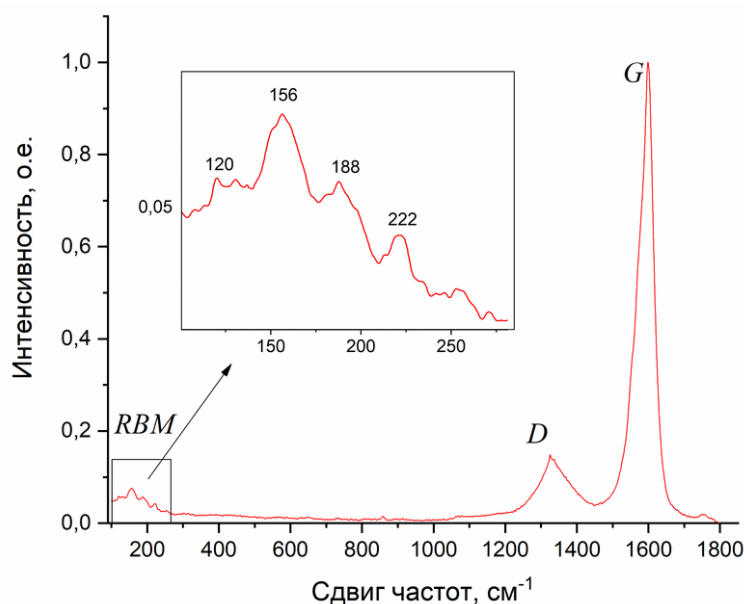


Рисунок 4.19 – КР-спектр (при $\lambda = 633$ нм) ОУНТ после обработки в нитрующей смеси

В КР-спектрах ОУНТ наблюдаются три характерные области, такие как RBM-полоса в области $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$, D- и G-полосы в области 1329 см^{-1} и 1597 см^{-1} соответственно. Из спектра видно, что в диапазоне частот RBM-полосы имеются слабо выраженные пики при $120, 156, 188$ и 222 см^{-1} , что свидетельствует о наличии ОУНТ с диаметрами $\sim 2\text{ нм}, 1,6\text{ нм}, 1,3\text{ нм}$ и $1,1\text{ нм}$ соответственно, согласно формуле (2.1). Отношение интенсивностей D- и G- пиков (I_D/I_G) в КР-спектрах используется для оценки различного рода дефектов УНТ. В данном случае для обработанных нитрующей смесью УНТ соотношение I_D/I_G составило $\sim 0,14$, что заметно превышает характерное значение для необработанных ОУНТ $I_D/I_G < 0,03$ [7]. Более чем четырехкратное возрастание I_D/I_G указывает на увеличение степени дефектности структуры ОУНТ вследствие присоединения кислородсодержащих групп. Как правило, обработка УНТ в нитрующей смеси осуществляется в течение нескольких часов, однако в нашем эксперименте уже после 1 ч обработки механическая целостность образца сетки ОУНТ была нарушена. Несмотря на то, что данная методика функционализации достаточно эффективна, к поверхности УНТ активно присоединяются кислородсодержащие

группы [116], ее применение к тонким сеткам ОУНТ затруднительно, так как исключается возможность дальнейшего использования функционализированной сетки в качестве готового электрода. Кроме того, данная методика накладывает специальные требования к подложке, которая должна быть устойчива к реагентам и при этом иметь хорошее сцепление с сеткой ОУНТ.

4.7. Влияние обработки HAuCl_4 на оптические и электрические свойства сеток ОУНТ

На рисунках 4.20 (а) и (б) представлены ИК-спектры сеток ОУНТ, полученные из СО и ферроцена, с длинами пучков УНТ $\sim 20\text{-}40$ мкм до и после обработки этанолом или ацетоном, водно-спиртовым/водно-ацетоновым 10мМ раствором HAuCl_4 .

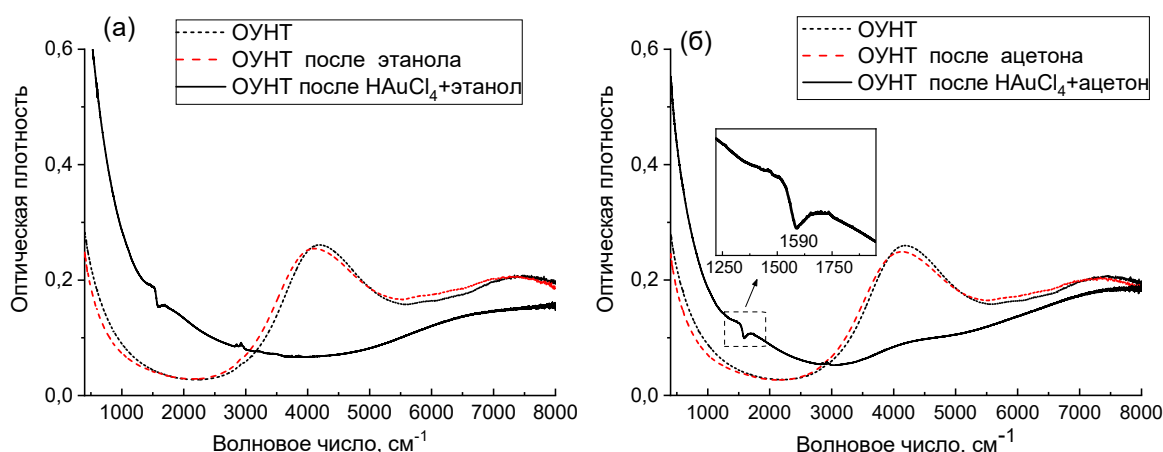


Рисунок 4.20 – ИК-спектры сеток ОУНТ до и после обработки: (а) до и после обработки этанолом и 10мМ водно-этанольным раствором HAuCl_4 ; (б) до и после обработки ацетоном и 10мМ водно-ацетоновым раствором HAuCl_4

Обработка сеток ОУНТ раствором HAuCl_4 в этаноле или ацетоне приводит к значительному снижению интенсивности пиков ИК-поглощения в диапазоне 4000–8000 cm^{-1} , что четко указывает на функционализацию ОУНТ. Этот эффект можно объяснить переносом заряда между ОУНТ и анионами $[\text{AuCl}_4]^-$, которые

сорбируются на поверхности нанотрубок, что также влияет на увеличение межтрубной проводимости [91, 117]. Результирующий уровень допирования p -типа будет зависеть от концентрации $[\text{AuCl}_4]^-$, так как количество дырок, созданных в ОУНТ, определяется количеством адсорбированных анионов. Электроны переносятся с ОУНТ, понижая уровень Ферми и, следовательно, обеспечивается дырочная проводимость в трубках. Барьер Шоттки между контактами полупроводниковых и металлических случайно ориентированных ОУНТ исчезает и общая проводимость увеличивается. Сопротивление сетки ОУНТ становится независимым от барьера Шоттки и определяется, в основном, концентрацией носителей заряда в ОУНТ. Согласно приведенным в литературе данным квантово-химического моделирования допированных ОУНТ, при изменении плотности допирующей примеси $[\text{AuCl}_4]^-$ от 5 до 9 анионов на 1 нм длины нанотрубки уровень Ферми смещается вниз на 0,76–0,94 эВ [91]. Эти результаты объясняют понижение пиков связанных с переходами Ван Хофа [118] и значительное улучшение проводимости для обработанных сеток и волокон ОУНТ.

В ИК-спектрах обработанных ОУНТ имеется интересная особенность между 1350 и 1800 см^{-1} в виде инвертированной полосы (вставка на рисунке 4.20 (б)), которая отсутствует в ИК-спектре чистых ОУНТ. Также наблюдается увеличение поглощения ИК-излучения в низкочастотной области, в то время как наблюдается уменьшение поглощения в высокочастотной области. Очевидно, инвертированная полоса с минимумом на $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ соответствует G-моду в КР-спектрах ОУНТ. Наличие данной полосы у нанотрубок в ИК-спектре запрещено правилом альтернативного запрета. Можно предположить, что несмотря на сохранение структуры ОУНТ после p -допирования происходит слабое изменение характера колебаний атомов углерода, что и может привести к появлению некоторого дополнительного поглощения в ИК-спектре на характеристических частотах около 1590 см^{-1} за счет смягчения правил отбора для колебаний в допированных нанотрубках.

На рисунке 4.21 (а) и (б) представлены КР-спектры, полученные на длине волны 633 нм, для чистых сеток ОУНТ, для сеток обработанных этанолом/ацетоном и для сеток обработанных водно-этанольным/водно-ацетоновым 10мМ раствором HAuCl_4 .

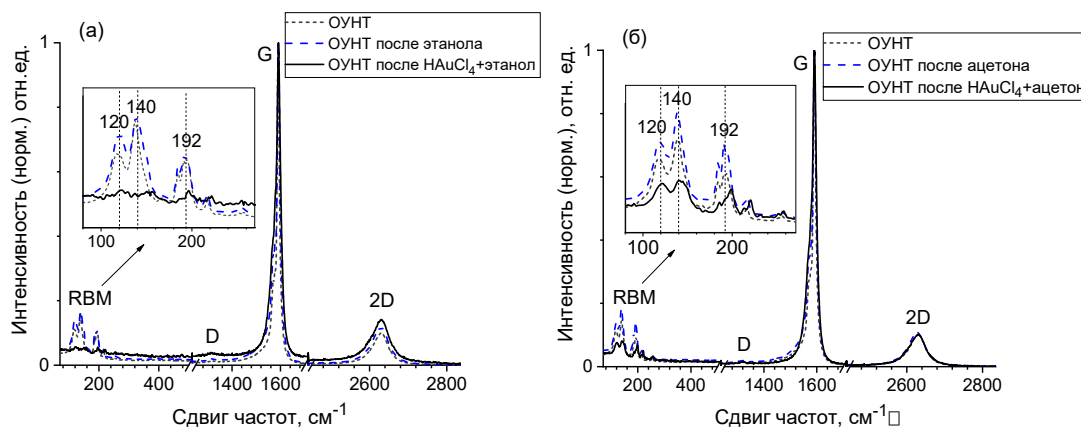


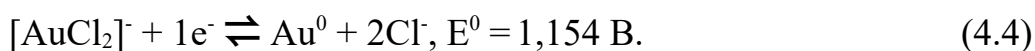
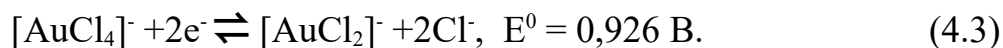
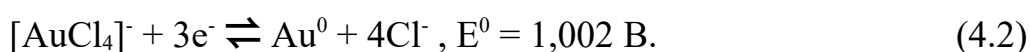
Рисунок 4.21 – КР-спектры (при $\lambda = 633$ нм) сеток ОУНТ

- (а) до и после обработки этанолом и 10мМ водно-этанольным раствором HAuCl_4 ;
 (б) до и после обработки ацетоном и 10мМ водно-ацетоновым раствором HAuCl_4

На представленных КР-спектрах видны характерные полосы для ОУНТ, такие как RBM в области $100\text{--}260\text{ см}^{-1}$, тангенциальные G- ($1590\text{--}1591\text{ см}^{-1}$) и D- ($\sim 1320\text{ см}^{-1}$) полосы и полоса 2D ($\sim 2630\text{ см}^{-1}$). Два наиболее интенсивных пика RBM-полосы ($\sim 120\text{ см}^{-1}$ и 140 см^{-1}) соответствуют нанотрубкам с диаметрами 2 и 1,8 нм, что коррелирует с данными ПЭМ (рисунок 2.5). Также у RBM- и G-пигов имеется сдвиг на $\sim 2\text{ см}^{-1}$ в область более высоких частот. В обоих случаях наблюдается снижение интенсивности RBM-пигов. Наблюдается также заметное уширение G-полосы в спектрах допированных ОУНТ. Это можно объяснить изменением плотности фононных мод в результате электрон-фононного взаимодействия с участием носителей заряда, плотность которых изменяется в результате 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 HAuCl_4 . Это означает, что свойства симметрии УНТ сохраняются после допирования, следовательно, модификация G-полосы связана с возрастающим ангармонизмом атомных колебаний как результат изменения константы электрон-фононного взаимодействия.

При взаимодействии раствора HAuCl_4 с ОУНТ происходит несколько процессов переноса заряда, включающих следующие полуреакции со стандартными электродными потенциалами [93, 14]:



Вместе с комплексами хлорида золота (III) и металлического золота на поверхности ОУНТ также присутствуют хлоридные комплексы золота (I). Данные комплексы обладают большей способностью акцепторов электронов, т.е, является более сильным *p*-легирующим агентом, однако согласно проведенным исследованиям в работе [93] их концентрация относительно невелика, чтобы считать их вклад значительным в общую проводимость сеток ОУНТ.

На рисунке 4.22 представлено ПЭМ-изображение сетки ОУНТ после обработки водно-этанольным 10мМ раствором HAuCl_4 . Из рисунка 4.22 видно, что на ОУНТ присутствуют наночастицы Au с размерами в интервале $\sim 7\text{-}22$ нм. Встречаются как единичные наночастицы Au, имеющие близкую к сферической форму, так и крупные агрегаты наночастиц Au. Также наблюдаются золотые наночастицы тетраэдрической формы. Восстановление наночастиц Au на ОУНТ является результатом прямой окислительно-восстановительной реакции, которая позволяет наночастицам золота самопроизвольно осаждаться на поверхности нанотрубок [119].

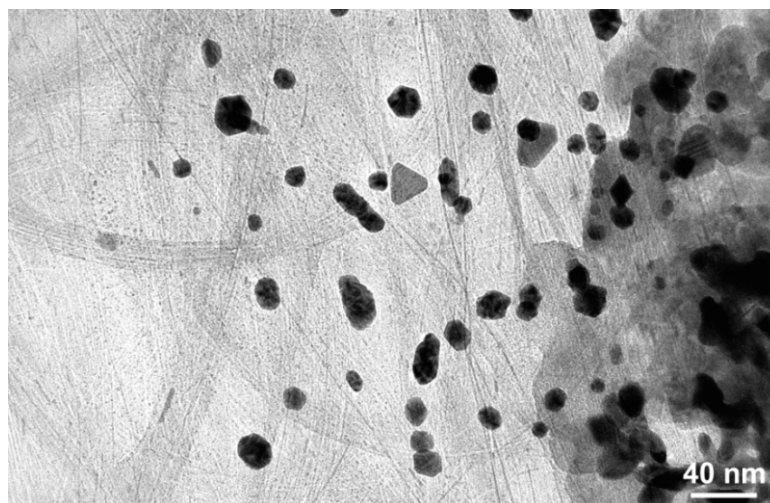


Рисунок 4.22 – ПЭМ-микрофотография ОУНТ после обработки водно-этанольным 10мМ раствором HAuCl_4

Далее рассмотрим влияние обработки раствором HAuCl_4 на сетки ОУНТ с добавками антрацита. Представленный КР-спектр сетки ОУНТ без добавок антрацита (рисунок 4.23) содержит ряд характерных областей для ОУНТ: RBM- области ($150\text{-}300\text{ см}^{-1}$), тангенциальные D- (1308 см^{-1}) и G- (1591 см^{-1}) полосы. Для сетки ОУНТ после обработки раствором HAuCl_4 : RBM- полоса в области $150\text{-}300\text{ см}^{-1}$, D- и G-полосы в области 1308 см^{-1} и 1592 см^{-1} соответственно. На вставке рисунка 4.23 показана RBM-область КР-спектра в исходном состоянии и после обработки раствором HAuCl_4 . Пики в области $190\text{-}220$ и $250\text{-}290\text{ см}^{-1}$ отвечают возбуждению металлических и полупроводниковых ОУНТ соответственно [7]. Для исходных ОУНТ отношение интенсивностей D- и G-пигов (I_D/I_G) составляет $\sim 0,10$ и $0,13$ для допированных ОУНТ соответственно.

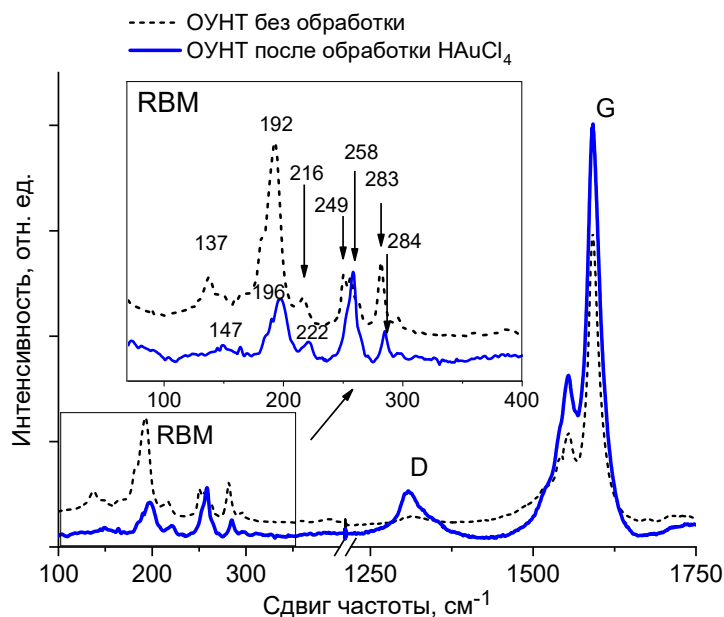


Рисунок 4.23 – КР-спектры (при $\lambda = 633$ нм) ОУНТ до и после обработки HAuCl_4

На рисунке 4.24 представлены КР-спектры сетки ОУНТ с добавкой антрацита 50000 ppm. КР-спектры образца содержат аналогичные характерные области, такие как RBM-полосы в области $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$, D- и G-полосы в области 1311 см^{-1} и 1590 см^{-1} соответственно. У обработанных раствором HAuCl_4 сеток ОУНТ с добавкой антрацита в области G-пика (1594 см^{-1}) наблюдается сдвиг в область более высоких частот, относительно сеток ОУНТ без обработки, что свидетельствует о *p*-допировании, как и в первом случае [120]. Соотношение интенсивностей D- и G-полос $I_D/I_G \sim 0,08$ и $0,1$ для исходных и допированных ОУНТ с добавкой антрацита соответственно.

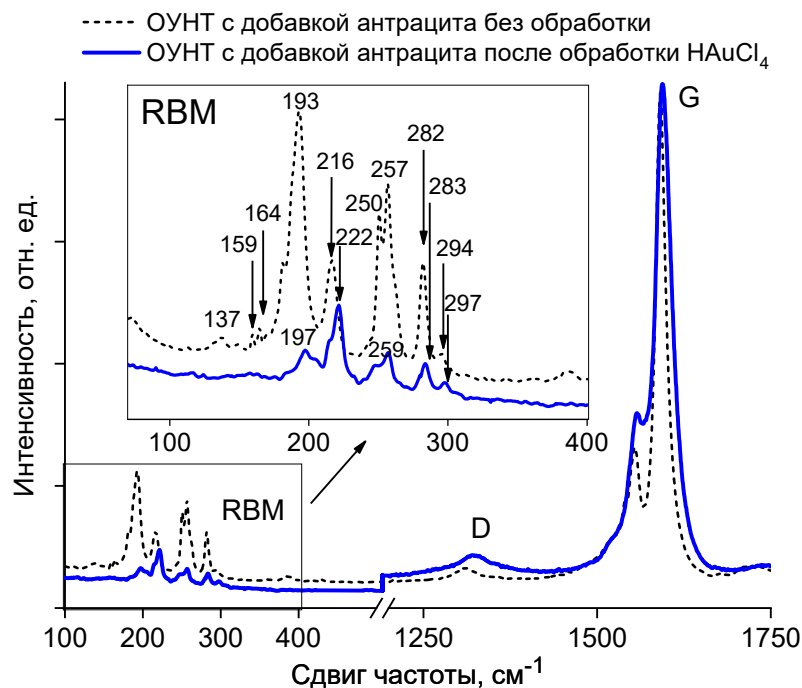


Рисунок 4.24 – КР-спектры ОУНТ (при $\lambda = 633$ нм) с добавкой антрацита (50000 ppm) до и после обработки раствором HAuCl_4

Добавление антрацита в процессе синтеза сеток ОУНТ привело к повышению электрического сопротивления (таблица 4.4). Обработка раствором HAuCl_4 приводит к значительному уменьшению значения электрического сопротивления. Для устранения влияния толщины исследуемых сеток ОУНТ в таблице приведено относительное изменение сопротивления образцов сеток ОУНТ. Как видно из приведенных данных, возрастание сопротивления сеток ОУНТ с увеличением доли антрацита компенсируется его уменьшением после обработки HAuCl_4 и значения R составляют $\sim 20\text{--}30$ Ом для всех сеток с добавками антрацита.

Таблица 4.4 – Электрическое сопротивление сеток ОУНТ с добавками антрацита до и после обработки водно-спиртовым раствором HAuCl_4

Доля антрацита, ppm	R исходное, Ом	R после обработки HAuCl_4 , Ом	R исходное /R после обработки HAuCl_4
0	108	30	3,6
800	172	26	6,6
12800	104	17	6,1
50000	267	30	8,9

Полученные результаты указывают на возможность применения в качестве проводящих гибких электродов сеток ОУНТ, обработанных в растворе HAuCl_4 .

Краткие выводы к главе 4

В главе 4 представлены результаты исследований методами ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии КРС, ПЭМ функционализированных сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом. Методами ИК-Фурье и КРС-спектроскопии установлено, что обработка сеток ОУНТ в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 и растворе HAuCl_4 приводит к эффективному *p*-допированию.

Исследования четырехзондовым методом поверхностного сопротивления сеток ОУНТ показывают, что после обработки в средах Cl_2 и NO_2 поверхностное электрическое сопротивление образцов уменьшается соответственно в 9,7 и 7,3 раз, приобретая значение около 50 Ом/кв. При обработке сеток в среде O_3 их поверхностное сопротивление уменьшается в 3 раза. Также было установлено оптимальное время обработки озоном, которое составляло от 8 до 30 мин. Последующее увеличение времени обработки приводит к росту сопротивления сеток ОУНТ. В образцах получаемых нами сеток ОУНТ присутствует и некоторая доля МУНТ. Обработка озоном может разрушать углеродную оболочку МУНТ вместе с каталитической частицей, так как МУНТ обладают более высокой

концентрацией дефектов в сравнении с ОУНТ и поэтому менее стабильны. При обработке сеток ОУНТ в среде NH_3 наблюдается увеличение поверхностного сопротивления в 1,8 раз.

Последовательная обработка в среде O_3 и подкисленным 0,1 М раствором KMnO_4 при 70 °С приводит как к функционализации УНТ кислородсодержащими группами, так и к декорированию УНТ наночастицами MnO_2 . Данные КР-спектроскопии и ПЭМ показали присутствие MnO_2 на поверхности УНТ. Диаметр наночастиц MnO_2 составляет ~5–10 нм.

Исследование методом спектроскопии КРС показало увеличение интенсивностей D- и G-пигов после обработки УНТ в нитрующей смеси, что говорит об увеличении дефектов, и как следствие, возможной прививки функциональных групп к поверхности УНТ. Однако применительно к сеткам ОУНТ данный метод оказался малоподходящим вследствие невозможности сохранения механической целостности образца как во время функционализации, так и после нейтрализации реагента с поверхности сетки ОУНТ.

Методом ПЭМ установлено, что после обработки сеток ОУНТ раствором HAuCl_4 происходит образование наночастиц Au с размерами ~7–22 нм.

Исследования двухконтактным методом электрического сопротивления сеток ОУНТ с добавками антрацита показали, что после обработки раствором HAuCl_4 сопротивление различных образцов снижается до близких значений ~20–30 Ом. Конечная величина сопротивления не показывает явной зависимости от доли антрацита.

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ВОЛОКОН, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ СЕТОК ОУНТ МЕТОДОМ «МОКРОГО ВЫТЯГИВАНИЯ»

5.1. Электрические свойства волокон, сформированных из сеток ОУНТ

Толщина сетки h (в нм) оценивалась с использованием выражения

$$h = -239 \cdot \log_{10}(T), \quad (5.1)$$

где T – коэффициент пропускания света, измеренный на $\lambda = 550$ нм [121]. Отсюда следует, что толщина сетки с пропусканием 60% составляет ~50 нм.

Электропроводность волокна при комнатной температуре определялась как

$$\sigma_e = \frac{L}{R \cdot S}, \quad (5.2)$$

где L , R , S – длина, сопротивление, площадь поперечного сечения волокна соответственно. Площадь поперечного сечения полученных волокон оценивали по формуле

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, \quad (5.3)$$

где d – эффективный диаметр волокна, рассчитанный согласно формуле (3.4).

Плотность волокна определялась как

$$\rho = \frac{m}{S \cdot L}, \quad (5.4)$$

где m , S , L – масса, площадь поперечного сечения, длина волокна соответственно. Масса m , приходящаяся на исследуемую часть волокна $L = 1$ см составляла ~2 мкг. Степень упаковки УНТ в волокне f определяли как отношение плотности ρ для данного образца к максимально возможной плотности волокна $\rho_{\max}$:

$$f = \frac{0,83 \cdot \rho}{\rho_{\max}}. \quad (5.5)$$

Здесь $\rho_{\max}$ рассматривали как плотность максимально упакованных ОУНТ за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия нанотрубок друг с другом, а коэффициент

0,83 вводится для исключения вклада частиц железа (17 масс. %) в продуктах синтеза. Ранее было установлено, что ОУНТ в пучках не испытывают радиальные деформации, если их диаметр меньше 2,5 нм [122]. По полученным нами данным ПЭМ (рисунок 2.5), средний диаметр нанотрубок составляет около 2 нм, следовательно, они сохраняют круглое поперечное сечение в пучке. Тогда, предполагая совершенную шестиугольную упаковку ОУНТ одного диаметра (рисунок 5.1), площадь поперечного сечения на трубку в пучке, S_{tube} , может быть выражена следующим образом:

$$S_{tube} = \frac{\sqrt{3}(d+\delta)^2}{2}, \quad (5.6)$$

где δ – расстояние между стенками соседних нанотрубок, которое равно расстоянию между слоями графита. Пунктирными линиями на рисунке 5.1 выделены области на одну ОУНТ и часть графитового слоя с тем же числом атомов углерода, что и в ОУНТ. Шестиугольники приведены как вспомогательные геометрические фигуры для отображения гексагональной упаковки ОУНТ в пучке.

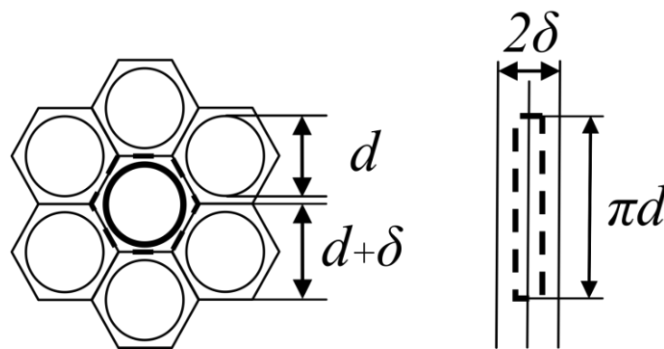


Рисунок 5.1 – Схема поперечных сечений пучка ОУНТ (слева) и графита (справа).

Площадь поперечного сечения в графите, S_g , определяется как такое же количество атомов углерода, что и в ОУНТ, на площадь прямоугольника, длина которого равна длине окружности нанотрубки πd и шириной, равной расстоянию между слоями графита δ , т. е.

$$S_g = \pi d \delta \quad (5.7)$$

Следовательно, для отношения максимальной плотности пучка ОУНТ $\rho_{\max}$ к плотности графита ρ_g получаем выражение:

$$\frac{\rho_{\max}}{\rho_g} = \frac{S_g}{S_{tube}} = \frac{2\pi d \delta}{\sqrt{3}(d+\delta)^2} \approx 3,628 \cdot \frac{d\delta}{(d+\delta)^2} \quad (5.8)$$

Следует отметить, что выражение (5.8) для плотности пучка нанотрубок аналогично принятому для ОУНТ в работе [36], но с коэффициентом 4. Эта разница появилась из расчетов площади одной трубки как площади круга, вписанного в шестиугольник, по сравнению с площадью всего шестиугольника, как в случае шестиугольной упаковки. Таким образом, в выражении (5.8) оценка $\rho_{\max}$ ниже на $\sim 9\%$. Следует отметить, что данное выражение справедливо для нанотрубок небольшого диаметра, так как при наличии радиальной деформации ОУНТ большого диаметра, особенно в случае предельно сжатой конфигурации, максимальная плотность волокна превысит значение, рассчитанное по выражению (5.8), приближаясь к плотности графита.

Используя средний диаметр ОУНТ, с помощью выражения (5.8) можно оценить максимальную плотность пучка УНТ $\rho_{\max}$. Плотность графита $\rho_g = 2,2$ г/см³ и межплоскостное расстояние $\delta = 0,34$ нм [36], тогда при диаметре ОУНТ ~ 2 нм (согласно ПЭМ-анализу) получаем $\rho_{\max} = 0,99$ г/см³. Это значение используется при расчете степени упаковки исследуемых волокон с помощью выражения (5.5).

Представленные на рисунке 5.2 СЭМ-изображения демонстрируют морфологию получаемых волокон. Видно, что волокна состоят из пучков ОУНТ и имеют складчатую или волнистую структуру (рисунок 5.2 (а), (б)). Также показан участок волокна после разрыва (в) и волокно, которое подвергалось скручиванию (г).

Плотность волокон, сформированных с различными растворителями, варьировалась от 0,027 до 0,085 г/см³, что соответствует степеням упаковки $f = 0,023$ – $0,071$. Применение процедуры механического уплотнения, т.е. скручивания,

приводит к уплотнению волокна (рисунок 5.2 (г)) и увеличивает степень упаковки до ~0,15.

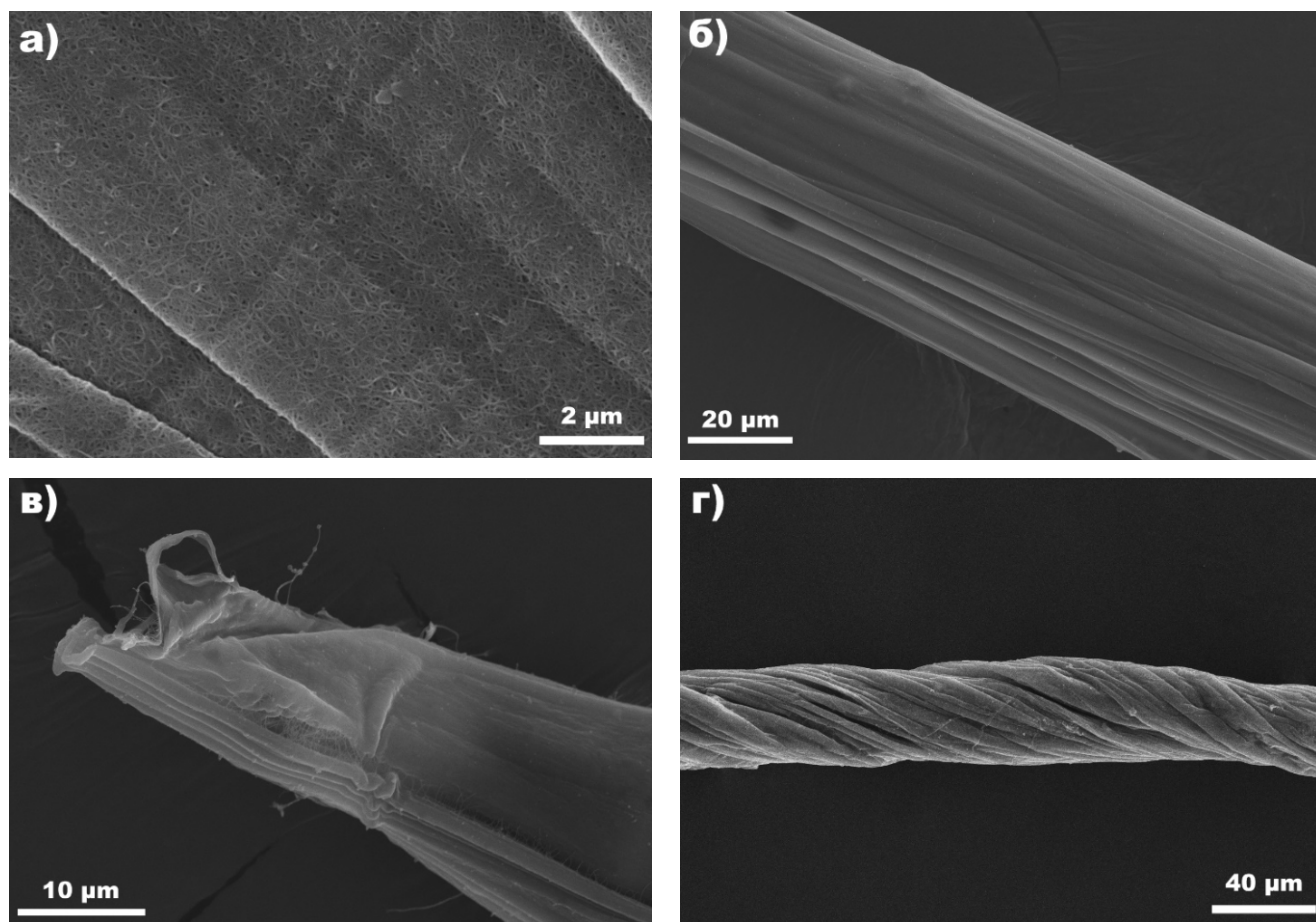


Рисунок 5.2 – СЭМ-изображения получаемых волокон:

- а), б) фрагмент волокна при разных увеличениях,
- в) волокно в месте разрыва, г) скрученное волокно

На рисунке 5.3 показана зависимость удельной электропроводности волокна от степени упаковки. Каждая точка представленных данных получена путем усреднения результатов от 4 до 7 образцов. Как видно из графика (рисунок 5.3) использование различных смачивающих жидкостей приводит к образованию волокон с различными характеристиками. Волокна, сформированные с использованием этанола, демонстрируют наименьшую степень упаковки ($f = 0,023$) и соответственно низкой проводимости (100–150 См/см). Аналогичные результаты по проводимости волокон, изготовленных из сеток ОУНТ с

пропусканием 60%, были получены в работе [8], где в качестве растворителя использовался только этанол.

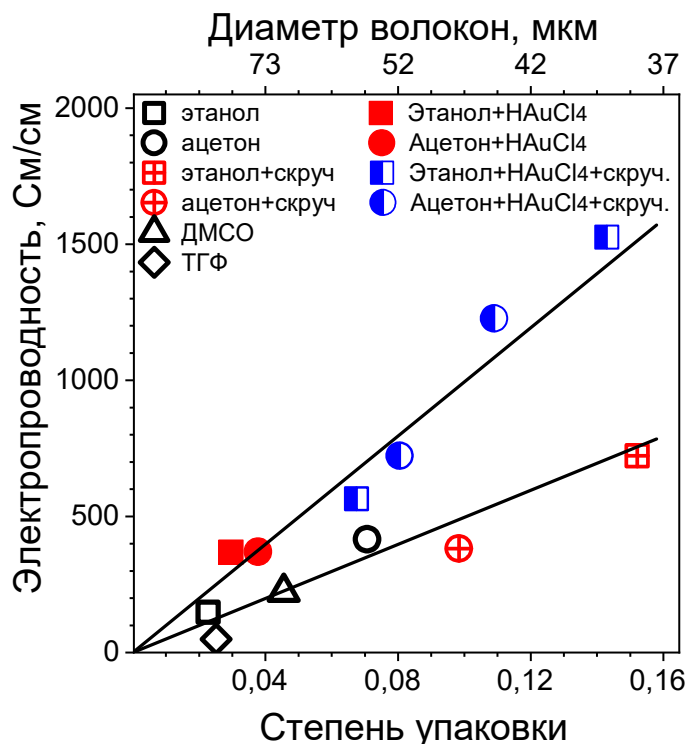


Рисунок 5.3 – Зависимость электропроводности волокон ОУНТ, изготовленных с использованием различных жидкостей, от степени упаковки нанотрубок

ДМСО и ацетон позволяют получать волокна с заметно более высокой степенью упаковки и проводимостью по сравнению с волокнами, полученными из этанола. 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 поверхность сетки ОУНТ в процессе формирования волокна.

Следует отметить, что формирование волокна в водно-ацетоновом 10 мМ растворе HAuCl_4 , т.е. с меньшей скоростью испарения приводит к уменьшению

плотности упаковки. При использовании водно-этанольного 10 мМ раствора HAuCl_4 , что требует, по сравнению с ацетоном, более длительное время высыхания волокна, этот эффект не проявляется. В принципе, уплотнение волокна после обработки растворителем может зависеть от различных свойств используемой жидкости, от морфологии образца и условий обработки. Так, в работе [102] показано как растворитель влияет на диаметр и прочность на растяжение волокна и более выраженный эффект уплотнения для нитей УНТ показал ацетон по сравнению с этанолом.

Согласно работе [103], дипольный момент растворителя играет более важную роль в определении уровня уплотнения, чем скорость испарения. Волокна УНТ, уплотненные высокополярными, но нелетучими растворителями, такими как N,N-диметилформамид, ДМСО, N-метил-2-пирролидон прочнее на 100–200 МПа, чем волокна уплотненные из этанола и ацетона. Скорость испарения растворителя может определять структуру волокон из «леса» УНТ и пленок низкой плотности [123, 124], но окончательный уровень уплотнения УНТ зависит от дипольного момента растворителя. В нашем случае при использовании таких растворителей, как этанол, ТГФ, ацетон и ДМСО с дипольными моментами 1,68 Д, 1,75 Д, 2,88 Д и 3,96 Д соответственно [125], зависимость уровня уплотнения от дипольного момента, как показано в [103], для ДМСО нарушается, так как степень упаковки для волокон из ДМСО меньше, чем при использовании ацетона, а дипольный момент ДМСО заметно выше, чем у ацетона.

Следует отметить, что используемый способ формирования волокна включает стадию самосборки смоченной сетки ОУНТ при ее отрыве от подложки, что происходит в виде множественных изгибов из-за действий сил поверхностного натяжения. При формировании волокна, за счет испарения и десорбции молекул жидкости с поверхности УНТ участки сетки слипаются во многих локальных местах вследствие межтрубного взаимодействия, что не позволяет им расправиться после полного испарения растворителя. Высокая летучесть ацетона может увеличить количество локальных контактов сетки [124]

и, соответственно, привести к более плотной упаковке волокна, чем в случае ДМСО.

Для недопированных волокон наилучшие средние значения проводимости удалось достичь благодаря процедуре скручивания для волокон, полученных из ацетона, ~ 730 См/см. Электропроводность отдельных недопированных образцов волокон достигали ~ 1000 См/см. Эти значения сравнимы с лучшими данными для волокон, изготовленных методом сухого прядения из «леса» УНТ, но в большинстве случаев уступают измеренным значениям электропроводности волокон, непосредственно вытянутых из CVD-реактора [47, 9, 126, 127]. Для улучшения электрических характеристик волокон мокрого формования, как правило, применяют химическую обработку в различных сильных кислотах, таких как хлорсульфоновая или серная кислоты, что приводит к функционализации УНТ [127]. В некоторых исследованиях кислотная обработка сочетается со специальной механической обработкой для повышения прочности материала. В работе [128] электропроводность упрочненных волокон УНТ, после обработки волочением и кислотной обработкой достигала $7,6 \cdot 10^3$ См/см, а удельная электропроводность (электропроводность деленная на плотность волокна УНТ) достигала 720 См·м²/кг.

В проведенных экспериментах наилучшее среднее значение электропроводности, $\sigma_e \approx 1,53 \cdot 10^3$ См/см, было получено для скрученных и допированных волокон с низкой плотностью $\rho = 170$ кг/м³, $f = 0,14$, что соответствует удельной электропроводности ~ 900 См·м²/кг, превышающей соответствующее значение для упрочненных волокон в работе [128].

Как видно из представленных данных, зависимость электропроводности от плотности упаковки демонстрирует линейный характер. Коэффициенты наклона прямых для недопированных и допированных образцов получали из средних значений их электрического сопротивления. Линейная зависимость электропроводности соответствует склонности к сохранению сопротивления волокна независимо от типа используемой смачивающей жидкости и количества

оборотов при скручивании. Действительно, согласно выражениям (5.2), (5.4) и (5.5) зависимость электропроводности σ_e от степени упаковки волокна f можно представить в виде:

$$\sigma_e = k \cdot f, \quad (5.9)$$

где коэффициент k определяется как

$$k = \frac{\rho_{\max} \cdot L}{(0.83 \cdot m \cdot R)}. \quad (5.10)$$

Следовательно, если сопротивление образца не зависит от процедуры получения, $R = \text{const}$, то для заданной массы и длины волокна получаем $k = \text{const}$. Следует отметить, что волокна сформированы из фрагментов сетки ОУНТ фиксированных продольных и поперечных размеров, содержащих примерно одинаковое количество нанотрубок. В волокне меньшего диаметра количество межтрубных контактов больше, что приводит к увеличению электропроводности, так что произведение σ_e и S в выражении (5.2) стремится к почти постоянному значению в исследованном диапазоне значений степени упаковки.

В таблице 5.1 представлены средние значения электрического сопротивления R с доверительным интервалом для волокон ОУНТ, полученных с использованием различных жидкостей. Усреднение проводилось по всем образцам волокон, сформированные с данной жидкостью, в том числе и волокон, которые подверглись скручиванию.

Таблица 5.1 – Средние значения электрического сопротивления волокон длиной 1 см, изготовленных методом "мокрого вытягивания с использованием различных растворителей

Растворитель	Этанол	Этанол+ HAuCl ₄	Ацетон	Ацетон+ HAuCl ₄	ДМСО	ТГФ
R, Ом	120±24	55±7	118±14	65±10	123±16	320±47

Как видно из таблицы 5.1, исследуемые волокна можно разделить на три группы по величине R . Недопированные образцы показали примерно одинаковое сопротивление (~ 120 Ом), за исключением волокон, сформированных с ТГФ. В последнем случае среднее значение R значительно выше (~ 320 Ом). Допирование волокон раствором HAuCl_4 приводит к снижению R примерно в 2 раза (от ~ 120 до ~ 60 Ом). Более высокое значение R для волокон, приготовленных с ТГФ, может быть связано с ухудшением межтрубной (межпучковой) проводимостью в присутствии молекул ТГФ между нанотрубками. При использовании других жидкостей такого эффекта не наблюдалось, поэтому при определении коэффициента пропорциональности линейной зависимости σ_e в формуле (5.9) данные для волокон из ТГФ не включались.

Используя средние значения сопротивлений исходного и допированного волокон, 120 и 59 Ом, были рассчитаны соответствующие коэффициенты наклона k прямых, приведенных на рисунке 5.3, значения составили $5,0 \cdot 10^3$ и $1,0 \cdot 10^4$ См/см. Полученные значения k определяют пределы электропроводности для плотноупакованных недопированных и допированных раствором HAuCl_4 волокон ОУНТ, состоящих из нанотрубок диаметром ~ 2 нм. Следует заметить, что пределы электропроводности будут увеличиваться при использовании более тонких ОУНТ близких диаметров, когда максимальная плотность пучка увеличивается (согласно выражению (5.8)).

Следует отметить, что из-за использования случайно ориентированных ОУНТ для получения волокна, полученные теоретические ограничения учитывают повышение электропроводности в основном за счет увеличения плотности материала. С другой стороны, высокая степень упаковки, близкая к 1, возможна только в волокне, состоящем из ориентированных УНТ. Можно получить максимальное значение $f = 1$ только в волокне с идеальной гексагональной упаковкой УНТ. Упорядоченное расположение УНТ в волокне значительно увеличит пределы электропроводности.

Чтобы выяснить возможное взаимодействие между ТГФ и УНТ, были проведены спектроскопические исследования. На рисунке 5.4 показан эталонный ИК-спектр ТГФ [129] и ИК-спектры сетки ОУНТ до и после обработки ТГФ.

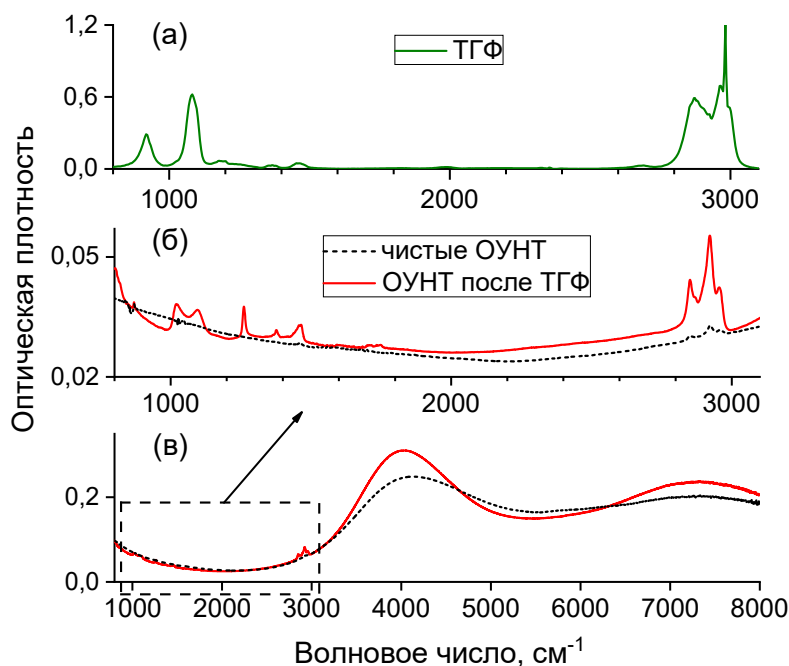


Рисунок 5.4– ИК-Фурье спектры (а) ТГФ,
 (б) исходной сетки ОУНТ и обработанной ТГФ сетки ОУНТ после
 высушивания (с учетом коррекции фона в диапазоне 1000–3000 см⁻¹),
 (в) исходной сетки ОУНТ и обработанной ТГФ сетки ОУНТ после
 высушивания (весь спектр)

Пики в области 2852, 2922 и 2972 см⁻¹ присутствуют во всех ИК-спектрах и связаны с валентными колебаниями связи С–Н. Интенсивность этих пиков в ИК-спектре обработанных УНТ выше (рисунке 5.4 (б)), чем в ИК-спектре исходной сетки. Сетка, обработанная ТГФ, также проявляет колебательные моды в широком диапазоне 1000–1500 см⁻¹. Полосы поглощения при 1075–1100 см⁻¹, 1250–1350 см⁻¹ и ~1460 см⁻¹ относятся к асимметричным валентным колебаниям группы С–О–С в пятичленном кольце молекулы ТГФ [130]. На основании

полученных результатов можно сделать вывод, что молекулы ТГФ присутствуют на поверхности обработанных УНТ даже после высушивания образца.

Отсутствие полного совпадения ИК-спектров молекул ТГФ в газообразном состоянии и на поверхности ОУНТ можно объяснить их взаимодействием с ОУНТ. В работе [131] Ван и др. сообщили об успешной функционализации МУНТ ТГФ за счет σ – π -взаимодействия между π -связью УНТ и σ -связью ТГФ. В нашем случае обработка ТГФ не приводит к заметной функционализации ОУНТ, так как после обработки сетки ОУНТ ТГФ, видны полосы поглощения в диапазоне 4000–8000 см^{-1} , которые отвечают переходам Ван Хова (рисунок 5.4 (в)). По-видимому, σ – π -взаимодействие молекул ТГФ и ОУНТ стабилизирует молекулы ТГФ на поверхности ОУНТ без существенного влияния на электронные свойства последних, однако присутствие ТГФ внутри сетки УНТ приводит к уменьшению межтрубной проводимости.

Что касается допированных образцов, то использование раствора HAuCl_4 в этаноле или ацетоне непосредственно в процессе формирования волокна или при последующей обработке уже изготовленного волокна оказывали одинаковое влияние на их электрическое сопротивление.

5.2. Механические свойства волокон, сформированных из сеток ОУНТ

В таблице 5.2 представлены механические характеристики волокон с лучшей удельной электропроводностью среди всех полученных образцов. Модуль упругости был получен из наклона начального участка кривой напряжение-деформация. После скручивания волокна ОУНТ становились однороднее по диаметру и тоньше по всей длине. Удельная прочность слабо зависит от условий изготовления волокна ОУНТ. Полученные значения прочности 0,60–0,78 Н/текс не уступают опубликованным литературным данным для волокон, полученных непосредственно из CVD-реактора, имеющим значения прочности в диапазоне 0,2–0,84 Н/текс [128, 132, 54, 133, 134].

Таблица 5.2 – Механические характеристики волокон с наилучшей удельной электропроводностью

Условия изготовления	d, мкм	ρ , кг/м ³	ε разрыва, %	Уд. прочность при растяжении, Н/текс	Уд. модуль Юнга, Н/текс	Уд. электропроводность, кСм·м ² /кг
Этанол	97±13	27±5	18,4	0,78	10,9	0,64
Этанол + скручивание (50 об./см)	37±3	186±21	13,4	0,64	32,8	0,45
Этанол+ H _{Au} Cl ₄	99±14	26±4	23,0	0,69	39,2	1,19
Ацетон	57±7	80±14	17,3	0,62	24,6	0,50
Ацетон + скручивание (30 об./см)	51±5	93±13	16,1	0,70	36,8	0,46
Ацетон+ H _{Au} Cl ₄	68±9	56±10	22,4	0,60	35,5	0,93

В целом, отклик волокна УНТ на приложенное напряжение определяется силами Ван-дер-Ваальса. Волокна, полученные из сеток УНТ, имеют многоуровневую структуру. Можно выделить три уровня структурной организации: первый уровень – отдельные нанотрубки с разной хиральностью и длиной, второй уровень – пучки УНТ, третий уровень – запутанная сеть, состоящая из пучков УНТ. Уровни организации УНТ в структуре волокна напоминают иерархию биоматериала, как отмечено в [135].

Поглощение энергии на начальном этапе нагружения происходит за счет упругой деформация пучков УНТ, с последующим преодолением ван-дер-ваальсовых сил и проскальзыванием УНТ. Последнее происходит при превышении напряжения сдвига некоторого предельного значения,

определяемого наиболее слабым межтрубочным контактом. Следовательно, площадь контакта между нанотрубками является ключевым фактором, определяющим несущую способность волокна. Трение скольжения сильно влияет на передачу нагрузки в УНТ и может быть увеличено в «сжатых» УНТ [136]. Очевидно, что УНТ в волокнах с низкой степенью упаковки будут испытывать проскальзывание под действием нагрузки в большей степени.

По данным исследований методом СЭМ, волокна ОУНТ под действием механического нагружения демонстрируют некоторое расслоение вследствие поверхностных разрывов при деформации больше 10%. Этот эффект можно устранить путем покрытия поверхности волокна тонким слоем металла (рисунок 5.5).

Низкая плотность волокон ОУНТ обусловлена наличием пустот внутри волокна при складывании сетки УНТ (рисунок 5.2 (а), (б)). Скручивание уменьшает пористость структуры волокна ОУНТ, как видно из данных для этанола из таблицы 5.2, плотность волокна ОУНТ, полученного из этанола увеличилась в ~ 7 раз по сравнению с нескрученным волокном. У волокна ОУНТ, изготовленного с помощью раствора ацетона с HAuCl_4 можно наблюдать уменьшение плотности по сравнению с волокном, полученным с чистым ацетоном. Уменьшение плотности означает уменьшение степени упаковки УНТ, так как после смачивания волокна в растворе с меньшей скоростью испарения, так как ацетон был смешан с водным раствором HAuCl_4 , возможно имеет место эффект релаксации внутренних механических напряжений в волокне.

Вклад УНТ в упругие свойства пучков у скрученных волокон сильнее, а значит и модуль упругости показывает большее значение. Следует отметить, что деформация разрыва у скрученного волокна ОУНТ уменьшается по сравнению с нескрученным. Так, у образца волокна, полученного с этанолом, разница между деформациями до разрушения составляет 5%.

Растяжение волокна сопровождается быстрым уменьшением его диаметра (рисунок 5.5), что приводит к высокому коэффициенту Пуассона ~ 7 при $\varepsilon = 4\%$.

Коэффициент Пуассона ν был рассчитан на основании осевой деформации волокна ε и поперечной деформации волокна ε_d по формулам:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_d}{\varepsilon}, \quad (5.11)$$

$$\varepsilon_d = \frac{d_\varepsilon - d_0}{d_0}, \quad (5.12)$$

где d_ε – диаметр волокна при деформации ε .

В таблице 5.3 представлены значения коэффициента Пуассона. Как видно из полученных данных, диаметр волокна значительно изменяется при малых осевых деформациях (до $\sim 4\%$), что может быть связано с быстрым уменьшением размера пор при растяжении волокна. Полученные значения коэффициента Пуассона сравнимы с литературными данными для слабоскрученных волокон УНТ, полученных с помощью сухого прядения в работе [137], для которых указан диапазон $\nu = \sim 1-8$ при ε до $\sim 4\%$, а также для однониточных и двухниточных волокон, где приведены значения ν до 4,2 [42].

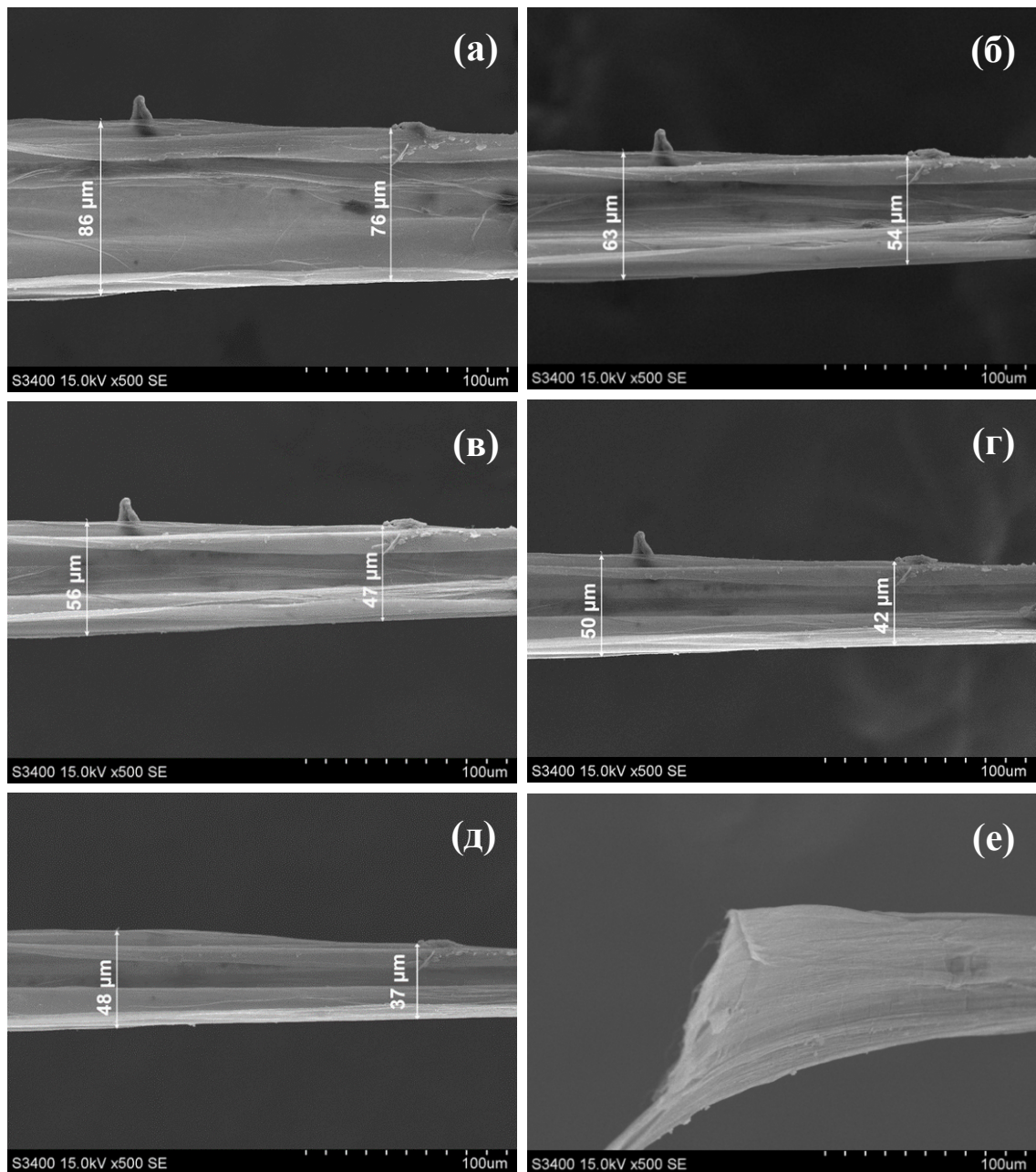


Рисунок 5.5 – СЭМ-изображения волокна ОУНТ при различной деформации:

- (а) недеформированное волокно; (б) при удлинении на 0,4 мм ($\epsilon = 4\%$);
 (в) при удлинении на 0,8 мм ($\epsilon = 8\%$); (г) при удлинении на 1,2 мм ($\epsilon = 12\%$);
 (д) при удлинении на 1,6 мм ($\epsilon = 16\%$); (е) место разрыва волокна

Таблица 5.3 – Диаметры волокна и коэффициент Пуассона при различных деформациях

ε , %	d_1 , мкм	d_2 , мкм	ν_1	ν_2	$\nu_{\text{ср}}$
0	86	76	—	—	—
4	63	54	6,7	7,2	7
8	56	47	4,4	4,8	4,6
12	50	42	3,5	3,7	3,6
16	48	37	2,8	3,2	3

На рисунке 5.6 (а) представлены значения поглощаемой при разрыве удельной энергии E_s для волокон ОУНТ, полученных с использованием различных жидкостей. Величину E_s рассчитывали следующим образом:

$$E_s = \frac{1}{m} \int_0^{\Delta L} F dl = \frac{1}{\rho} \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5.13)$$

где F – приложенная сила, m – масса, ΔL – относительное удлинение волокна, σ – напряжение, ρ – плотность волокна ОУНТ, определяемая по формуле (5.4).

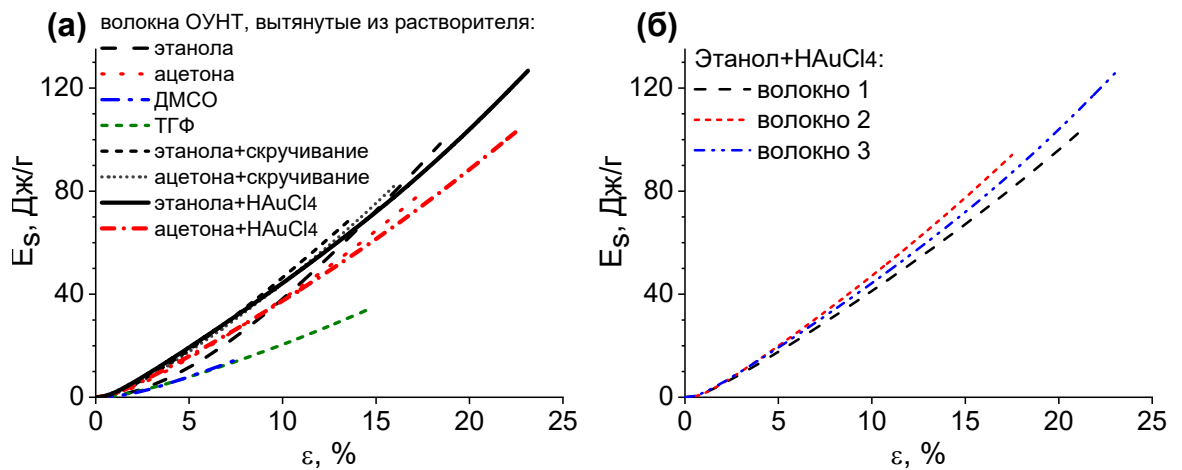


Рисунок 5.6 – Поглощаемая при разрыве удельная энергия: (а) для волокон, полученных с различными жидкостями без скручивания и со скручиванием; (б) для серии образцов волокон, полученных при одинаковых условиях с помощью раствора этанола с HAuCl_4

Как следует из полученных данных, величина E_s существенно зависит от подготовки и условий постобработки волокон 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 HAuCl_4 в этаноле $E_s = 127$ Дж/г (при деформации 23%) и ацетоне $E_s = 103$ Дж/г (при деформации 22%), что превосходит показатели кевлара (78 Дж/г [138]). Это связано с сочетанием низкой плотности и способности полученных волокон выдерживать деформации до 23 %, тогда как большинство чистых волокон УНТ, описанных в литературе, демонстрировали деформацию разрыва $\sim 1\text{--}10\%$ [37, 56, 102, 103, 126]. Большие деформации разрыва у обработанных в растворе HAuCl_4 образцов можно связать с повышением сцепления между отдельными ОУНТ за счет взаимодействия с ионами $[\text{AuCl}_4]^-$, адсорбированными в области межтрубных контактов. Возможность такой адсорбции следует из квантово-химических расчетов, выполненных в работе [117].

Из рисунка 5.6 (а) видно, что при малых деформациях (до 1%) у скрученных волокон, сформированных с использованием ацетона и этанола, значения поглощаемой энергии больше, чем у аналогичных волокон без скручивания и без обработки раствором HAuCl_4 . На рисунке 5.6 (б) показан разброс значений E_s для волокон, изготовленных при одинаковых условиях в пределах одной серии. Так, при деформации 15 % относительная ошибка E_s составляет 12 % при доверительном интервале 0,9.

5.3. Влияние методик допирования раствором HAuCl_4 на электрические свойства волокон ОУНТ

В таблице 5.4 представлены значения электрического сопротивления волокон, которые обрабатывались 10 мМ водно-этанольным раствором HAuCl_4 в течение одной минуты, также при последующей обработке уже изготовленного волокна. Из представленных данных видно, что методика допирования не влияет на значения электрического сопротивления. Тип 1 – образцы волокон

изготовлены из сеток ОУНТ, пропитанных допирующим раствором; тип 2 – образцы допированы после изготовления волокон.

Таблица 5.4 – Электрическое сопротивление волокон допированных раствором HAuCl_4 различными методами, измеренное 2-х контактным методом

	R волокон, Ом							R _{ср} , Ом
Тип 1	49	50	59	57	49	58	55	54±4
Тип 2	56	57	59	54	57	65	51	57±4

Среднее значение R со среднеквадратичным отклонением для образцов типа 1 составляет 54±4 Ом, для образцов типа 2 составляет 57±4 Ом. Время обработки для всех образцов было одинаковым и составляло 1 мин. По представленным данным этого времени достаточно для раствора HAuCl_4 , чтобы проникать в объем волокна, вероятно, за счет пористости волокна и капиллярного эффекта. Таким образом, обе рассмотренные методики допирования эффективны в равной степени.

5.4. Влияние механической и химической обработки на электромеханические свойства волокон из сеток ОУНТ

На рисунке 5.7 (а) и (б) представлены графики зависимости относительного изменения сопротивления и коэффициента тензочувствительности K от деформации для волокна без какой-либо обработки (т.е. недопированного и нескрученного), для скрученного и для допированного раствором HAuCl_4 волокон, полученных из сеток ОУНТ с помощью ацетона.

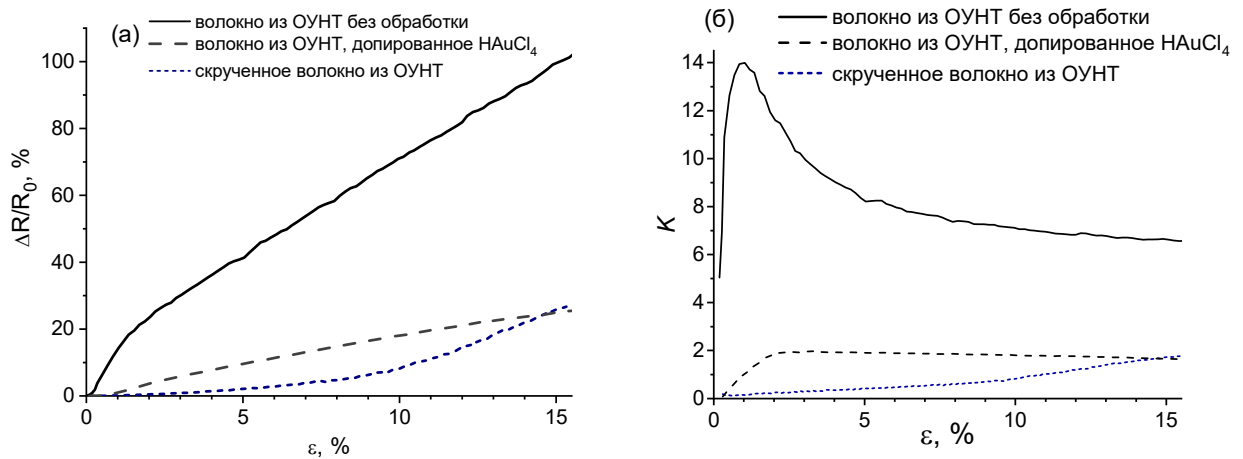


Рисунок 5.7 – Графики зависимости относительного изменения сопротивления и коэффициента тензочувствительности K от деформации:

- (а) зависимость относительного изменения сопротивления от деформации для недопированного и нескрученного, для допированного, для скрученного волокон из ОУНТ;
- (б) зависимость коэффициента тензочувствительности K от деформации для недопированного и нескрученного, для допированного, для скрученного волокон из ОУНТ.

Как видно из рисунка 5.7 (а), относительное изменение сопротивления монотонно возрастает при растяжении волокна. Нескрученное и недопированное волокно проявляет нелинейный характер зависимости при деформации до 3%. Наклон кривой $\Delta R/R_0$ в этом диапазоне заметно меняется, что приводит к появлению выраженного максимума на графике зависимости K от деформации (рисунок 5.7 (б)). Максимальное значение параметра K для нескрученного и недопированного волокна составляет 14 (при деформации 1%) и снижается до 6,6 при последующем удлинении.

Общее сопротивление волокна ОУНТ в основном определяется собственным сопротивлением нанотрубок и сопротивлением межтрубочных контактов. Поэтому быстрый рост относительного сопротивления нескрученного и недопированного волокна при деформации $\sim 1\%$ можно интерпретировать как

следствие происходящей структурной модификации и изменения проводимости индивидуальных УНТ. КР-спектроскопические исследования волокон в процессе их растяжения в работе [139] показывают, что начальная упругая деформация преимущественно определяется деформацией отдельных УНТ. Теоретические и экспериментальные работы показали, что деформация может приводить к открытию запрещенной щели в металлических ОУНТ и изменять ширину запрещенной зоны в полупроводниковых нанотрубках [140, 141]. Таким образом, наблюдаемый быстрый рост относительного изменения сопротивления $\Delta R/R_0$ нескрученного и недопированного волокна на начальном этапе растяжения может быть частично связан с открытием запрещенной щели в энергетическом спектре исходных металлических нанотрубок [142]. В то же время нескрученное волокно, обработанное HAuCl_4 , демонстрирует относительно слабое изменение сопротивления при растяжении (рисунок 5.7 (а)). Это можно объяснить более высокой проводимостью отдельных УНТ и их контактов в легированных волокнах. Наблюдаемое снижение K в допированном волокне по сравнению с недопированным согласуется с общим поведением параметра K в зависимости от проводимости сетки УНТ [143].

Полученная зависимость $\Delta R/R_0$ от деформации для скрученного волокна дает значения $K = 0,2-0,4$ в диапазоне деформаций до 4 %, что соответствует литературным данным для волокон, вытянутых из массива УНТ [55, 144]. Отличия в значениях K для нескрученного и скрученного волокон можно объяснить тем, что скручивание приводит не только к уплотнению образца, но и к изменению конфигурации сетки ОУНТ, сопровождающейся изменением контактного сопротивления и деформацией отдельных УНТ, особенно выраженной на внешней поверхности волокна [145], где эффект скручивания наиболее силен.

Таким образом, в процессе скручивания УНТ в волокне уже испытали определенную перестройку, вызванную механическим напряжением. Следовательно, изменение электрического сопротивления в ответ на

последующую растягивающую нагрузку не будет таким резким, как у нескрученного волокна. Стоит отметить, что вышесказанное относится к образцам, которые не подвергались химической обработке. Такой подход к обработке волокон может быть применен для получения материалов предназначенных для использования в устройствах, где необходимо постоянство сигнала при приложенной нагрузке.

Для исследования поведения сопротивления волокна ОУНТ при циклических нагрузках в области малых деформаций были проведены циклические испытания на растяжение до 2%. На установке, описанной в п. 2.6, осуществлялись испытания волокна ОУНТ без какой-либо подложки на растяжение при скорости 1 мм/мин. Полученные зависимости сопротивления от деформации для волокна из ОУНТ при нескольких последовательных растяжениях до 2% представлены на рисунке 5.8.

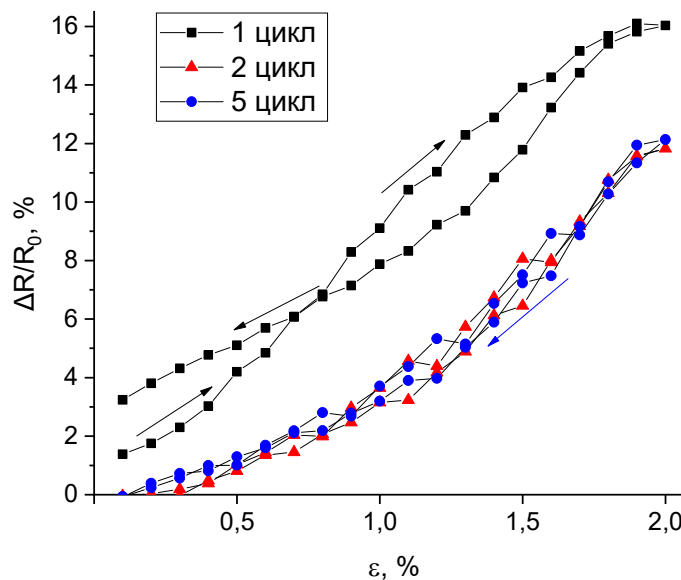


Рисунок 5.8 – Зависимость относительного изменения сопротивления от деформации для волокна ОУНТ при циклических испытаниях на растяжение

Из представленных на рисунке 5.8 данных видно, что зависимость $\Delta R/R_0$ от деформации ε демонстрирует некоторый гистерезис. Сопротивление волокна ОУНТ после первого цикла нагружения изменяется от 112,6 Ом до 116,4 Ом, т.е. увеличивается на 3,4%. Максимальное значение $\Delta R/R_0$ при деформации 2% в 1-м цикле составляет около 16%, а после 5-го цикла около 12%. Разница между конечным и начальным значениями $\Delta R/R_0$ после 5-го цикла составляет 0,2%. Таким образом, проводя циклическое растяжение волокна можно добиться минимизации гистерезиса, а также получить стабильную зависимость $R(\varepsilon)$. Волокно со стабильными характеристиками можно использовать в качестве чувствительного элемента тензорезисторного датчика [146].

На рисунке 5.9 представлены СЭМ-изображения волокна ОУНТ, сформированного с использованием этанола, на разных стадиях его удлинения во время механических испытаний. Проведенные СЭМ-исследования показывают, что в процессе удлинения образца на его поверхности происходит разрыв и отслоение складок сетки ОУНТ, т.е. происходят необратимые изменения структуры волокна при пластической деформации.

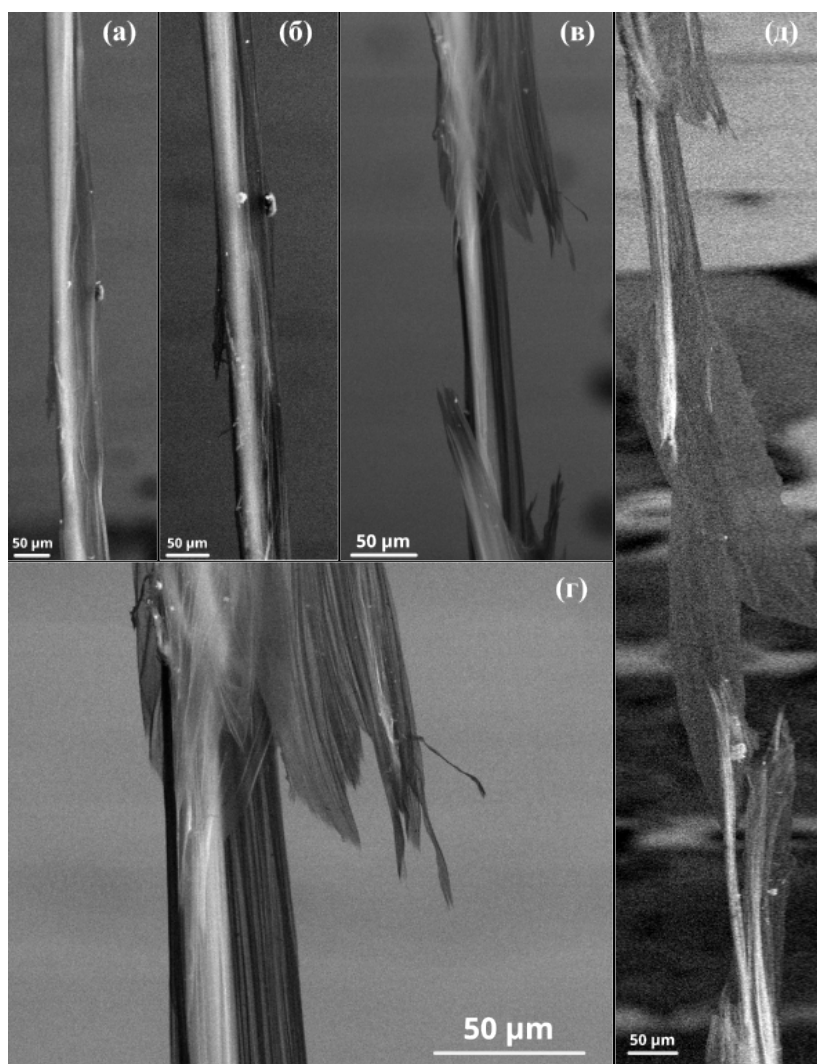


Рисунок 5.9 – СЭМ-изображения волокна ОУНТ,
сформированного из этанола:

- (а) исходное волокно; (б) при удлинении на 0,2 мм ($\epsilon = 2\%$);
 (в) при удлинении на 0,5 мм ($\epsilon = 5\%$); (г) при удлинении на 1,0 мм ($\epsilon = 10\%$);
 (д) при удлинении на 1,6 мм ($\epsilon = 16\%$) [147].

Краткие выводы по главе 5

Формирование волокна ОУНТ с использованием ацетона позволяет получать волокна с наибольшей степенью упаковки $f = 0,07$ по сравнению с другими представленными жидкостями этанолом, ДМСО, ТГФ. Применение процедуры скручивания приводит к уплотнению волокна и увеличивает степень упаковки до $\sim 0,15$.

Среднее значение электропроводности образцов недопированных волокон ОУНТ после скручивания возрастает до 730 См/см. Для допированных раствором HAuCl_4 и скрученных волокон ОУНТ среднее значение электропроводности составляет $1,53 \cdot 10^3$ См/см для волокон ОУНТ из этанола и $1,23 \cdot 10^3$ См/см для волокон ОУНТ из ацетона соответственно. Было обнаружено, что зависимость электропроводности волокон ОУНТ от степени упаковки f имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений f .

Было также установлено, что удельная прочность при растяжении слабо зависит от условий изготовления волокна ОУНТ. Полученные значения удельной прочности как для чистых волокон ОУНТ, изготовленных с помощью этанола и ацетона, так и для допированных раствором HAuCl_4 или скрученных образцов находятся в диапазоне 0,60–0,78 Н/текс. Для значений удельного модуля упругости получен диапазон 11–39 Н/текс. Наибольшие значения поглощаемой энергии при разрыве образца продемонстрировали волокна, обработанные раствором HAuCl_4 – 127 Дж/г при деформации 23%.

Сравнение двух методик допирования волокон ОУНТ раствором HAuCl_4 – допирование на стадии формирования волокна из сеток ОУНТ либо допирование уже готового волокна – дает равнозначный результат по электрическому сопротивлению ~ 55 Ом в обоих случаях.

Установлено, что чувствительность сопротивления к деформации зависит от типа обработки. Значения коэффициента тензочувствительности составили 0,2 и 2 в диапазоне деформации до 4% для скрученного и допированного раствором

HAuCl₄ волокон ОУНТ соответственно. Для нескрученного и недопированного волокна значение коэффициента тензочувствительности составляет 14 при деформации 1% и снижается до 6,6 при деформации 15%.

Циклическое растяжение волокон ОУНТ способствует минимизации гистерезиса сопротивления, а также получению более стабильного электрического отклика, что перспективно для приложений в области создания тензорезисторных датчиков.

Заключение

Основные результаты проведенного диссертационного исследования были опубликованы в работах [7, 80, 146-157]. 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 Cl_2 , NO_2 , O_3 , 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 Cl_2 , NO_2 , 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 NH_3 .

2. Установлено, что сочетание обработок сеток ОУНТ в средах O_3 и подкисленного раствора KMnO_4 при температуре 70 °С способствует не только функционализации ОУНТ кислородсодержащими группами, но и их декорированию наночастицами 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 HAuCl_4 на электромеханические свойства волокон ОУНТ. Установлено, что коэффициент тензочувствительности волокна K зависит от вида обработки. В области малых деформаций (до $\sim 1\%$) 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 HAuCl_4 , максимальные значения K при деформации до 4% составили 0,2 и 2 соответственно.

6. Установлено, что обработка сеток и волокон ОУНТ раствором 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 HAuCl_4 в ацетоне, величина E_s составляет 103 Дж/г при деформации 22%, а при использовании раствора HAuCl_4 в этаноле E_s доходит до 127 Дж/г при деформации 23%. Большие деформации разрыва у обработанных в растворе HAuCl_4 образцов можно связать с повышением сцепления между отдельными ОУНТ за счет взаимодействия с ионами $[\text{AuCl}_4]^-$, адсорбированными в области межтрубных контактов.

Список сокращений и условных обозначений

ДМСО – диметилсульфоксид

ДОФ – диоктилфталат

ДУНТ – двухслойные углеродные нанотрубки

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КРС – комбинационное рассеяние света

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭТ – полиэтилентерефталат

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГФ – тетрагидрофуран

УНТ – углеродные нанотрубки

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

RBM – радиальная дыхательная мода

Ом/кв. – единица измерения поверхностного сопротивления (сопротивление квадратного участка поверхности материала)

ppm – единица измерения концентрации (число частей на миллион)

Список литературы

1. Bettinger, H.F. Carbon nanotubes – basic concepts and physical properties. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. / H.F. Bettinger // Chem Phys Chem. – 2004. – Vol. 5. – № 12. – P. 1914-1915.
2. Cai, L. Carbon nanotube flexible and stretchable electronics / L. Cai, C. Wang // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10, № 1. – P. 320.
3. Rdest, M. Carbon nanotube wearable sensors for health diagnostics / M. Rdest, D. Janas // Sensors. – 2021. – Vol. 21, № 17. – P. 5847.
4. Kumar, S. Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage / S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia et al. // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – Vol. 64. – P. 219-253.
5. P.E., S. Quantitative trace level voltammetry in the presence of electrode fouling agents: Comparison of single-walled carbon nanotube network electrodes and screen-printed carbon electrodes / S. P.E., T.S. Miller, L. Meng et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 872. – P. 114137.
6. Shandakov, S.D. Controllable growth of single-walled carbon nanotubes by ethanol-ferrocene aerosol method / S.D. Shandakov, M.S. Rybakov, A. V. Kosobutsky et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – Vol. 7, № 7-8. – P. 370-376.
7. 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 et al. // Carbon. – 2018. – Vol. 126. – P. 522-531.
8. Zhilyaeva, M.A. A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers / M.A. Zhilyaeva, E. V. Shulga, S.D. Shandakov et al. // Carbon. – 2019. – Vol. 150. – P. 69-75.
9. Zhang, S. Carbon-nanotube-based electrical conductors: fabrication, optimization, and applications / S. Zhang, N. Nguyen, B. Leonhardt et al. // Advanced Electronic Materials. – 2019. – Vol. 5. – P. 1800811.

- 10.** Bulmer, J.S. A meta-analysis of conductive and strong carbon nanotube materials / J.S. Bulmer, A. Kaniyoor, J.A. Elliott // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33. – P. 2008432.
- 11.** Gilshteyn, E.P. Mechanically tunable single-walled carbon nanotube films as a universal material for transparent and stretchable electronics / E.P. Gilshteyn, S.A. Romanov, D.S. Kopylova, et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11, № 30. – P. 27327-27334.
- 12.** Zhao, J. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu // *Nanotechnology*. – 2002. – Vol. 13, № 2. – P. 195-200.
- 13.** Sayago, I. Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection / I. Sayago, H. Santos, M. Horrillo et al. // *Talanta*. – 2008. – Vol. 77, № 2. – P. 758-764.
- 14.** Kim, S.M. Role of Anions in the AuCl₃ – doping of carbon nanotubes / S.M. Kim, K.K. Kim, Y.W. Jo et al. // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, № 2. – P. 1236-1242.
- 15.** Pełech, I. Simultaneous purification and functionalization of carbon nanotubes using chlorination / I. Pełech, U. Narkiewicz, D. Moszyński, R. Pełech // *Journal of Materials Research*. – 2012. – Vol. 27, № 18. – P. 2368-2374.
- 16.** Xue, J.W. Chlorine adsorption of activated carbons, carbon molecular sieves and carbon nanotubes / J.W. Xue, X.G. Wen, H.L. Zhao et al. // *Asian Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 24, № 12. – P. 5481–5484.
- 17.** Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354, № 6348. – P. 56-58.
- 18.** Hwang, S.-H. Smart materials and structures based on carbon nanotube composites / S.-H. Hwang, Y.-B. Park, K. Han, D. Suk // *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*. – InTech, 2011.
- 19.** Yu, M.-F. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties / M.-F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84, № 24. – P. 5552-5555.

- 20.** Lau, A.K.-T. The revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotube composites / A.K.-T. Lau, D. Hui // *Composites Part B: Engineering*. – 2002. – Vol. 33, № 4. – P. 263-277.
- 21.** Perspectives of fullerene nanotechnology. *Perspect. Fuller. Nanotechnol.* / E. Ōsawa ed. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2002.
- 22.** Thess, A. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. // *Science*. – 1996. – Vol. 273, № 5274. – P. 483-487.
- 23.** Qin, L.-C. Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction / L.-C. Qin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9, № 1. – P. 31-48.
- 24.** Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э.Г. Раков // Москва: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
- 25.** Saito, R. Electronic structure of chiral graphene tubules / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60, № 18. – P. 2204-2206.
- 26.** Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries et al. // *Nature*. – 1993. – Vol. 363, № 6430. – P. 605-607.
- 27.** Anazawa, K. High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field / K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe et al. // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81, № 4. – P. 739-741.
- 28.** Maser, W.K. Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method / W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 292, № 4-6. – P. 587-593.
- 29.** Bachilo, S.M. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst / S.M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 37. – P. 11186-11187.
- 30.** Zhou, Z. Controllable growth of double wall carbon nanotubes in a floating

catalytic system / Z. Zhou, L. Ci, X. Chen et al. // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41, № 2. – P. 337-342.

31. Moisala, A. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review / A. Moisala, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, № 42. – P. S3011-S3035.

32. Nasibulin, A.G. Aerosol synthesis and applications of single-walled carbon nanotubes / A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov, M.Y. Timmermans, E.I. Kauppinen // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 80, № 8. – P. 771-786.

33. Barnard, J.S. The role of carbon precursor on carbon nanotube chirality in floating catalyst chemical vapour deposition / J.S. Barnard, C. Paukner, K.K. Koziol // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, № 39. – P. 17262-17270.

34. Brown, K.R. Carbon fibers derived from commodity polymers: A review / K.R. Brown, T.M. Harrell, L. Skrzypczak et al. // *Carbon*. – 2022. – Vol. 196. – P. 422-439.

35. Banerjee, C. Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process / C. Banerjee, V.K. Chandaliya, P.S. Dash // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 158. – P. 105272.

36. Behabtu, N. Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity / N. Behabtu, C.C. Young, D.E. Tsentalovich et al. // *Science*. – 2013. – Vol. 339, № 6116. – P. 182-186.

37. Yadav, M.D. High performance fibers from carbon nanotubes: synthesis, characterization, and applications in composites – A Review / M.D. Yadav, K. Dasgupta, A.W. Patwardhan, J.B. Joshi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, № 44. – P. 12407-12437.

38. Di, J. Carbon-Nanotube fibers for wearable devices and smart textiles / J. Di, X. Zhang, Z. Yong et al. // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28, № 47. – P. 10529-10538.

- 39.** Vigolo, B. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes / B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon et al. // *Science*. – 2000. – Vol. 290, № 5495. – P. 1331-1334.
- 40.** Janas, D. Carbon nanotube fibers and films: synthesis, applications and perspectives of the direct-spinning method / D. Janas, K.K. Koziol // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, № 47. – P. 19475-19490.
- 41.** Lee, S.-H. Synthesis of carbon nanotube fibers from carbon precursors with low decomposition temperatures using a direct spinning process / S.-H. Lee, H.-R. Kim, T. Lee et al. // *Carbon*. – 2017. – Vol. 124. – P. 219-227.
- 42.** Zhang, M. Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology / M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman // *Science*. – 2004. – Vol. 306, № 5700. – P. 1358-1361.
- 43.** Ericson, L.M. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers / L.M. Ericson, H. Fan, H. Peng et al. // *Science*. – 2004. – Vol. 305, № 5689. – P. 1447-1450.
- 44.** Li, H.J. Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes / H.J. Li, W.G. Lu, J.J. Li et al. // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95, № 8. – P. 086601.
- 45.** Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т. 179, № 3. – С. 225 – 242.
- 46.** Воробьева, А.И. Электродные системы к углеродным нанотрубкам и методы их изготовления / А.И. Воробьева // *Успехи физических наук*. – 2009. – Т. 179, № 3. – С. 243–253.
- 47.** Lekawa-Raus, A. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring / A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – Vol. 24, № 24. – P. 3661-3682.
- 48.** Li, Q.W. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers / Q.W. Li, Y. Li, X.F. Zhang et al. // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, № 20. – P. 3358-3363.

- 49.** Maune, H. Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing / H. Maune, M. Bockrath // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89, № 17. – P. 1-4.
- 50.** Amjadi, M. Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes–Ecoflex nanocomposites/ M. Amjadi, Y. J. Yoon, I. Park // *Nanotechnology.* – 2015. – Vol. 26. – P. 375501.
- 51.** Gao, Y. Highly sensitive strain sensors based on fragmentized carbon nanotube/polydimethylsiloxane composites / Y. Gao, X. Fang, J. Tan et al. // *Nanotechnology.* – 2018. – Vol. 29. – P. 235501
- 52.** Chang, S. Stretchable carbon nanotube-polymer composites with homogenous deformation and as liquid droplet sensors / S. Chang, S. Hou, Y. Sun et al. // *Advanced Materials Interfaces.* – 2019. – Vol. 6, № 22. – P. 1901354.
- 53.** Cao, C.L. Temperature dependent piezoresistive effect of multi-walled carbon nanotube films / C.L. Cao, C.G. Hu, Y.F. Xiong et al. // *Diamond and Related Materials.* – 2007. – Vol. 16, № 2. – P. 388-392.
- 54.** Wu, A.S. Strain rate-dependent tensile properties and dynamic electromechanical response of carbon nanotube fibers / A.S. Wu, X. Nie, M.C. Hudspeth et al. // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50, № 10. – P. 3876-3881.
- 55.** Anike, J.C. Piezoresistive response of carbon nanotube yarns under tension: Parametric effects and phenomenology / J.C. Anike, K. Belay, J.L. Abot // *New Carbon Materials.* – 2018. – Vol 33, Iss. 2. – P. 140-154.
- 56.** Nguyen, T.-K. Electrically stable carbon nanotube yarn under tensile strain / T.-K. Nguyen, T. Dinh, H.-P. Phan et al. // *IEEE Electron Device Letters.* – 2017. – Vol. 38, № 9. – P. 1331-1334.
- 57.** Дьячкова, Т.П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. – М.: Спектр, 2013. – 152 С.
- 58.** Datsyuk, V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // *Carbon.* – 2008. – Vol. 46, № 6. – P. 833-840.

59. Tchoul, M.N. Effect of mild nitric acid oxidation on dispersability, size, and structure of single-walled carbon nanotubes / M.N. Tchoul, W.T. Ford, G. Lolli et al. // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19, № 23. – P. 5765-5772.

60. Rosca, I.D. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, № 15. – P. 3124-3131.

61. Sezer, N. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes / N. Sezer, M. Koç // *Surfaces and Interfaces*. – 2019. – Vol. 14. – P. 1-8.

62. Saleh, T.A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ / T.A. Saleh // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, № 17. – P. 7746-7751.

63. Domagała, K. Purification and functionalisation of multi-walled carbon nanotubes / K. Domagała, M. Borlaf, J. Traber et al. // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 253. – P. 272-275.

64. Osorio, A.G. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ -functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media / A.G. Osorio, I. C. L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 255. – P. 2485 – 2489.

65. Mazov, I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / I. Mazov, V. L. Kuznetsov, I. A. Simonova et al. // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 6272 – 6280.

66. Gurova, O.A. Purification of single-walled carbon nanotubes using acid treatment and magnetic separation / O. A. Gurova, V.E. Arhipov, V.O. Koroteev, T. Ya. Guselnikova, I. P. Asanov, O.V. Sedelnikova, A.V. Okotrub // *Physica Status Solidi (b)*. – 2019. – Vol. 256, № 9. – P. 1800742.

67. Basahel, S. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes using different oxidising agents: optimisation and characterization / S.A. Al Thabaiti, A.Y. Obaid, M. Mokhtar M. A. Salam, // *Int. J. Nanoparticles*, 2009. – Vol. 2, №. 1-6. – P. 200-208.

68. Zhang, J. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes / J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 3712–3718.

69. Czech, B. Advanced oxidation (H_2O_2 and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution / B. Czech, P. Oleszczuk, A. Wiącek // *Environmental Pollution.* – 2015. – Vol. 200. – P. 161-167.

70. Marega, R. Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi walled carbon nanotubes under mild oxidative /R. Marega, G. Accorsi, M. Meneghetti, A. Parisini, M. Prato, D. Bonifazi // *Carbon.* – 2009. – Vol. 47. – P. 675–682.

71. Kharisov, B. Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles: recent trends / B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U.O. Mendez, I.G. Fuente // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry.* – 2016. – Vol. 46. – P. 55-76.

72. Park, H. Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes / H. Park, J. Zhao, J. P. Lu // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 916–919.

73. Picozzi, S. Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments / S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 2004. – Vol. 22, № 4. – P. 1466-1470.

74. Smith, B. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: a structure property relationship / B. Smith, K. Wepasnick, K. E. Schrote et al. // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25. – P. 9767–9776.

75. Leon, V. Spectroscopic study of double-walled carbon nanotube functionalization for preparation of carbon nanotube/epoxy composites / V. Leon, R. Parret, R. Almairac et al. // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50, № 14. – P. 4987-4994.

76. Klink, S. Tailoring of CNT surface oxygen groups by gas-phase oxidation and its implications for lithium ion batteries / S. Klink, E. Ventoza, W. Xia et al. // *Electrochemistry Communications.* – 2012. – Vol. 15, № 1. – P. 10–13.

77. Worsley, K. A. Functionalization and dissolution of nitric acid treated singlewalled carbon nanotubes / K. A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R. C. Haddon // J. Am. Chem. Soc.— 2009.— Vol. 131, № 50. — P. 18153–18158.

78. Pal, P.P. Dry Functionalization and doping of single-walled carbon nanotubes by ozone / P.P. Pal, T. Larionova, I.V. Anoshkin et. al. // J. Phys. Chem. C. — 2015. —Vol. 119, № 49. — P. 27821-27828.

79. Seo, K. Chirality- and diameter-dependent reactivity of NO₂ on carbon nanotube walls / K. Seo, K.A. Park, C. Kim et al. // Journal of the American Chemical Society. — 2005. — Vol. 127, № 45. — P. 15724-15729.

80. 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 г. — Т.60, № 5. — С. 157-158.

81. Wassei, J.K. The effects of thionyl chloride on the properties of graphene and graphene–carbon nanotube composites / J.K. Wassei, K.C. Cha, V.C. Tung, et al. // J. Mater. Chem. — 2011. — Vol. 21. — P. 3391–3396.

82. Bhavin, B. Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization / Bhavin B.P., Giovanni F., Goki E., Manish C. // Applied Phys. Letters. — 2007. — Vol. 90. — P. 1-3.

83. Bulusheva, L.G. Chlorinated holey double-walled carbon nanotubes for relative humidity sensors / L.G. Bulusheva, V.I. Sysoev, E.V. Lobiak et al. // Carbon. — 2019. — Vol. 148. — P. 413-420.

84. Kumanek, B. Enhancing thermoelectric properties of single-walled carbon nanotubes using halide compounds at room temperature and above / B. Kumanek, G. Stando, P. Stando et al. // Scientific Reports. — 2021. — Vol. 11, № 1. — P. 8649.

85. Glerup, M. Doping of Carbon Nanotubes / M. Glerup, V. Krstić, C. Ewels, M. Holzinger, G. van Lier // Doped Nanomaterials and Nanodevices; edited by W. Chen. — N.Y.: American Scientific Publishers. — 2008. — P. 169-242.

86. Zhao, J. Electronic and photonic properties of doped carbon nanotubes / J.

Zhao, R.-H. Xie // J. Nanosc. and Nanotechnol. – 2003. – Vol. 6, № 6. – P. 459–478.

87. Hirsch, A. Functionalization of carbon nanotubes / A.Hirsch, O.Vostrowsky // Topics in Current Chemistry. – 2005. – Vol. 245. – P. 193–237.

88. Huajie, H. Controlled growth of nanostructured MnO_2 on carbon nanotubes for high-performance electrochemical capacitors / H. Huajie, Z. Wenyaoyao, F. Yongsheng, W. Xin // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 152. – P. 480-488.

89. Шандаков, С.Д. Воздействие внешних условий на электронные свойства однослойных углеродных нанотрубок / С.Д. Шандаков, М.В. Ломакин, А. Г. Насибулин // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 21. – С. 23-31.

90. Oh, S. AuCl_3 chemical doping on defective graphene layer / S. Oh, G. Yang, J. Kim // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2015. – Vol. 33, № 2. – P. 021502.

91. Tsapenko, A.P. Highly conductive and transparent films of HAuCl_4 -doped single-walled carbon nanotubes for flexible applications / A.P. Tsapenko, A.E. Goldt, E. Shulga et al. // Carbon. – 2018. – Vol. 130. – P. 448-457.

92. Tsapenko, A.P. Aerosol-assisted fine-tuning of optoelectrical properties of SWCNT films / A.P. Tsapenko, S.A. Romanov, D. A. Satco, et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10, № 14. – P. 3961-3965.

93. Goldt, A.E. Highly efficient bilateral doping of single-walled carbon nanotubes / A.E. Goldt, O.T. Zarembo, M.O. Bulavskiy et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9, № 13. – P. 4514-4521.

94. Шандаков, С.Д., Влияние субмикронных частиц антрацита на условия аэрозольного синтеза и свойства углеродных нанотрубок / С.Д. Шандаков, М.С. Рыбаков, И.М. Чиркова и др.// Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 5. – С. 59-63.

95. Moisala, A. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor / A. Moisala, A.G. Nasibulin, D.P. Brown et al. // Chemical Engineering Science. – 2006. – Vol. 61, № 13. – P. 4393-4402.

96. Moisala, A. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods / A. Moisala, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov et al. // Carbon. – 2005. – Vol. 43, № 10. – P. 2066-2074.

97. Romanov, S.A. Highly efficient thermophones based on freestanding single-walled carbon nanotube films / S.A. Romanov, A.E. Aliev, B. V. Fine et al. // Nanoscale Horizons. – 2019. – Vol. 4, № 5. – P. 1158-1163.

98. Jorio, A. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G.S. Filho et al. // New Journal of Physics. – 2003. – Vol. 5. – P. 139-139.

99. Milnera, M. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes / M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany // Physical Review Letters. – 2000. – Vol. 84, № 6. – P. 1324-1327.

100. Araujo, P.T. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes / P.T. Araujo, S.K. Doorn, S. Kilina et al. // Physical Review Letters. – 2007. – Vol. 98, № 6. – P. 067401.

101. Zou, J. Strengthening and toughening effects by strapping carbon nanotube cross-links with polymer molecules / J. Zou, X. Zhang, J. Zhao et al. // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 135. – P. 123-127.

102. Liu, K. Carbon nanotube yarns with high tensile strength made by a twisting and shrinking method / K. Liu, Y. Sun, R. Zhou et al. // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21, № 4. – P. 045708.

103. Li, S. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers / S. Li, X. Zhang, J. Zhao et al. // Composites Science and Technology. – 2012. – Vol. 72, № 12. – P. 1402-1407.

104. Speight, J.G. Lange's Handbook of Chemistry / J.G. Speight. – McGraw-Hill Education LLC, 2004. – 1623 p.

105. Lipinska, M.E. New insights into the functionalization of multi-walled

carbon nanotubes with aniline derivatives / M.E. Lipinska, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Rereira et al. // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 3280-3294.

106. Das, A. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor / A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3, № 4. – P. 210-215.

107. Ellison, M.D. Adsorption of NH_3 and NO_2 on single-walled carbon nanotubes / M.D. Ellison, M.J. Crotty, D. Koh, et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 7938-7943.

108. Khare, B.N. Functionalization of carbon nanotubes by ammonia glow-discharge: experiments and modeling / B.N. Khare, P. Wilhite, R.C. Quinn et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, № 24. – P. 8166-8172.

109. Quang, N.H. Effect of NH_3 gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles / N.H. Quang, M. Van Trinh, B.-H. Lee, J.-S. Huh // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 113, № 1. – P. 341-346.

110. Kim, U.J. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes / U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, № 44. – P. 15437-15445.

111. Su, Y. Patterning flexible single-walled carbon nanotube thin films by an ozone gas exposure method / Y. Su, S. Pei, J. Du et al. // *Carbon*. – 2013. – Vol. 53. – P. 4-10.

112. Liu, B. Chirality-dependent reactivity of individual single-walled carbon nanotubes / B. Liu, H. Jiang, A. V. Krashennnikov et al. // *Small*. – 2013. – Vol. 9, № 8. – P. 1379-1386.

113. Pang, H. Low-temperature synthesis of manganese oxide–carbon nanotube-enhanced microwave-absorbing nanocomposites / H. Pang, A.M. Abdalla, R.P. Sahu et al. // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53, № 24. – P. 16288-16302.

114. Shen, J. Asymmetric deposition of manganese oxide in single walled

carbon nanotube films as electrodes for flexible high frequency response electrochemical capacitors / J. Shen, A. Liu, Y. Tu et al. // *Electrochimica Acta* – 2012. – Vol. 78. – P. 122-132.

115. Xia, H. Hydrothermal synthesis of MnO_2/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO_2 sheath hierarchy architecture for supercapacitors / H. Xia, Y. Wang, J. Lin, L. Lu // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7, № 1. – P. 33.

116. Gómez, S. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment / S. Gómez, N.M. Rendtorff, E.F. Aglietti et al. // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 379. – P. 264-269.

117. Ketolainen, T. Conductivity of AuCl_4 -functionalized carbon nanotube networks / T. Ketolainen, V. Havu, M.J. Puska // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, № 8. – P. 4627-4634.

118. Kim, K.K. Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl_3 doping / K.K. Kim, J.J. Bae, H.K. Park et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, № 38. – P. 12757-12761.

119. Choi, H.C. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes / H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, № 31. – P. 9058-9059.

120. Kim, K.K. Doping strategy of carbon nanotubes with redox chemistry / K.K. Kim, S.-M. Yoon, H.K. Park et al. // *New Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 34, № 10. – P. 2183.

121. Ermolaev, G.A. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films / G.A. Ermolaev, A.P. Tsapenko, V.S. Volkov et al. // *Applied Physics Letters*. – 2020. – Vol. 116, № 23. – P. 231103.

122. Queipo, P. CVD synthesis and radial deformations of large diameter single-walled CNTs / P. Queipo, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov et al. // *Current Applied Physics*. – 2009. – Vol. 9, № 2. – P. 301-305.

123. Chakrapani, N. Capillarity-driven assembly of two-dimensional cellular

carbon nanotube foams / N. Chakrapani, B. Wei, A. Carrillo et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. – Vol. 101, № 12. – P. 4009-4012.

124. Yu, X. Solvent-tunable microstructures of aligned carbon nanotube films / X. Yu, X. Zhang, J. Zou et al. // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – Vol. 3, № 17. – P. 160035.

125. Haynes, W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition* / W.M. Haynes. – CRC Press Book, 2014. – 2666 p.

126. Lu, W. State of the art of carbon nanotube fibers: opportunities and challenges / W. Lu, M. Zu, J. Byun et al. // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24, № 14. – P. 1805-1833.

127. Dini, Y. How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays / Y. Dini, J. Faure-Vincent, J. Dijon // *Carbon*. – 2019. – Vol. 144. – P. 301-311.

128. Han, B. Enhancement of the twisted carbon nanotube fibers properties by drawing processing and acid treatment / B. Han, E. Guo, X. Xue et al. // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 143. – P. 238-247.

129. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

130. Bellamy, L.J. *Organo-silicon compounds* / L.J. Bellamy // *The infra-red spectra of complex molecules*. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1975. – P. 374-384.

131. Wang, D. Tetrahydrofuran-functionalized multi-walled carbon nanotubes as effective support for Pt and PtSn electrocatalysts of fuel cells / D. Wang, S. Lu, S.P. Jiang // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, № 8. – P. 2964-2971.

132. Zhong, X. Continuous multilayered carbon nanotube yarns / X. Zhong, Y. Li, Y. Liu et al. // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22, № 6. – P. 692-696.

133. Misak, H.E. Electrical conductivity, strength and microstructure of carbon nanotube multi-yarns / H.E. Misak, S. Mall // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 75. – P. 76-84.

134. Hill, F.A. Storing energy and powering small systems with mechanical

springs made of carbon nanotube yarn / F.A. Hill, T.F. Havel, D. Lashmore et al. // *Energy*. – 2014. – Vol. 76. – P. 318-325.

135. Park, J. Mathematical model for the dynamic mechanical behavior of carbon nanotube yarn in analogy with hierarchically structured bio-materials / J. Park, J. Lee, D.-M. Lee et al. // *Carbon*. – 2019. – Vol. 152. – P. 151-158.

136. Zhang, X. Enhancement of friction between carbon nanotubes: an efficient strategy to strengthen fibers / X. Zhang, Q. Li // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 1. – P. 312-316.

137. Miao, M. Poisson's ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns / M. Miao, J. McDonnell, L. Vuckovic, S.C. Hawkins // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, № 10. – P. 2802-2811.

138. Cheng, M. Mechanical properties of Kevlar® KM2 single fiber / M. Cheng, W. Chen, T. Weerasooriya // *Journal of Engineering Materials and Technology*. – 2005. – Vol. 127, № 2. – P. 197-203.

139. Li, Q. Deformation mechanisms of carbon nanotube fibres under tensile loading by in situ Raman spectroscopy analysis / Q. Li, Y.-L. Kang, W. Qiu et al. // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22, № 22. – P. 225704.

140. Yang, L. Electronic structure of deformed carbon nanotubes / L. Yang, J. Han // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, № 1. – P. 154-157.

141. Minot, E.D. Tuning carbon nanotube band gaps with strain / E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova et al. // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 90, № 15. – P. 156401.

142. Cullinan, M.A. Carbon nanotubes as piezoresistive micro electromechanical sensors: Theory and experiment / M.A. Cullinan, M.L. Culpepper // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82, № 11. – P. 115428.

143. Wagner, C. Carbon nanotubes for mechanical sensor applications / C. Wagner, T. Blaudeck, P. Meszmer et al. // *Physica Status Solidi (A)*. – 2019. – Vol. 216, № 19. – P. 1900584.

144. Anike, J.C. Effect of twist on the electromechanical properties of carbon

nanotube yarns / J.C. Anike, K. Belay, J.L. Abot // Carbon. – 2019. – Vol. 142. – P. 491-503.

145. Zhou, J. Probing structure and strain transfer in dry-spun carbon nanotube fibers by depth-profiled Raman spectroscopy / J. Zhou, G. Sun, Z. Zhan et al. // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103, № 3. – P. 031912/

146. 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 et al. // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33, № 48. – P. 485501.

147. 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 et al. // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Vol. 269. – P. 115178.

148. Вершинина, А.И. Влияние функционализации сеток УНТ в газовой среде Cl_2 , NO_2 , 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.

149. Шандаков, С.Д. Декорирование углеродных нанотрубок наночастицами 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.

150. Вершинина, А.И. Влияние 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.

151. 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.

152. 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.

153. Vershinina, A.I., The Influence of CNT network functionalization in gaseous media Cl_2 , NO_2 , 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.

154. 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.

155. 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.

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

157. 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.