

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Воробьева Екатерина Андреевна

**АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ С ИХ ВКЛЮЧЕНИЕМ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в отделе физики атомного ядра Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ).

Научный руководитель – **Чеченин Николай Гаврилович**,
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты – **Борисов Анатолий Михайлович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»,
профессор

Булярский Сергей Викторович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН «Институт нанотехнологий
микроэлектроники РАН», главный научный
сотрудник

Образцова Елена Дмитриевна,
кандидат физико-математических наук, доцент
ФГБУН «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
РАН», заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится « » октября 2020 года в на заседании диссертационного совета МГУ.01.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5, 19-й корпус МГУ, аудитория 2-15.

E-mail: nav19iv@gmail.com

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/319503497/>

Автореферат разослан « » сентября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.05,
кандидат физико-математических наук

Н.А. Власова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

Разработке новых полимер-наноуглеродных композитов и исследованию их свойств уделяется большое внимание различными коллективами [23, 24]. Помимо важных прикладных вопросов разработки материалов с особыми функциональными свойствами, большой интерес представляют фундаментальные свойства гетерогенных систем. Так, изучение тепло- и электропроводности экспериментальных образцов композитов с

различным образом ориентированными углеродными нанотрубками позволяет ответить на ряд открытых теоретических вопросов, связанных с транспортом электронов и фононов как в самих многостенных нанотрубках (МУНТ), так и в гетеросистемах – композитах с включением МУНТ, а также внести некоторые корректировки в существующие модели проводимости гетероструктур. Благодаря этому в ближайшем будущем станет возможным создание материалов с необходимыми характеристиками, то есть целенаправленное конструирование композиционных материалов.

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

Степень разработанности

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

Проблемы вычисления эффективной проводимости композитных материалов с углеродными нанотрубками представляют как научный, так и практический интерес и

привлекают пристальное внимание исследователей. Это связано с тем, что, во-первых, такие неоднородные среды существенно отличаются от однородных и регулярно-неоднородных сред, что приводит к дополнительным математическим трудностям при описании таких систем, во-вторых, такие исследования необходимы для практического создания и применения нанокompозитов. Однако разработка новых композитов идет медленно. Основные трудности состоят в слабом взаимодействии системы нанотрубка – матрица и, возможно, в плохой диспергации нанотрубок по полимерной матрице. Ряд вопросов о протекании физических процессов в таких явлениях, как электропроводность и теплопроводность, в наносистемах до сих пор остается открытым.

Цель диссертационного исследования

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

Задачи диссертационного исследования

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

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

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

Научная новизна работы

1. Впервые детально исследованы условия и структура получающихся многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от типа подложки, от формы подачи катализатора (предосажденный или непрерывно подаваемый в реактор катализатор).

2. В случае непрерывного потока катализатора (НПК) были найдены оптимальные режимы (скорость потока и состав рабочей смеси, содержащей катализатор), при которых МУНТ растут в виде упорядоченного массива, ориентированного перпендикулярно поверхности подложки (вертикально ориентированные МУНТ – ВО УНТ) с размерами массива, сопоставимыми с размерами реактора, где поддерживается однородное температурное поле, и высотой до 2 мм.

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

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

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

Исследование электропроводности и теплопроводности в гетерогенных системах «полимерная матрица – углеродные нанотрубки» и приведенные в диссертации результаты важны для развития существующих моделей электронного и фононного транспорта. На практике в подавляющем большинстве случаев используются многостенные нанотрубки. Проведенное в диссертации компьютерное моделирование композита с ориентированными нанотрубками показало, что значительный вклад в термосопротивление композита дает контактное сопротивление на границе МУНТ-полимерная матрица. Контактное сопротивление может быть уменьшено с помощью оптимальной функционализации внешнего слоя МУНТ. Продемонстрировано, что функционализация может быть реализована химическими и физическими методами. В частности, ионное облучение позволяет модифицировать верхние слои МУНТ, создавая дефекты, тем самым меняя физические свойства и химическую активность МУНТ.

Методология диссертационного исследования

Теоретическую модель того или иного физического явления можно построить, основываясь на определенных экспериментальных данных. На сегодняшний день активно ведутся исследования проводимости нанокомпозитов на основе полимерной матрицы с включением углеродных нанотрубок, однако разброс экспериментальных данных очень велик. Связано это с различием способов получения как самих нанотрубок, так и

композитов. Слишком большое количество различных параметров не позволяет сделать конкретные полезные теоретические выводы – какую роль играет количество слоев в нанотрубках (их диаметр), как происходит транспорт электронов и фононов в различных направлениях ориентации УНТ в композите и т.д. В работе получены новые данные о микроструктуре ориентированных УНТ, о влиянии режимов синтеза на микроструктуру УНТ и композитов на их основе с привлечением большого арсенала экспериментальных методов, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, оптическую микроскопию, включая методы комбинационного рассеяния и т.д. Методом электронной сканирующей микроскопии проведены экспериментальные исследования влияния режимов осаждения и материала подложек на микроструктуру углеродных нанотрубок. Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы фазы частиц катализатора и места его локализации в углеродных нанотрубках (УНТ). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы образцы углеродных нанотрубок на предмет их дефектности.

Разработаны методы синтеза вертикально (перпендикулярно к поверхности подложки) и горизонтально (параллельно поверхности подложки) ориентированных УНТ [A1, A2, A3, A7] и полимерных композитов с их наполнением [A4, A5, A8, A10, A14], в работе было получено несколько серий образцов композитов: с различными ориентацией, структурой и диаметром УНТ. Проведены измерения электропроводности с помощью терраметра [A4] и теплопроводности [A5, A15] с помощью метода лазерной вспышки полученных композитов.

Положения, выносимые на защиту

1. Структура нанокластеров Fe в углеродных нанотрубках имеет моноклинную искаженную гранецентрированную решетку, соответствующей деформированной гамма-фазе железа, с моноклинной деформацией кубической симметрии с ортами $c > a = b$ и с квадратной базой, трансформированной в ромбическую.

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

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

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

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

Степень достоверности полученных результатов

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

Апробация результатов

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

- II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (29 - 31 мая 2019 года), г. Троицк, Россия, 29-31 мая 2019;

- XLV/ XLVIII/ XLIX Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 28 - 30 мая 2015 г./29 - 31 мая 2018 г./28-30 мая 2019, гор. Москва, Россия;

- VII научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции", ИХФ РАН, Россия, 17-19 апреля 2019;

- Научная конференция «Ломоносовские чтения», 2014 г. /17 - 25 апреля 2017 г. /15 - 25 апреля 2019 г., гор. Москва, Россия;

- IAA SciTech Forum 2018, Москва, РУДН, Россия, 13 - 15 ноября 2018 г.;

- VII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико–химические основы ионной имплантации», Нижний Новгород, Россия, 7-9 ноября 2018 г.;

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

- Первая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодёжи "Функциональные наноматериалы для космической техники", ФГУП "Центр Келдыша", 2009 г., гор. Москва, Россия.

Личный вклад автора в получение результатов

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

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

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

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

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

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 15 печатных работах, в том числе в 14 статьях в рецензируемых журналах (13 статей в журналах, индексируемых в

базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и 1 статья в издании, рекомендованном ВАК при Минобрнауки России). Результаты диссертации были использованы при создании 1 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации, содержащего 15 наименований, списка условных сокращений, списка литературы, содержащего 211 источников. Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая 53 рисунка и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлена степень разработанности, поставлены цели и задачи диссертационного исследования, определены объект и предмет исследования, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость работы, обоснованы методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, представлена информация об апробации работы.

Первая глава содержит обзор литературы по современному состоянию затрагиваемых в диссертации проблем. Обсуждаются закономерности влияния различных параметров синтеза на рост углеродных нанотрубок (УНТ), рассматриваются методы получения композитов с УНТ. Представлен обзор по исследованию электро- и теплопроводности композитов с углеродными нанотрубками. В первой главе показано, что существующий разброс среди экспериментальных и теоретических данных не позволяет выявить главные параметры, влияющие на характеристики синтезируемых нанотрубок и на электро- и теплопроводность композитов с включением УНТ, что мотивировало предпринятое в диссертации изучение влияния различных факторов на свойства УНТ и композитов на их основе.

Во второй главе приводится описание методик эксперимента и методов исследования. Рассмотрен способ получения углеродных нанотрубок, методы синтеза композитов с различной ориентацией углеродных нанотрубок, методы исследования структуры с помощью СЭМ, ПЭМ, ВРПЭМ, спектроскопии комбинационного рассеяния, методы исследования электро- и теплопроводности композитов с УНТ. Предложен метод модификации свойств углеродных нанотрубок с помощью ионного облучения.

Третья глава [A1, A2, A3, A6, A7, A15] посвящена структуре синтезируемых многостенных углеродных нанотрубок. Рассмотрены различные методы получения как неориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), так и получение ориентированных массивов МУНТ на различных подложках с использованием разного вида катализаторов (см. рисунок 1).

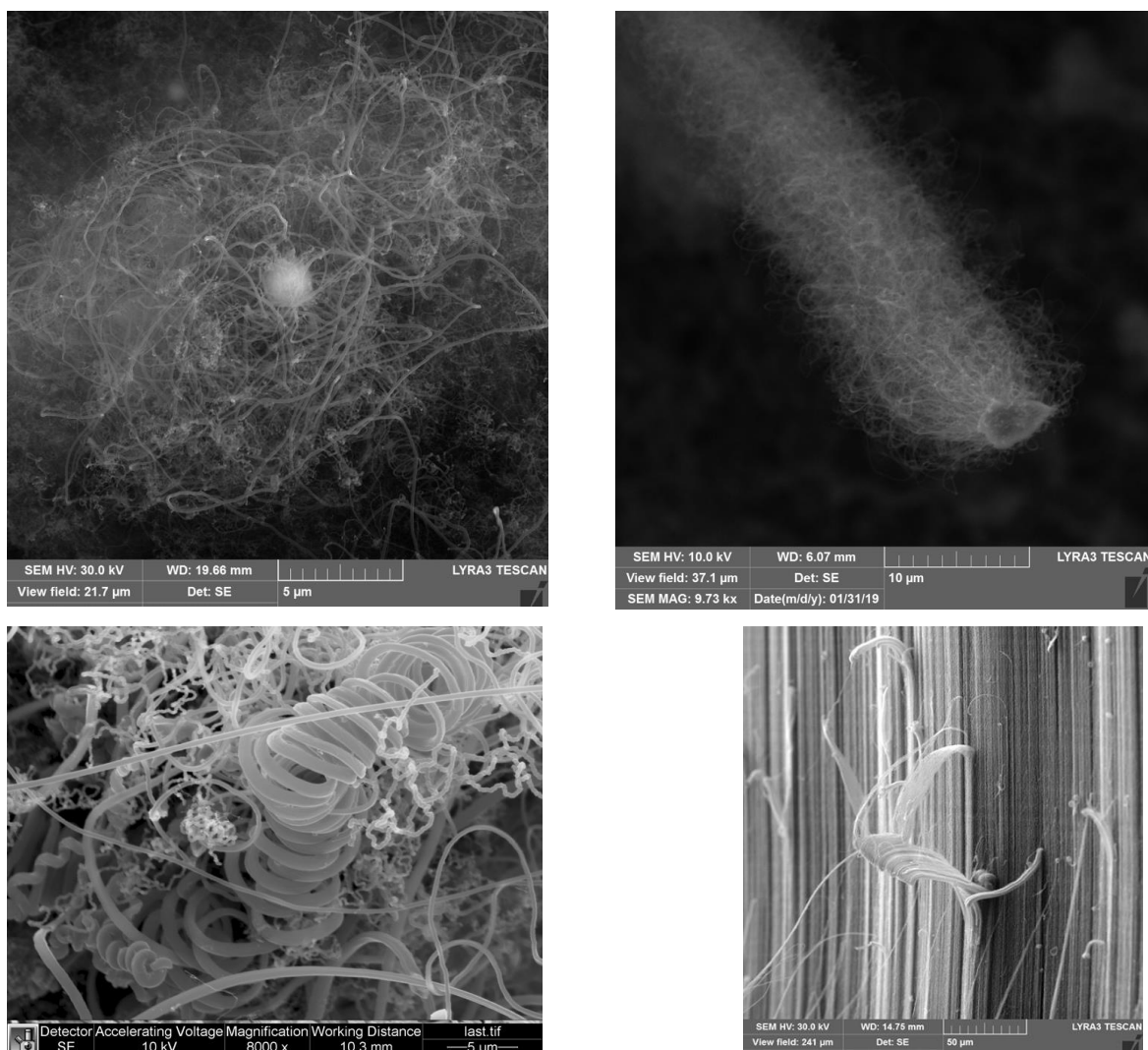


Рисунок 1 – СЭМ-изображения синтезируемых УНТ в различных режимах.

Большую роль играет не только катализатор как химическое соединение, но и чрезвычайно важен способ его введения в процесс пиролитического газофазного осаждения: в газовой фазе (испарение в горячей зоне из раствора), в виде нанопорошка, нанесение на подложку магнетронным напылением или электрохимически (с помощью электролиза) и т.п. С помощью сканирующей и просвечивающей, в том числе высокого разрешения,

электронной микроскопии изучена структура синтезируемых УНТ и включений катализатора (см. рисунок 2).

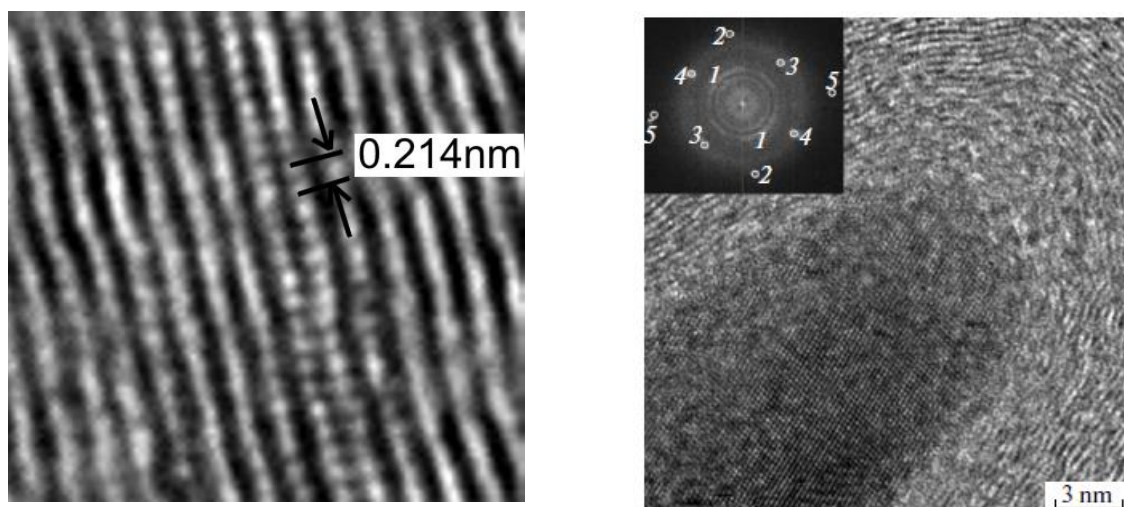


Рисунок 2 – Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии углеродной нанотрубки.

В четвертой главе [A4] приведены исследования электропроводности полимерных композитов с углеродными нанотрубками с различной ориентацией в матрице. Были синтезированы композиты с различными видами углеродных нанотрубок, однако наиболее важным параметром является ориентированность УНТ, что приводит к многократному росту электропроводности (см. рисунок 3).

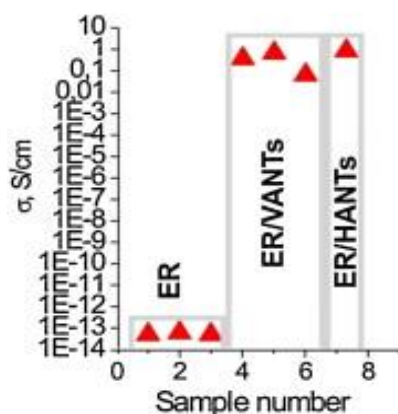


Рисунок 3 – Результаты измерения электропроводности композитов на основе полимерной матрицы с включение углеродных нанотрубок.

В пятой главе [A5, A15] приведены исследования теплопроводности композитов с углеродными нанотрубками. Однако роста на порядки как с электропроводностью не

наблюдается, что говорит о различных механизмах проводимости. Тем не менее в композитах с ориентированными нанотрубками наблюдается почти 19-кратный рост теплопроводности по сравнению с чистой полимерной матрицей (см. рисунок 4).

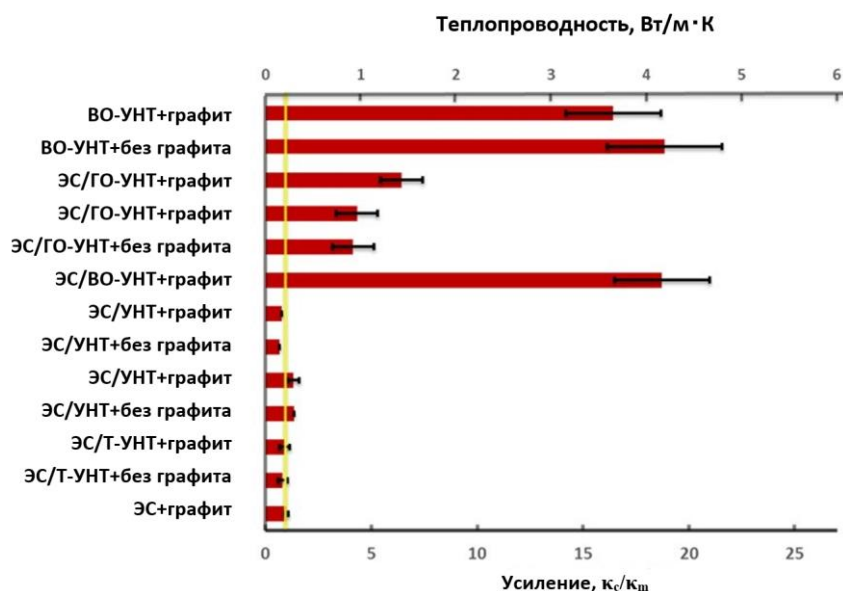
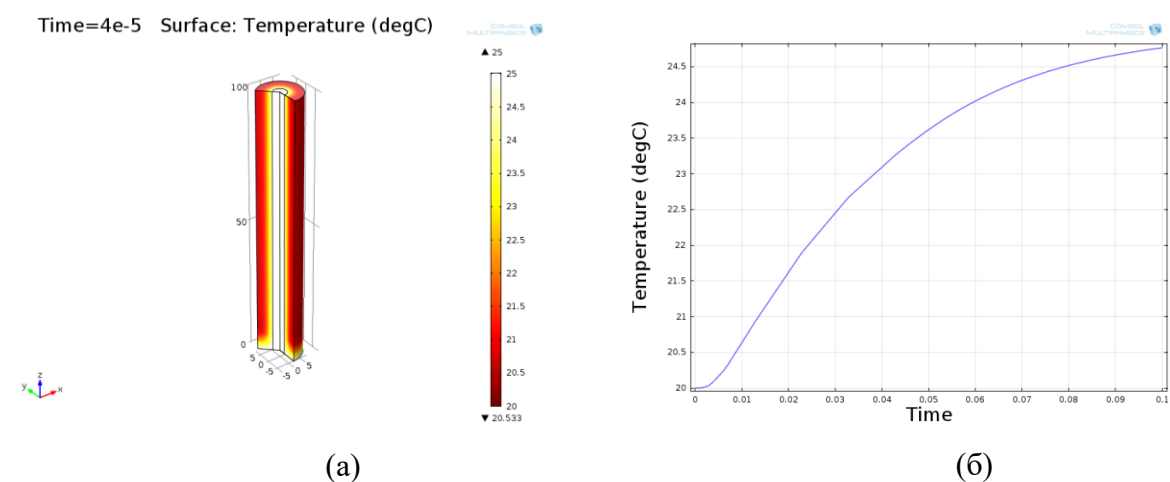
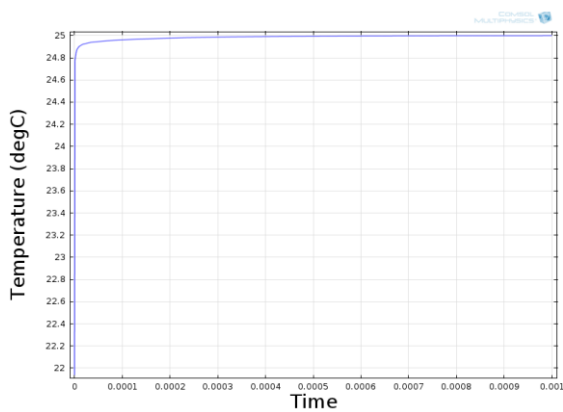


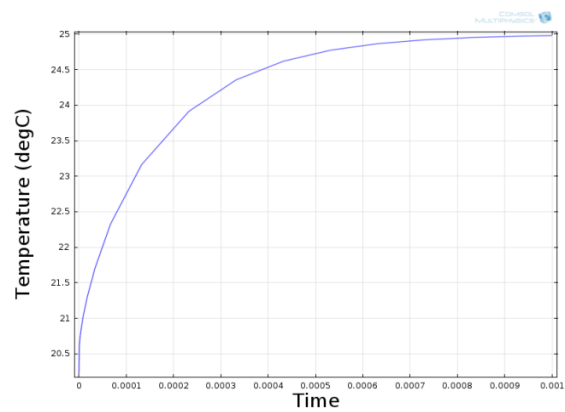
Рисунок 4 – Результаты измерения теплопроводности композитов на основе полимерной матрицы с включение углеродных нанотрубок.

Приведены результаты разработанной математической модели (см. рисунок 5). Математическая модель реализована в Comsol Multiphysics.

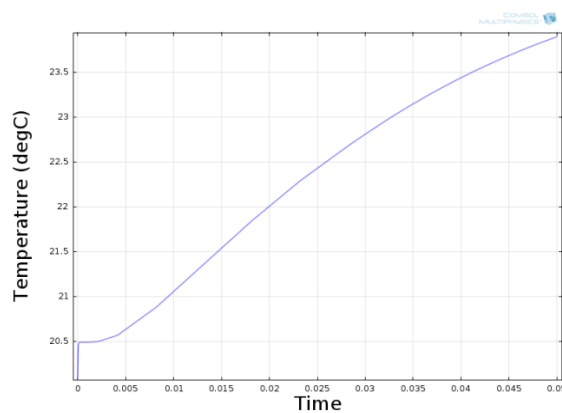




(В)



(Г)



(Д)

Рисунок 5 – (а) Распределение температуры в материале, рассчитанное в рамках модели.

Зависимость температуры от времени (результат моделирования): (б) – средняя температура верхней поверхности смолы без волокна, (в) – средняя температура поверхности углеродного волокна, (г) – средняя температура верхней поверхности композита с нулевым контактным тепловым сопротивлением, (д) – средняя температура верхней поверхности композита с бесконечно большим контактным тепловым сопротивлением.

Как видно из пятой главы, возникает необходимость образования связей на границе полимер-нанотрубка, что достигается путем функционализации. В данном случае многостенность углеродных нанотрубок является преимуществом (по сравнению с одностенными нанотрубками), так как можно функционализировать верхние слои, сохраняя целостность и проводимость внутренних слоев.

Кратко в третьей главе приведены исследования по химической функционализации [A11, A12], наиболее распространенной среди научного сообщества, а также ионному

облучению углеродных нанотрубок [А9]. В результате проведенных исследований получен патент на изобретение по данной тематике [А13, П1].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

5. Теплопроводность эпоксидной смолы с ориентированными УНТ (16,7 % по объему) в 18,5 раз превышает теплопроводность исходной эпоксидной смолы, а также превышает теплопроводность эпоксидной смолы с неориентированными УНТ. Однако несмотря на то, что теплопроводность композита возросла, она всё же гораздо ниже, чем прогнозировалась теорией в случае бездефектных УНТ, имеющих теплопроводность 3000 Вт/(м·К), но она сравнима с теплопроводностью незаполненных массивов УНТ. Нелинейное поведение

теплопроводности связано с взаимодействиями между УНТ и между УНТ и полимерной матрицей.

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

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

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

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

Публикации автора по теме диссертации

В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus, WoS, RSCI:

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

A2. А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, **Е.А. Воробьева**, А.А. Сердюков, Н.Г. Чеченин / Морфологические различия строения углеродных наноструктур и их связь с физическими

особенностями технологий синтеза // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70, **RINC: 0,410**.

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

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

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

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

A7. А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, **Е.А. Воробьева**, Д.А. Панкратов / Образование аксиально ориентированных полидисперсных наноуглеродных структур при газопиролитическом осаждении из циклогексана с ферроценом // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 3. – С. 72-78, **RINC: 0,410** [A.V. Makunin, N.G. Chechenin, **Е.А. Vorobyeva**, D.A. Pankratov / Formation of axially aligned polydisperse nanocarbon structures via chemical vapor deposition from cyclohexane with ferrocene // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, No. 3. – P. 530-534, **SJR: 0,278**].

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

A9. K.D. Kushkina, A.A. Shemukhin, **Е.А. Vorobyeva**, K.A. Bukunov, A.P. Evseev, A.A. Tatarintsev, K.I. Maslakov, N.G. Chechenin, V.S. Chernysh / Evolution of the multi-walled carbon

nanotubes structure with increasing fluence of He ion irradiation// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – Vol. 430. – P. 11-17, **Impact Factor: 1,323**.

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

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

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

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

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

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

Другие публикации автора:

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

Патент:

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

Список литературы:

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et. al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature 318, 162 (1985) DOI:10.1038/318162a0.
2. Nesterenko A.M., Kolesnik N.F., Akhmatov Y.S., Sukhomlin V.I. and Prilutski O.V. Metals. News of the Academy of Science, USSR, pp. 12-16, 3 (1982).
3. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354 56 (1991).
4. Bethune D.S., Kiang C.H., DeVries M.S., Gorman G., Savoy R., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, v. 363, p. 605– 606 (1993).
5. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. — 2004. — Vol. 306. — P. 666—669. — DOI:10.1126/science.1102896.
6. Дьячков П.Н., «Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения», 2006.
7. Дьячков П.Н., «Электронные свойства и применение нанотрубок», 2014.
8. Булярский С.В., «Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение», 478 стр., 2011.
9. Макунин А.В., Чеченин Н.Г., «Полимер-наночуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наночуглеродных структур», 2011, «Университетская книга».
10. Раков Э.Г., «Химия и применение углеродных нанотрубок», Успехи химии, 2001, т. 70, № 10, стр. 934-973.
11. Раков Э.Г., «Углеродные нанотрубки в новых материалах», Успехи химии, 2013, т. 82, № 1, стр. 27-47.
12. Елецкий А.В., «Углеродные нанотрубки», УФН, 1997, т. 167, № 9, стр. 945–972.

13. C. Chen, C. Liao, L. Wei, H. Zhong, R. He, Q. Liu, X. Liu, Y. Lai, C. Song, T. Jin & Y. Zhang. Carbon nanotube intramolecular p-i-n junction diodes with symmetric and asymmetric contacts. *Scientific Reports*, vol. 6, article number: 22203 (2016).
14. C. Dekker. How we made the carbon nanotube transistor. *Nature Electronics*, vol. 1, p. 518 (2018).
15. S. Lee, E.-M. Kim & Y. Lim. Near-zero temperature coefficient of resistance of hybrid resistor fabricated with carbon nanotube and metal alloy. *Scientific Reports*, vol. 9, article number: 7763 (2019).
16. J. Cools, D. Copic, Z. Luo, G. Callewaert, D. Braeken, M. De Volder. 3D Microstructured Carbon Nanotube Electrodes for Trapping and Recording Electrogenic Cells. *Advanced functional materials*, vol. 27, issue 36, 1701083 (2017).
17. S. Gbordzoe, R. Malik, N. Alvarez, R. Wolf and V. Shanov. Flexible Low-Voltage Carbon Nanotube Heaters and their Applications, *Advances in Carbon Nanostructures*, Adrian M.T. Silva and Sonia A.C. Carabineiro, IntechOpen, (2016). DOI: 10.5772/64054.
18. S. Lepak-Kuc, S. Boncel, M. Szybowicz, A. B. Nowicka, I. Jozwik, K. Orlinski, T. Gizewski, K. Koziol, M. Jakubowska & A. Lekawa-Raus. The operational window of carbon nanotube electrical wires treated with strong acids and oxidants. *Scientific Reports*, vol. 8, article number: 14332 (2018).
19. M. L. Geier, P. L. Prabhumirashi, J. J. McMorro, W. Xu, J.-W. T. Seo, K. Everaerts, C. H. Kim, T. J. Marks, M. C. Hersam. Subnanowatt Carbon Nanotube Complementary Logic Enabled by Threshold Voltage Control. *Nano Lett.* 13, 10, 4810-4814 (2013).
20. Zhang K., Chai Y., Yuen M.M., Xiao D.G., Chan P.C. Carbon nanotube thermal interface material for high-brightness light-emitting-diode cooling. *Nanotechnology*. 2008; 19(21): 215706. doi: 10.1088/0957-4484/19/21/215706.
21. S. Kaur, N. Raravikar, B. A. Helms, R. Prasher, D. F. Ogletree. Enhanced thermal transport at covalently functionalized carbon nanotube array interfaces. *Nature Communications*, vol. 5, article number: 3082 (2014).
22. G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M. D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, Arvind, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, A. Chandrakasan, Max M. Shulaker. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors, *Nature*, vol. 572, pp. 595–602 (2019).

23. I. A. Kinloch, J. Suhr, J. Lou, R. J. Young, P. M. Ajayan. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook (review), *Science* 02 Nov 2018: Vol. 362, Issue 6414, pp. 547-553, DOI: 10.1126/science.aat7439.

24. M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science* 339, 535–539 (2013). 10.1126/science.1222453pmid:23372006.