

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЖИДЕНКО ІЛЛЯ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.315.616.97

ДИСЕРТАЦІЯ
НАНОКОМПОЗИТИ З ПІДВИЩЕНОЮ ВОГНЕЗАХИСНОЮ
ЕФЕКТИВНІСТЮ ДЛЯ СЕНСОРНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

171 – Електроніка

17 – Електроніка та телекомунікації

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів, і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ / І.В. Жиденко /

Науковий керівник: Клим Галина Іванівна, д.т.н., професор

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Жиденко І.В. Наноккомпозити з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 – Електроніка, галузь знань 12 – Електроніка та телекомунікації, Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертація присвячена розв'язанню актуального науково-технічного завдання з експериментального дослідження та моделювання наноккомпозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки. Вона включає комплексне вивчення фізико-хімічних аспектів одержання наноккомпозитів, аналіз технологічних параметрів для досягнення максимальної термічної стійкості та оптимальних електричних властивостей. Дисертація також охоплює використання комп'ютерного моделювання для прогнозування поведінки матеріалів під впливом зовнішніх фізичних полів, а також для розробки методик оцінки перспектив підвищення вогнестійких властивостей та розширення функціональних застосувань композитних матеріалів з додаванням вуглецевих нанотрубок в умовах експлуатації.

У вступі розглянуто актуальність теми дисертації, визначено мету дослідження та сформульовано науково-технічні завдання для її досягнення. Описано зв'язок проведеного дослідження з науковими програмами та темами, викладено наукову новизну отриманих результатів, їх практичне значення та особистий внесок автора. Крім того, надано інформацію про апробацію результатів дослідження.

Метою дисертації є формування та дослідження наноккомпозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки, визначення оптимальних умов їхнього одержання та вивчення фізико-хімічних аспектів впливу нанотрубок на вогнетривкість отриманих матеріалів.

Об'єктом дослідження є наноккомпозити на основі полі(3,4-етилендіокситіофену) та епоксидні наноккомпозити з додаванням одностінкових

і багатостінкових вуглецевих нанотрубок, що мають потенціал для підвищення вогнетривкості, включно з фізико-хімічними аспектами синтезу цих нанокompозитів, способами контролю їхньої структури і програмними засобами та алгоритмами комп'ютерних симуляцій для моделювання процесів у цих матеріалах.

Предмет дослідження – вплив концентрації вуглецевих нанотрубок, технології отримання полімерних нанокompозитів та інших факторів на вогнетривкість та сенсорні властивості нанокompозитів, а також визначення оптимальних для зниження показників пожежонебезпечності параметрів одержання нанокompозитів через комп'ютерне моделювання.

У першому розділі проведено літературний огляд щодо технологій одержання нанокompозитів, методологій їх одержання. Показано, що додавання нанорозмірних елементів наповнення, таких як наночастинки, нанотрубки, у діелектричну матрицю дозволяє синтезувати матеріали з істотно покращеними фізичними властивостями. Інтенсивний розвиток в області розробки нових електропровідних полімерних композитів з використанням вуглецевих наповнювачів (нанотрубки, ультрадисперсні форми графіту, вуглецеві волокна та нитки) зумовлений широкими можливостями використання цих матеріалів в сенсорній електроніці, як захисні покриття. Попри значний об'єм досліджень у цій області, проблема вогнетривкості цих матеріалів до кінця не вивчена і потребує додаткових досліджень.

У другому розділі представлено особливості одержання нанокompозитів в вмістом одно- та багатостінкових нанотрубок, а також експериментальні методики їх дослідження та теоретичні моделі для комп'ютерних симуляцій. Описано методологію, а також програмно-апаратне забезпечення для електричної характеристики нанокompозитів. Проаналізовано специфіку постановки експериментів методами імпеданс-спектроскопії, підходи до опрацювання одержаних спектрів імпедансу у рамках різних алгоритмів, процедуру відбору та аналізу результатів, специфіку моделювання експериментальних спектрів методами еквівалентних кіл. Представлено

запропоновану методику вимірювання термічних властивостей полімерів з домішками вуглецевих нанотрубок.

У третьому розділі представлено результати теоретичних досліджень нанокompозитів, сформованих додаванням нанорозмірних елементів наповнення (нанотрубок) у діелектричну матрицю. Запропонована система чисельного моделювання нанотрубок у діелектричному середовищі, яка дозволяє параметризацію властивостей та візуалізацію результатів з використанням різних формалізмів опису електропровідності. Модель враховує ефект тунельної провідності, що має значний вплив на електричні взаємодії між нанорозмірними об'єктами. Комп'ютерні експерименти з дослідження системи «діелектрична матриця – нанотрубки» з урахуванням обмежуючих кутів показали, що ймовірність формування провідного шляху суттєво залежить від орієнтації нанотрубок, а для значних концентрацій орієнтованих нанотрубок максимальний поріг перколяції спостерігається для елементів довжиною 2-3 мкм. Симуляції доводять можливість контролю над орієнтацією нанотрубок у гібридних композитах за допомогою зовнішніх полів, таким чином, вказуючи на можливість динамічного керування їхніми електричними властивостями. Шляхом розрахунків для моделі показано, що при відстані тунелювання у межах 1,5-3 нм провідність нанокompозиту досягає 50 См/м при об'ємній концентрації нанотрубок 2%. Збільшення відношення довжини нанотрубок до діаметра до 120, дозволяє досягнути провідності 90 См/м при концентрації не більшій за 0,05%.

У четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень властивостей нанокompозитів. Для експериментів та оцінки можливостей практичного застосування формувалися композитні наноструктури «полімер – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімер – багатостінкові вуглецеві нанотрубки». Показано, що агрегація нанотрубок усередині полімеру більше властива композитам на основі багатостінкових нанотрубок. Проведено комплексне дослідження змін електричного опору одержаних нанокompозитних структур від температури, частоти прикладеної

змінної напруги та дози поглинутого бета- та гамма-випромінювання. Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу. Показано, що радіаційні дефекти, які створюються після поглинання дози випромінювання, призводять до створення рівнів захоплення, що вивільняються і дають внесок у електропровідність нанокompозитів у межах температур 230–260 К. Досліджено термічні властивості нанокомпозитів, які визначають їх вогнестійкість. Визначено, що ступінь диспергування нанотрубок у полімерній матриці відіграє значну роль у регулюванні вогнезахисної ефективності нанокомпозитів. Для теплового профілю зразків з часом диспергування нанотрубок 2 год характерною є пікова різниця температур у 55 °С, тоді як для зразків з часом диспергування нанотрубок 1 год така різниця не перевищує 50 °С. На основі порівняльного аналізу динаміки передачі тепла оцінено, що збільшення часу диспергування на 1 год покращує вогнетривкість на 15%. Встановлено вплив типу та концентрації нанотрубок з чистотою понад 95% на термічні характеристики полімерних нанокомпозитів. Оптимальний концентраційний діапазон для досягнення покращеної термічної стабільності та теплопровідності має межі 1,5-2,5%, а заміна одностінкових вуглецевих нанотрубок на багатостінкові при інших ідентичних умовах покращує вогнетривкість кінцевого нанокомпозиту орієнтовно на 25%.

Ключові слова: нанокомпозит, карбонові нанотрубки, полімер, епоксидна смола, епоксиполімер, діелектрик, електрична провідність, мікроструктура, наноструктура, перколяція, комп'ютерне моделювання, симуляція, вогнетривкість, опромінення, аналіз, детектування, термофізичні властивості, сенсор.

ABSTRACT

Zhydenko I.V. Nanocomposites with increased flame retardant efficiency for sensor electronics.

PhD Thesis for the Doctor of Philosophy degree in specialty 171 – Electronics, field of knowledge 12 – Electronics and Telecommunications, Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

PhD Thesis is devoted to the solution of the actual scientific and technical task of experimental research and modeling of nanocomposites with increased flame retardant efficiency for sensor electronics. It includes a comprehensive study of the physico-chemical aspects of obtaining nanocomposites, analysis of technological parameters to achieve maximum thermal stability and optimal electrical properties. The dissertation also covers the use of computer modeling to predict the behavior of materials under the influence of external physical fields, as well as to develop methods for evaluating the prospects for improving fire-resistant properties and expanding the functional applications of composite materials with the addition of carbon nanotubes in operational conditions.

In the introduction, the relevance of the topic of the dissertation is considered, the purpose of the research is determined, and the scientific and technical tasks for its achievement are formulated. The connection of the conducted research with scientific programs and topics is described, the scientific novelty of the obtained results, their practical significance and the author's personal contribution are described. In addition, information on the approbation of the research results is provided.

The aim of the dissertation is the formation and research of nanocomposites with increased flame retardant efficiency for sensor electronics, the determination of optimal conditions for their production and the study of physicochemical aspects of the influence of nanotubes on the fire resistance of the obtained materials.

The object of research is nanocomposites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and epoxy nanocomposites with the addition of single-walled and multi-walled carbon nanotubes, which have the potential to increase fire resistance, including the physicochemical aspects of the synthesis of these nanocomposites,

methods of controlling their structure and software means and algorithms of computer simulations for modeling processes in these materials.

The subject of the study is the influence of the concentration of carbon nanotubes, the technology of obtaining polymer nanocomposites and other factors on the fire resistance and sensory properties of nanocomposites, as well as the determination of the parameters of nanocomposites production that are optimal for reducing fire hazard indicators through computer modeling.

In the first chapter, a literature review was conducted on nanocomposite manufacturing technologies and their manufacturing methodologies. It is shown that the addition of nanosized filling elements, such as nanoparticles, nanotubes, to the dielectric matrix allows the synthesis of materials with significantly improved physical properties. Intensive development in the field of development of new electrically conductive polymer composites using carbon fillers (nanotubes, ultradisperse forms of graphite, carbon fibers and threads) is due to the wide possibilities of using these materials in sensor electronics as protective coatings. Despite the significant volume of research in this area, the problem of fire resistance of these materials has not been fully studied and requires additional research.

The second chapter presents the peculiarities of obtaining nanocomposites containing single- and multi-walled nanotubes, as well as experimental methods of their research and theoretical models for computer simulations. The methodology, as well as software and hardware for the electrical characterization of nanocomposites are described. The specifics of setting up experiments using impedance spectroscopy methods, approaches to processing the obtained impedance spectra within the framework of various algorithms, the procedure for selecting and analyzing results, and the specifics of modeling experimental spectra using equivalent circuit methods were analyzed. The proposed method of measuring the thermal properties of polymers with carbon nanotube impurities is presented.

The third chapter presents the results of theoretical studies of nanocomposites formed by adding nanosized filling elements (nanotubes) to the dielectric matrix. A system of numerical modeling of nanotubes in a dielectric medium is proposed, which

allows parameterization of properties and visualization of results using various formalisms for describing electrical conductivity. The model takes into account the effect of tunneling conduction, which has a significant impact on electrical interactions between nanoscale objects. Computer experiments on the study of the "dielectric matrix - nanotubes" system, taking into account the limiting angles, showed that the probability of the formation of a conductive path depends significantly on the orientation of the nanotubes, and for significant concentrations of oriented nanotubes, the maximum percolation threshold is observed for elements with a length of 2-3 μm . The simulations demonstrate the possibility of controlling the orientation of nanotubes in hybrid composites with the help of external fields, thus indicating the possibility of dynamic control of their electrical properties. Calculations for the model show that with a tunneling distance of 1.5-3 nm, the conductivity of the nanocomposite reaches 50 S/m with a volume concentration of nanotubes of 2%. Increasing the ratio of the length of the nanotubes to the diameter to 120 allows to achieve a conductivity of 90 S/m at a concentration of no more than 0.05%.

The fourth chapter presents the results of experimental studies of the properties of nanocomposites. Composite nanostructures "polymer - single-walled carbon nanotubes" and "polymer - multi-walled carbon nanotubes" were formed for experiments and assessment of practical application possibilities. It is shown that the aggregation of nanotubes inside the polymer is more characteristic of composites based on multi-walled nanotubes. A comprehensive study of changes in electrical resistance of the obtained nanocomposite structures as a function of temperature, frequency of applied alternating voltage, and dose of absorbed beta and gamma radiation was carried out. It is shown that the addition of nanotubes to the polymer increases electrical conductivity and improves sensitivity to radiation exposure. It is shown that the radiation defects that are created after the absorption of the radiation dose lead to the creation of capture levels that are released and contribute to the electrical conductivity of nanocomposites in the temperature range of 230–260 K. The thermal properties of nanocomposites, which determine their fire resistance, have been studied. It was determined that the degree of dispersion of nanotubes in the polymer matrix plays a

significant role in regulating the flame-retardant efficiency of nanocomposites. A peak temperature difference of 55 °C is characteristic for the thermal profile of samples with a nanotube dispersion time of 2 h, while for samples with a nanotube dispersion time of 1 h such a difference does not exceed 50 °C. Based on the comparative analysis of heat transfer dynamics, it is estimated that increasing the dispersion time by 1 hour improves fire resistance by 15%. The effect of the type and concentration of nanotubes with a purity of more than 95% on the thermal characteristics of polymer nanocomposites was established. The optimal concentration ranges for achieving improved thermal stability and thermal conductivity has limits of 1.5-2.5%, and replacing single-walled carbon nanotubes with multi-walled ones under otherwise identical conditions improves the fire resistance of the final nanocomposite by approximately 25%.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, polymer, epoxy resin, epoxypolimer, dielectric, electrical conductivity, microstructure, nanostructure, percolation, computer modeling, simulation, fire resistance, irradiation, analysis, detection, thermophysical properties, sensor.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2022). Impedance analysis of PEDOT:PSS/CNT composites below percolation threshold. *Applied Nanoscience*. 12(1), 1263-1266. (індексуються у Scopus, кuartиль Q1).

<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01810-x>,

<https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-021-01810-x>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

2. Karbovnyk, I., Klym, H., Piskunov, S., Popov, A. A., Chalyu, D., Zhydenko I., Lukashevych, D. (2020). The impact of temperature on electrical properties of polymer-based nanocomposites. *Low Temperature Physics*, 2020, 46(12), p. 1231-1234. (індексуються у Scopus, кuartиль Q3).

<https://doi.org/10.1063/10.0002479>, <https://pubs.aip.org/aip/ltp/article-abstract/46/12/1231/252722/The-impact-of-temperature-on-electrical-properties?redirectedFrom=fulltext>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень електричних властивостей нанокмпозитів, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

3. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2023). Low temperature electrical behavior of PEDOT: PSS polymer composites reinforced with single/multi-walled carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 756(1), 94-100. (індексуються у Scopus, кuartиль Q4).

<https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2115743>,

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421406.2022.2115743>

Особистий внесок здобувача: участь у експериментах з низькотемпературних досліджень електричних властивостей нанокмпозитів, опрацювання

результатів досліджень, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

4. Zhydenko, I., Klym, H. (2022). Simulation of the tunneling conductivity in refractory nanotube/dielectric composite systems. *Electronics and information technologies*. 19, 26-37. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<https://doi.org/10.30970/eli.19.2>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/3794>

Особистий внесок здобувача: моделювання тунельної провідності у наноккомпозитах, наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, написання статті.

5. Zhydenko I., Klym H. (2023). Radiation-induced alterations in the electrical characteristics of PEDOT:PSS/CNT nanocomposites. *Electronics and information technologies*, 23, 3-13. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<http://dx.doi.org/10.30970/eli.23.1>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/3968>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів радіаційних досліджень наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками, участь у інтерпретації результатів, написання статті.

6. Zhydenko I., Klym H. (2023). Simulating field-induced percolation in a three-dimensional array of straight nanotubes. *Electronics and information technologies*, 24, 3-12. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<http://dx.doi.org/10.30970/eli.24.1>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/4339>

Особистий внесок здобувача: розроблення моделі перколяції нанотрубок у діелектричній матриці, реалізація 3D моделювання, написання статті.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Karbovnyk, I., Olenych, Y., Klym, H., Bolesta, I., Lukashevych, D., Chalyu, D., & Zhydenko, I. (2019). SEM and electrical studies of carbon nanotube reinforced PEDOT:PSS layers. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 16-18 April 2019, Kyiv, Ukraine, 344-347.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783638>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8783638/>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів мікроструктурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

8. Karbovnyk, I., Klym, H., Lukashevych, D., Chalyu, D., & Zhydenko, I. (2020). Electrical behavior of single/multi-walled carbon nanotubes composites. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 22-24 April 2020, Kyiv, Ukraine, 351-354.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088783>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9088783>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

9. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., & Chalyu, D. (2022). Influence of radiation on the electrical properties of nanocomposites. *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 10-14 October 2022, Kyiv, Ukraine, 274-277.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927074>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9927074>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень електричного опору наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

10. Zhydenko, I., Klym, H., Chalyy, D., & Karbovnyk, I. (2022). Modeling of percolation effect in arrays of curved nanotubes. *2022 IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET)*, 22-26 February 2022, Lviv-Slavske, Ukraine, 829-832.

<http://dx.doi.org/10.1109/TCSET55632.2022.9767063>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9767063>

Особистий внесок здобувача: моделювання перколяції у нанокмполімерах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

11. Zhydenko, I., Klym, H., Chalyy, D., & Karbovnyk, I. (2023). Electrical and structural properties of PEDOT:PSS polymer matrices reinforced with carbon nanotubes. *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 10-15 September, Bratislava, Slovakia, NSS13-1-4.

<http://dx.doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310870>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10310870>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

12. Karbovnyk, I., Lukashevych, D., Chalyy, D., Olenych, I., Klym, H., Zhydenko, I. (2019). Electrical and structural properties of PEDOT:PSS polymer composites reinforced with single/multi-walled carbon nanotubes. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019)*, 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine, 226.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

13. Lykashevych, D., Zhydenko I., Chalyy, D. Karbovnyk, I., Klym, H. (2019). Study of electrical behavior of polymer-nanotubes composites. *Abstracts of the*

Eighteenth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, 42.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

14. Karbovnyk, I. Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., Lukashevych, D. (2020). Single/multi-walled nanotubes composites studied at low temperatures. *Proceedings of the Tenth International Conference "Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials" dedicated to the memory of Oleh Parasyuk and Iwan Kityk (RNAOPM-2020)*, Lutsk–Lake «Svityaz'», Ukraine, 25-29 June 2020, 71.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів низькотемпературних досліджень електричних властивостей нанокмпозитів, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

15. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Lukashevych, D., Zhydenko, I. (2020). Impedance analysis of PEDOT:PSS/CNT composites below percolation threshold. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*, 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine, 195.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

16. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., Lukashevych, D. (2021). Nanocomposite structures for radiation sensing and shielding. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021)*, 25-27 August 2021, Lviv, Ukraine, 202.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

17. Zhydenko, I., Chalyu, D., Karbovnyk, I., Klym, H. (2022). PEDOT:PSS polymer matrices reinforced with carbon nanotubes: electrical and structural

properties. *Abstracts of the 10th International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022, 220.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

18. Zhydenko, I., Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D. (2022). Influence of frequency and temperature on electrical resistivity of polymer-based nanocomposites. *Abstracts of the 10th International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022, 221.

Особистий внесок здобувача: участь у постановці експериментів, опрацювання результатів експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

19. Karbovnyk, I., Zhydenko, I., Chalyu, D., Klym, H. (2022). Structural and electrical study of PEDOT:PSS nanocomposites before and after irradiation. *International Conference 2022 E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 19-22 September, 2022. M.P.36.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів дослідження радіаційних впливів на нанокмпозити, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

20. Zhydenko, I., Chalyu, D., Klym, H., Karbovnyk, I. (2022). Thermo-physical properties of epoxy resin reinforced by single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Abstracts of the Twentieth Young Researchers’ Conference - Materials Science and Engineering*, November 30 – December 2, 2022, Belgrade, Serbia, 48.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокмпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

21. Zhydenko, I., Klym, H. (2023). Impedance studies of PEDOT:PSS/CNTs nanocomposites. *Abstracts of the Young scientists conference on semiconductor physics «Lashkaryov's readings»*, April 4-5, 2023, Kyiv, Ukraine, 12.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

22. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Enhancing the thermo-physical characteristics of epoxy resin through single- and multi-walled carbon nanotube reinforcement. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2023)*, Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023, 231.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокомпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

23. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Simulating the formation of conductive networks in composites containing nanotubes. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2023)*, Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023, 236.

Особистий внесок здобувача: моделювання перколяції у нанокомпозитах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

24. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Enhanced thermo-physical properties of epoxy resin with carbon nanotube reinforcements. *International Conference 2023 E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 18-21 September, 2023, 24_1467.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокомпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

25. Zhydenko, I., Klym, H. (2024). Parametric modelling of conductivity in percolating nanotube networks. *Young scientists conference on semiconductor physics «Lashkaryov's readings-2024»*, 3-4 April, 2024, Kyiv, Ukraine, 45.

Особистий внесок здобувача: моделювання провідності у нанокompозитах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

ЗМІСТ

ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. НАНОКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У СУЧАСНІЙ СЕНСОРНІЙ ЕЛЕКТРОНІЦІ	30
1.1. Особливості синтезу нанокмползитів.....	30
1.2. Експериментальні методи характеристизації.....	43
Існуючі підходи до моделювання нанокмползитів.....	47
Спрямована перколяція та напівнаправлена перколяція.....	48
1.3.2. Тунельна перколяція.....	49
1.3.3. Подвійна перколяція.....	52
1.4. Нанокмползитні структури на основі нанотрубок.....	54
1	
Вогнезахисні полімерні нанокмползити на основі нановуглецю.....	61
Висновки до розділу 1.....	67
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ	69
2.1. Фізико-хімічні аспекти синтезу нанокмползитів.....	69
2.2. Методологія мікроструктурних досліджень.....	71
2.3. Методика дослідження електричних властивостей нанокмползитів.....	72
2.3.1. Метод дослідження температурної залежності електричних властивостей нанокмползитів при низьких температурах.....	72
2.3.2. Методика імпедансних електричних досліджень наноструктурованих матеріалів.....	73
2.4. Методика вимірювання термічних властивостей полімерів з домішками вуглецевих нанотрубок.....	81
2.4.1. Концепція вимірювань.....	81
2.4.2. Будова вимірювальної установки.....	83
2.4.3. Елементи автоматизації вимірювань.....	84
и	

2.4.4. Програмне забезпечення.....	86
2.5. Програмні засоби та алгоритми комп'ютерних симуляцій процесів у нанокомпозитах.....	88
Висновки до розділу 2.....	94
РОЗДІЛ 3. КОМП'ЮТЕРНІ ЕКСПЕРИМЕНТИ З ВСТАНОВЛЕННЯМ ВИЗНАЧАЛЬНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ.....	96
3.1. Комп'ютерні симуляції електропровідності у композитних системах нанотрубки/діелектрик.....	98
3.1.1 Вивчення ефекту перколяції у масивах нанотрубок.....	98
3.1.2. Моделювання перколяції у 3D.....	99
3.1.3. Розрахунок електропровідності нанокомпозитної системи у рамках перколяційної моделі.....	105
3.2. Вплив геометричних параметрів та орієнтації нанотрубок на електричні властивості нанокомпозиту.....	109
3.3. Комп'ютерне моделювання ефекту перколяції у масивах вигнутих нанотрубок.....	113
3.4. Моделювання кореляція технологічних параметрів із змінами фізичних властивостей нанокомпозитів на основі полімерів.....	119
Висновки до розділу 3.....	121
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ЇХ ВОГNETРИВКІСТЬ....	123
4.1. Електронно-мікроскопічні дослідження нанокомпозитів на основі полімерів.....	123
4.2. Вплив температури на електричні властивості нанокомпозитів....	128
4.3. Вивчення частотних характеристик нанокомпозитних систем за різних температур.....	137
4.4. Вплив низьких температур на електричні властивості нанокомпозитів на основі полімерів.....	142
4.5. Аналіз імпедансу композитів PEDOT:PSS/CNT нижче порогу перколяції.....	145

4.6. Вплив радіаційного випромінювання на електричні властивості нанокомпозитів.....	149
4.7. Дослідження термічних властивостей, які визначають вогнестійкість нанокомпозитів.....	156
4.7.1. Ефективність при різних ступенях дисперсії.....	147
4.7.2. Співставлення термічних відкликів полімерів з додаванням одностінкових та багатостінкових нанотрубок.....	163
Висновки до розділу 4.....	165
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	167
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	170
ДОДАТКИ.....	184

ПЕРЕЛІК ОСНОВНИХ УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

PEDOT:PSS – полі(3,4-етилендіокситіофену)

BHT/CNT – вуглецеві нанотрубки

OSBHT/SWCNT – одностінкові вуглецеві нанотрубки

BSBHT/MWCNT – багатостінкові вуглецеві нанотрубки

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп

СЕМ/SEM – сканувальна електронна мікроскопія

ІЧ – інфрачервона камера

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Пожежі, викликані займанням і горінням полімерних виробів, характеризуються низкою небезпечних аспектів, таких як інтенсивне підвищення температури, розтікання розплавлених матеріалів та краплепадіння, висока густина диму і токсичність продуктів розкладу та горіння. Значна кількість пожеж, пов'язаних з горінням полімерів, стосується житлових чи офісних споруд.

Для зменшення ризиків, пов'язаних з горінням полімерів, необхідно розробляти нові матеріали з покращеними вогнезахисними властивостями. Одним з перспективних напрямків пошуку таких матеріалів є одержання нанокомпозитних полімерів. Завдяки включенню нанотрубок у полімерну матрицю можна досягти значного підвищення термічної стабільності та зменшення швидкості горіння. Крім того, нанокомпозити можуть значно знижувати токсичність продуктів горіння та утворення диму.

Нанокомпозитні матеріали з підвищеною вогнезахисною ефективністю мають ключове значення і для розвитку сучасної сенсорної електроніки. Завдяки своїм унікальним властивостям, таким як вже згадана термічна стабільність та механічна міцність, нанокомпозити на основі нанотрубок розширюють функціональні можливості сенсорних пристроїв, що можуть ефективно реагувати на зміни в навколишньому середовищі. Робочий діапазон температур для таких сенсорів є ширшим, що є критичною перевагою при експлуатації у високотемпературних умовах або потенційно небезпечних середовищах.

Забезпечення вогнезахисних властивостей та поєднання цих властивостей із іншими експлуатаційними характеристиками у нанокомпозитах дозволяє створювати матеріали, які не тільки виконують свої основні функції, але й зберігають свою структуру та функціональність при впливі високих температур або вогню. Таким чином, розробка нанокомпозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю є актуальною науковою проблемою в контексті забезпечення надійності та безпеки сенсорної електроніки в екстремальних умовах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалася відповідно до наукового напрямку кафедри електронної інженерії «Розробка нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсоріці», а також відповідно до тематичних планів і науково-дослідних робіт Національного університету «Львівська політехніка», відповідно до Закону України № 433-IV – Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні. Частина дисертаційних досліджень виконана в межах держбюджетних науково-досліджених робіт Міністерства освіти і науки України для молодих вчених «Функціональні наноматеріали для адаптивного роботизованого інформаційно-вимірювального комплексу оборонного спрямування» (№ державної реєстрації 0119U100435) та «Оптимізовані нанокompозити та сенсорні структури для оборонних систем контролю безпеки та виявлення загроз» (№ державної реєстрації 0116U004411).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертації є формування та дослідження нанокompозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки, визначення оптимальних умов їхнього одержання та вивчення фізико-хімічних аспектів впливу нанотрубок на вогнетривкість отриманих матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідне розв'язання таких завдань:

- провести аналіз сучасних методів одержання нанокompозитів на основі полімерів та нанотрубок, визначити перспективні підходи для підвищення їхньої вогнезахисної ефективності;
- розробити та апробувати методику одержання епоксидних нанокompозитів та PEDOT композитів (PEDOT:PSS) з додаванням вуглецевих нанотрубок;
- дослідити вплив концентрації нанотрубок, типу нанотрубок, часу диспергування та інших технологічних параметрів на структурні характеристики та термічні/вогнезахисні властивості нанокompозитів;

- розробити та застосувати алгоритми комп'ютерного моделювання для прогнозування та розрахунку властивостей нанокompозитів з додаванням нанотрубок;
- отримати та дослідити нанокompозити з підвищеною вогнезахисною ефективністю в контексті особливостей їхньої структури, електропровідності та теплопровідності;
- виявити та проаналізувати механізми, що забезпечують підвищену вогнетривкість нанокompозитів, комбінуючи результати моделювання та експериментальні спостереження, встановити оптимальні умови одержання нанокompозитів для досягнення максимального вогнезахисного ефекту;
- оцінити можливості практичного застосування отриманих та досліджених нанокompозитів у системах з підвищеною пожежною безпекою та сенсорній електроніці.

Об'єктом дослідження є нанокompозити на основі полі(3,4-етилендіокситіофену) та епоксидні нанокompозити з додаванням одностінкових і багатостінкових вуглецевих нанотрубок, що мають потенціал для підвищення вогнетривкості, включно з фізико-хімічними аспектами синтезу цих нанокompозитів, способами контролю їхньої структури і програмними засобами та алгоритмами комп'ютерних симуляцій для моделювання процесів у цих матеріалах.

Предмет дослідження – вплив концентрації вуглецевих нанотрубок, технології отримання полімерних нанокompозитів та інших факторів на вогнетривкість та сенсорні властивості нанокompозитів, а також визначення оптимальних для зниження показників пожежонебезпечності параметрів одержання нанокompозитів через комп'ютерне моделювання.

Методи дослідження. Нанокompозити з підвищеною вогнезахисною ефективністю отримано на основі полімерної матриці з додаванням вуглецевих нанотрубок різних типів і концентрацій. У роботі використано методи сканувальної електронної мікроскопії (SEM/SEM) для дослідження морфології та структури нанокompозитів, а їхні електричні властивості досліджено за

допомогою імпедансної спектроскопії, а також методів вимірювання електропровідності при різних температурах. Проведено комп'ютерні симуляції електропровідності у композитних системах нанотрубки/діелектрик з використанням алгоритмів моделювання перколяційних процесів та оптимізації параметрів. Термічний профіль нанокompозитних зразків вимірювався шляхом поступового нагрівання і охолодження зразків у контрольованих умовах, з фіксуванням температурних зміни за допомогою термопар та інфрачервоної камери (ІЧ).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що у роботі *вперше*:

- спрогнозовано електричні властивості полімерних нанокompозитів та оптимальні параметри для досягнення перколяції з врахуванням геометрії нанотрубок, просторового розподілу нанотрубок і тунельного ефекту шляхом комп'ютерної симуляції перколяційних процесів на моделі нанокompозиту. Показано, що при відстані тунелювання у межах 1,5-3 нм провідність нанокompозиту досягає 50 См/м при об'ємній концентрації нанотрубок 2%. Збільшення відношення довжини нанотрубок до діаметра до 120, дозволяє досягнути провідності 90 См/м при концентрації не більшій за 0,05%;

- побудовано еквівалентну електричну схему заміщення на основі експериментальної імпедансної спектроскопії на ділянці частот від 100 Гц до 1 МГц, у якій ємність елементу постійної фази зростає від $1,86 \times 10^{-7}$ Ф для концентрації нанотрубок 0,5% та до $1,26 \times 10^{-6}$ Ф для концентрації нанотрубок 2,5%. Це зростання вказує на формування міжфазних зон, які сприяють збільшенню поляризаційної здатності матеріалу та проявляється у покращенні здатності нанокompозиту до розсіювання тепла, що свідчить про їх вогнетривкість;

- встановлено, що одночасний вплив β -випромінювання з середньою енергією 0,17 МеВ та γ -випромінювання з середньою енергією 0,19 МеВ збільшує електричний опір нанокompозитів на 2 кОм. Радіаційні дефекти, які створюються після поглинання дози випромінювання, призводять до створення

рівнів захоплення, що вивільняються і дають внесок у електропровідність нанокompозитів у межах температур 230–260 K;

- визначено, що ступінь диспергування нанотрубок у полімерній матриці відіграє значну роль у регулюванні вогнезахисної ефективності нанокompозитів. Для теплового профілю зразків з часом диспергування нанотрубок 2 год характерною є пікова різниця температур у 55 °C, тоді як для зразків з часом диспергування нанотрубок 1 год така різниця не перевищує 50 °C. На основі порівняльного аналізу динаміки передачі тепла оцінено, що збільшення часу диспергування на 1 год покращує вогнетривкість на 15%;

- встановлено вплив типу та концентрації нанотрубок з чистотою понад 95% на термічні характеристики полімерних нанокompозитів. Оптимальний концентраційний діапазон для досягнення покращеної термічної стабільності та теплопровідності має межі 1,5-2,5%, а заміна одностінкових вуглецевих нанотрубок на багатостінкові при інших ідентичних умовах покращує вогнетривкість кінцевого нанокompозиту орієнтовно на 25%.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати містять відомості про технологію і умови отримання, особливості структурної інженерії та пов'язане з цим покращення вогнестійких властивостей нанокompозитів, що може бути використано для розробки нових матеріалів з підвищеною вогнезахисною ефективністю. Нанокompозити з контрольованою електропровідністю та чутливістю до зовнішніх фізичних полів дозволять створювати сенсорні системи нового покоління, здатні до самодіагностики свого функціонального стану та адаптивні до змін у навколишньому середовищі. Розроблені моделі для комп'ютерної симуляції електропровідності та перколяційних процесів у нанокompозитах зменшують час, необхідний для прогнозування та властивостей нових матеріалів, забезпечуючи швидше впровадження інноваційних матеріалів у виробництво. Напрацьована методика аналізу температурних профілів є корисною для інженерів, які займаються

розробкою нових багатофункціональних матеріалів для протипожежного захисту.

Одержані результати досліджень дисертації також впроваджено у навчальний процес для викладання дисципліни «Спеціалізовані мікро-наносенсорні системи» для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр», що навчаються за спеціальністю 123 «Комп'ютерна інженерія, дисципліни «Сучасні нанотехнології в електроніці» для аспірантів, що навчаються за спеціальністю 123 «Комп'ютерна інженерія», а також у науково-дослідну роботу для молодих вчених «Оптимізовані нанокомпозити та сенсорні структури для оборонних систем контролю безпеки та виявлення загроз» (№ держ. реєстру 0122U000807).

Особистий внесок здобувача. Основний зміст роботи, всі теоретичні та практичні результати, дослідження і висновки, які представлено до захисту, одержані автором особисто. Особисто здобувачеві належать наступні результати: опрацювання результатів імпедансних досліджень нанокомпозитів, моделювання та опис експериментальних результатів [1,15,21], участь у постановці експериментів, опрацювання та опис результатів дослідження електричних та структурних властивостей нанокомпозитів [2,3, 7,8,11-14, 17-19], імплементація моделі перколяції нанотрубок у діелектричній матриці а також інтерпретація одержаних результатів [4,6], проведення чисельних розрахунків параметрів перколяції нанотрубок у непровідній матриці, а також опис одержаних результатів [10,23,25], результати експериментальних досліджень електричного опору наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками та опис одержаних результатів [11-13], аналіз результатів дослідження радіаційних впливів [5,9,16], проведення температурних вимірювань, постановка експерименту, опрацювання результатів дослідження та інтерпретація результатів [20,22,24]. У всіх публікаціях здобувач самостійно проводив опрацювання результатів експериментальних досліджень, здійснював математичне моделювання та описував одержані результати. Ідеї, положення чи

гіпотези інших авторів, які наявні в дисертації, мають відповідні посилання і використані лише для підсилення ідей та результатів.

Іншим авторам спільних публікацій належить: постановка експериментальних досліджень електричних властивостей нанокompозитів [1-3, 7,8, 11-19] (І. Karbovnyk, І. Olenych), розроблення загальної концепції роботи [1-25] (Klym H., Volesta I., мікроструктурні дослідження [2] (Piskunov S., Popov A.A.), участь у розробленні програм для аналізу [7] (Olenych Y.), обговорені результатів дослідження [1-3, 7-24] (Chalyu D.), часткове опрацювання експериментальних досліджень [1-3, 7, 13-16] (Lukashevych D.).

Апробація результатів дисертації. Основні теоретичні положення та практичні результати дисертації доповідалися і обговорювалися на семінарах та конференціях: наукових семінарах кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» (2021-2024 pp.), International Conferences on Electronics and Nanotechnology ELNANO (Kyiv, Ukraine, 2019, 2020, 2022), 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering TCSET (Lviv, Ukraine, 2022), 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP (Bratislava, Slovakia, 2023), International Research and Practice Conferences “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO (Lviv, Ukraine, 2019, 2020; 2021, 2022; Bukovel, Ukraine, 2023), Young Researchers’ Conference - Materials Science and Engineering (Belgrade, Serbia, 2019, 2022), International Conference E-MRS Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2023), 10th International Conference “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials” dedicated to the memory of Oleh Parasyuk and Iwan Kityk RNAOPM-2020 (Lutsk–Lake «Svityaz'», Ukraine, 2020), Young Scientists Conferences on Semiconductor Physics «Lashkaryov’s readings» (Kyiv, Ukraine, 2023, 2024).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 25 наукових праць, серед яких 6 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 3 статті у періодичних реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science і Scopus (квартилі Q1, Q3 та Q4) та 19

публікацій у матеріалах та збірниках доповідей наукових конференцій, з яких 5 індексуються у наукометричній базі Scopus.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг основного тексту становить 169 сторінок, 90 рисунків, 2 таблиці, список використаної літератури з 128 найменувань на 14 сторінках, додатки на 10 сторінках.

РОЗДІЛ 1. НАНОКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У СУЧАСНІЙ СЕНСОРНІЙ ЕЛЕКТРОНІЦІ

1.1. Особливості одержання нанокompозитів

Для одержання наноматеріалів використовуються два основні підходи: підходи зверху-вниз і підходи знизу-вгору [1]. У підходах зверху-вниз матеріали зменшують у розмірах до можливості використання для виробництва наноструктурованих матеріалів і систем. Вони включають механічне перемелювання, лазерну абляцію, травлення, напилення та електровибух.

Механічний подрібнення. Механічне подрібнення є економічно ефективним методом виробництва матеріалів на нанорозмірному рівні з сипучих матеріалів. Механічне подрібнення є ефективним методом для отримання сумішей різних фаз і допомагає у виробництві нанокompозитів. Принцип методу кульового помелу зображено на рис. 1.1 [1].

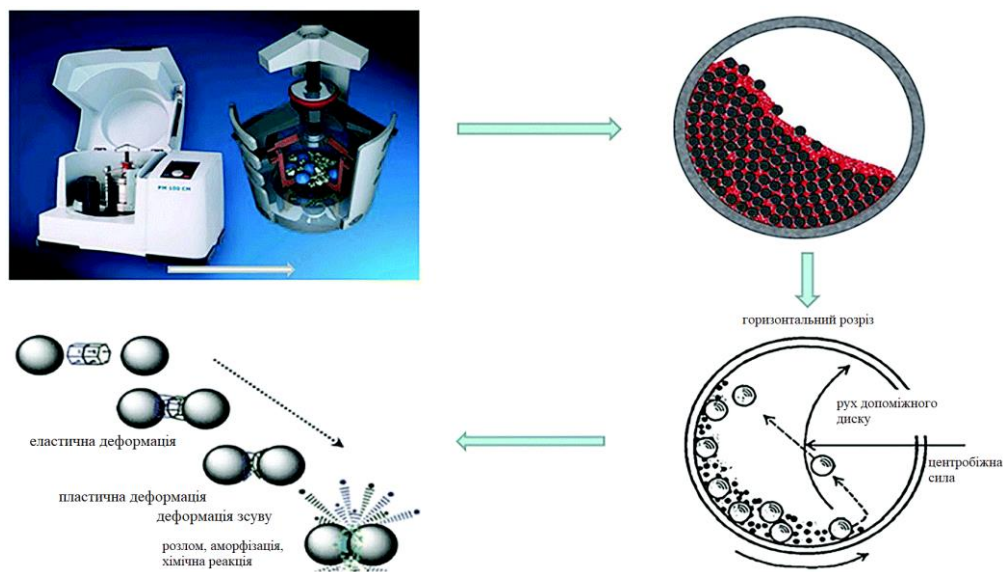


Рис. 1.1 Принцип методу кульового подрібнення [1]

Механічне подрібнення використовується для виробництва зміцнених оксидом і карбідом алюмінієвих сплавів, зносостійких намілюваних покриттів, наносплавів на основі алюмінію/нікелю/магнію/міді та багатьох інших нанокompозитних матеріалів [2]. Вуглецеві наноматеріали, подрібнені в кульовому млині, вважаються новим класом наноматеріалів, які дають

можливість задовольнити потреби у відновленні навколишнього середовища, накопиченні енергії та перетворенні енергії [3]

Електропрядіння є одним із найпростіших методів синтезу «зверху вниз» для розробки наноструктурованих матеріалів. Він зазвичай використовується для виробництва нановолокон із різноманітних матеріалів, як правило, полімерів [4]. Одним із важливих проривів у електропрядінні було коаксіальне електропрядіння. У коаксіальному електропрядінні фільтра складається з двох коаксіальних капілярів. У цих капілярах дві в'язкі рідини або в'язку рідину як оболонку та нев'язку рідину як серцевину можна використовувати для формування наноархітектур ядро–оболонка в електричному полі. Коаксіальне електропрядіння – це ефективний і простий підхід «зверху вниз» для отримання надтонких волокон «ядро-оболонка» у великому масштабі. Довжина цих надтонких наноматеріалів може бути збільшена до кількох сантиметрів. Цей метод був використаний для розробки ядро-оболонка і порожнистих полімерів, неорганічних, органічних і гібридних матеріалів [5]. Схематичну діаграму підходу коаксіального електроспінінгу зображено на рис. 1.2 [6].

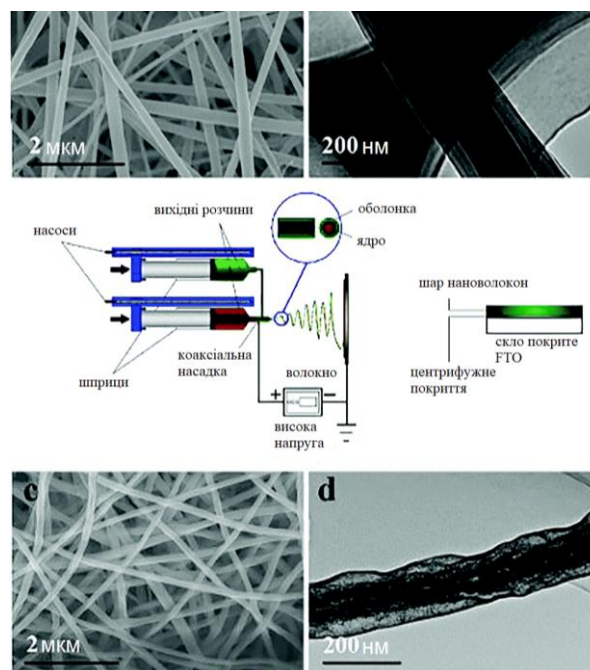


Рис. 1.2. Схематична діаграма техніки коаксіального електроспінінгу (у центрі), а також мікроструктура волокон до і після прожарювання [6]

Літографія є корисним інструментом для розробки наноархітектур з використанням сфокусованого променя світла або електронів. Літографія може бути розділена на два основних типи: маскована літографія та літографія без маски [7]. У маскованій нанолітографії нановізерунки переносяться на велику площу поверхні за допомогою спеціальної маски або шаблону. Маскована літографія включає фотолітографію [8], літографію з наноімпринтом [9], і м'яку літографію [10]. Безмаскова літографія включає сканувальну зондову літографію [11], фокусовану іонно-променеву літографію [12], та електронно-променеву літографію. У безмасковій літографії довільне написання нановізерунка здійснюється без участі маски. Тривимірне мікронановиготовлення вільної форми може бути досягнуто за допомогою іонної імплантації за допомогою сфокусованого іонного променя в поєднанні з вологим хімічним травленням, як показано на рис. 1.3 [13].

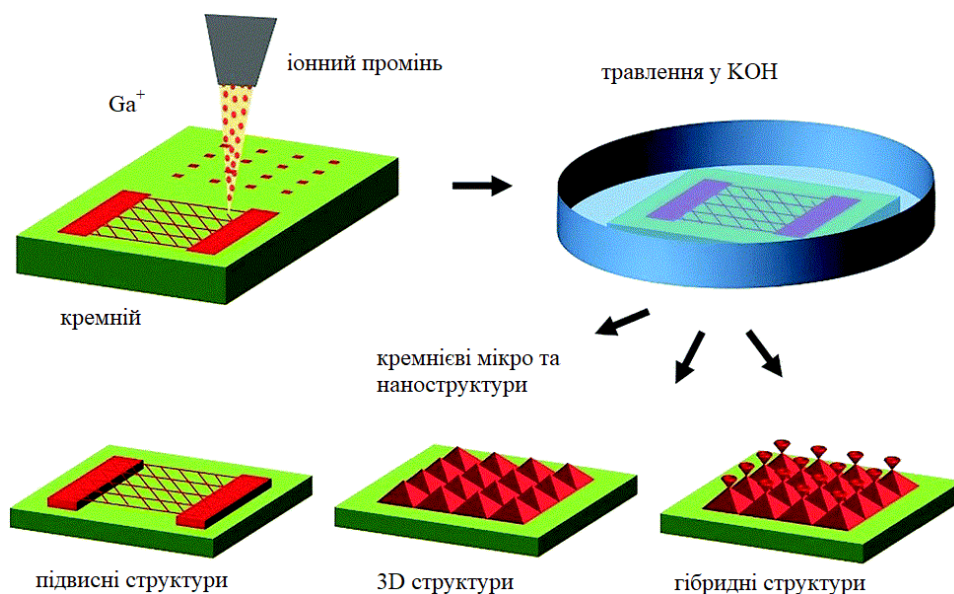


Рис. 3. Схематична діаграма виготовлення тривимірних мікронаноструктур за допомогою іонного променя через об'ємне структурування Si. Це включає в себе імплантацію в Si за допомогою Ga FIB-літографії та маскового запису з нанометровою роздільною здатністю, подальше анізотропне вологе травлення в розчині KOH та виготовлення мікронаноструктур Si шляхом вибіркового видалення неімплантованої області [13]

Розпилення – це процес, який використовується для виробництва наноматеріалів шляхом бомбардування твердих поверхонь частинками високої енергії, такими як плазма чи газ. Розпилення вважається ефективним методом для отримання тонких плівок наноматеріалів [14]. У процесі осадження розпиленням енергійні газоподібні іони бомбардують поверхню мішені, викликаючи фізичний викид невеликих кластерів атомів залежно від падаючої енергії газоподібних іонів (рис. 1.4) [15,16].

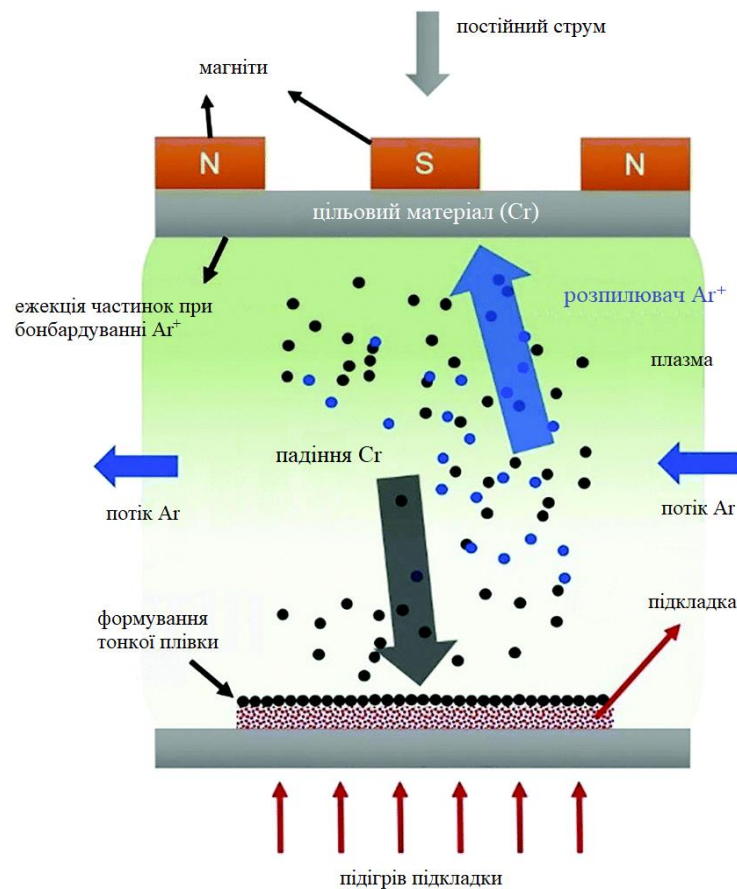


Рис. 1.4. Принципова діаграма процесу магнетронного напилення постійного струму. Передруковано з дозволу за посиланням [15]

Процес розпилення може здійснюватися різними способами, наприклад, з використанням магнетрона, радіочастотного діода та діода постійного струму [16]. Загалом, розпилення виконується у вакуумній камері, до якої вводиться розпилювальний газ. До катодної мішені прикладається висока напруга, і вільні електрони стикаються з газом, утворюючи іони газу. Позитивно заряджені іони сильно прискорюються в електричному полі до катодної мішені, в яку ці іони

постійно потрапляють, що призводить до викиду атомів з поверхні мішені [17]. Магнетронне розпилення використовується для отримання шарових наноплівки [18]. Метод розпилення цікавий тим, що склад розпиленого наноматеріалу залишається таким же, як і цільовий матеріал, з меншою кількістю домішок, і він є економічно ефективним порівняно з електронно-променевою літографією [19].

Метод дугового розряду корисний для генерації різноманітних наноструктурованих матеріалів. Він більш відомий виробництвом матеріалів на основі вуглецю, таких як фулерени, вуглецеві нанотрубки, багат шаровий графен і аморфні сферичні вуглецеві наночастинки [20]. Метод має велике значення для генерації фулеренові наноматеріали. У процесі формування два графітові стрижня регулюються в камері, в якій підтримується певний тиск гелію. Заповнення камери чистим гелієм важливо, оскільки присутність вологи або кисню перешкоджає утворенню фулерену. Випаровування вуглецевих стрижнів відбувається за допомогою дугового розряду між кінцями графітових стрижнів [21].

Умови, за яких відбувається дуговий розряд, відіграють значну роль у створенні нових форм наноматеріалів. Умови, за яких різні наноматеріали на основі вуглецю утворюються за допомогою методу дугового розряду, зображено на рис. 1.5. Різні наноматеріали на основі вуглецю збираються з різних позицій під час методу дугового розряду, оскільки їхні механізми росту відрізняються [20]. MWCNT, високоякісні частинки поліедричного графіту чистоти, піролітичний графіт і частинки нанографіту можна збирати з анодних або катодних відкладень або відкладень на обох електродах [22-24]. Крім електродів, наноматеріали на основі вуглецю також можна збирати з внутрішньої камери. Різні морфології одностінкових вуглецевих нанорогів (SWCNH) можна отримати в різних атмосферах [25]. Метод дугового розряду можна використовувати для ефективного створення графенових наноструктур. Умови, присутні під час синтезу графену, можуть впливати на його властивості. Встановлено, що графенові листи, виготовлені за допомогою методу відшарування водневим дуговим розрядом, мають кращу електропровідність і хорошу термічну

стабільність порівняно з листами, отриманими за допомогою аргонодугового розряду [26].

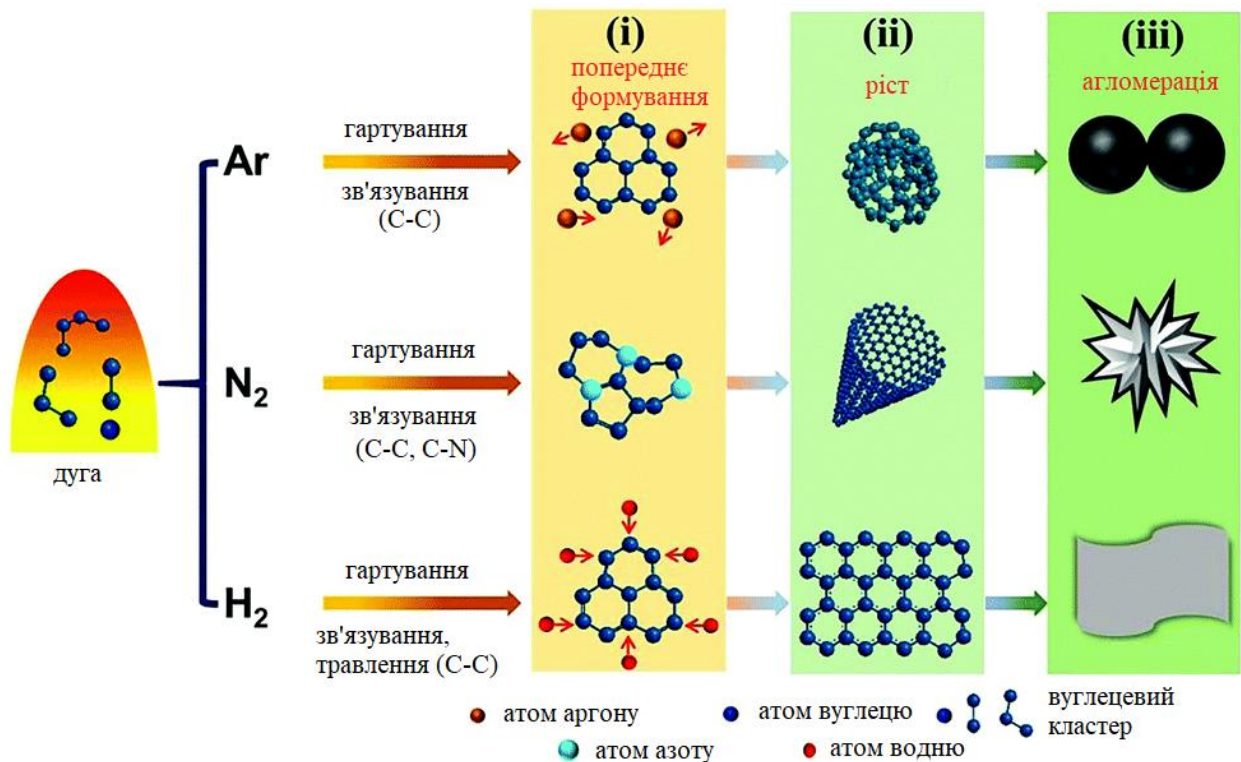


Рис. 1.5. Схематичне зображення механізмів утворення вуглецевих наноматеріалів на внутрішній стінці камери з використанням різних газів за допомогою підходу дугового розряду постійного струму [20]

Лазерна абляція. Синтез лазерною абляцією включає генерацію наночастинок за допомогою потужного лазерного променя, який потрапляє на цільовий матеріал. Під час процесу лазерної абляції вихідний матеріал або прекурсор випаровується через високу енергію лазерного випромінювання, що призводить до утворення наночастинок. Використання лазерної абляції для генерації наночастинок благородних металів можна вважати екологічною технікою, оскільки немає потреби в стабілізуючих агентах чи інших хімічних речовинах [27]. За допомогою цієї методики можна виробляти широкий спектр наноматеріалів, таких як наночастинки металів [28], вуглець наноматеріали [29,30], оксидні композити [31], і кераміка [32]. Імпульсна лазерна абляція в рідинах є захоплюючим підходом для отримання монодисперсних розчинів колоїдних наночастинок без використання поверхнево-активних речовин або

лігандів. Властивості наночастинок, такі як середній розмір і розподіл, можна налаштувати за допомогою регулювання інтенсивності, довжини хвилі та лазерного додавання солі. На рис. 1.6 видно, що на розміри синтезованих наночастинок Pd суттєво впливають довжина хвилі та інтенсивності імпульсного лазера [33].

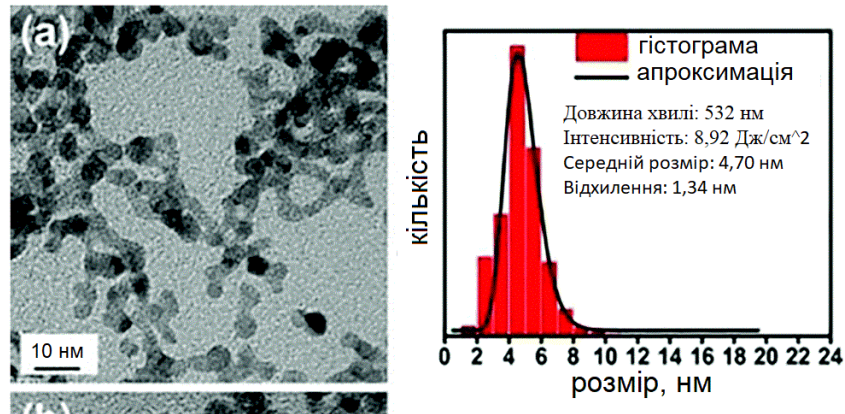


Рис. 1.6. ТЕМ-зображення, відповідні середні розміри та стандартні відхилення наночастинок паладію, синтезованих шляхом лазерної абляції у воді протягом 10 хв при довжинах хвиль лазера та інтенсивностях (а) 532 нм та 8,92 Дж см⁻² [33]

Хімічне осадження з газової фази. Методи хімічного осадження з газової фази мають велике значення для створення наноматеріалів на основі вуглецю. У цьому випадку тонка плівка утворюється на поверхні підкладки через хімічну реакцію парофазних прекурсорів [34]. Прекурсор вважається придатним для осадження, якщо він має достатню летючість, високу хімічну чистоту, стабільність під час випаровування, низьку вартість і тривалий термін зберігання. Крім того, його розкладання не повинно призводити до залишкових домішок [34]. Наприклад, при генеруванні вуглецевих нанотрубок за допомогою осадження підкладки поміщають у піч і нагрівають до високих температур. Згодом газ, що містить вуглець (наприклад, вуглеводні), повільно вводиться в систему як попередник. При високих температурах розкладання газу вивільняє атоми вуглецю, які рекомбінуються, утворюючи вуглецеві нанотрубки на підкладці [35]. Однак вибір каталізатора відіграє значну роль у морфології та типі отриманого наноматеріалу. При отриманні графену на основі CVD

каталізатори Ni та Co створюють багат шаровий графен, тоді як каталізатор Cu забезпечує одношаровий графен [36]. Загалом, осадження є чудовим методом для виробництва високоякісних наноматеріалів [37], і він добре відомий для виробництва двовимірних наноматеріалів (рис. 1.7) [38].

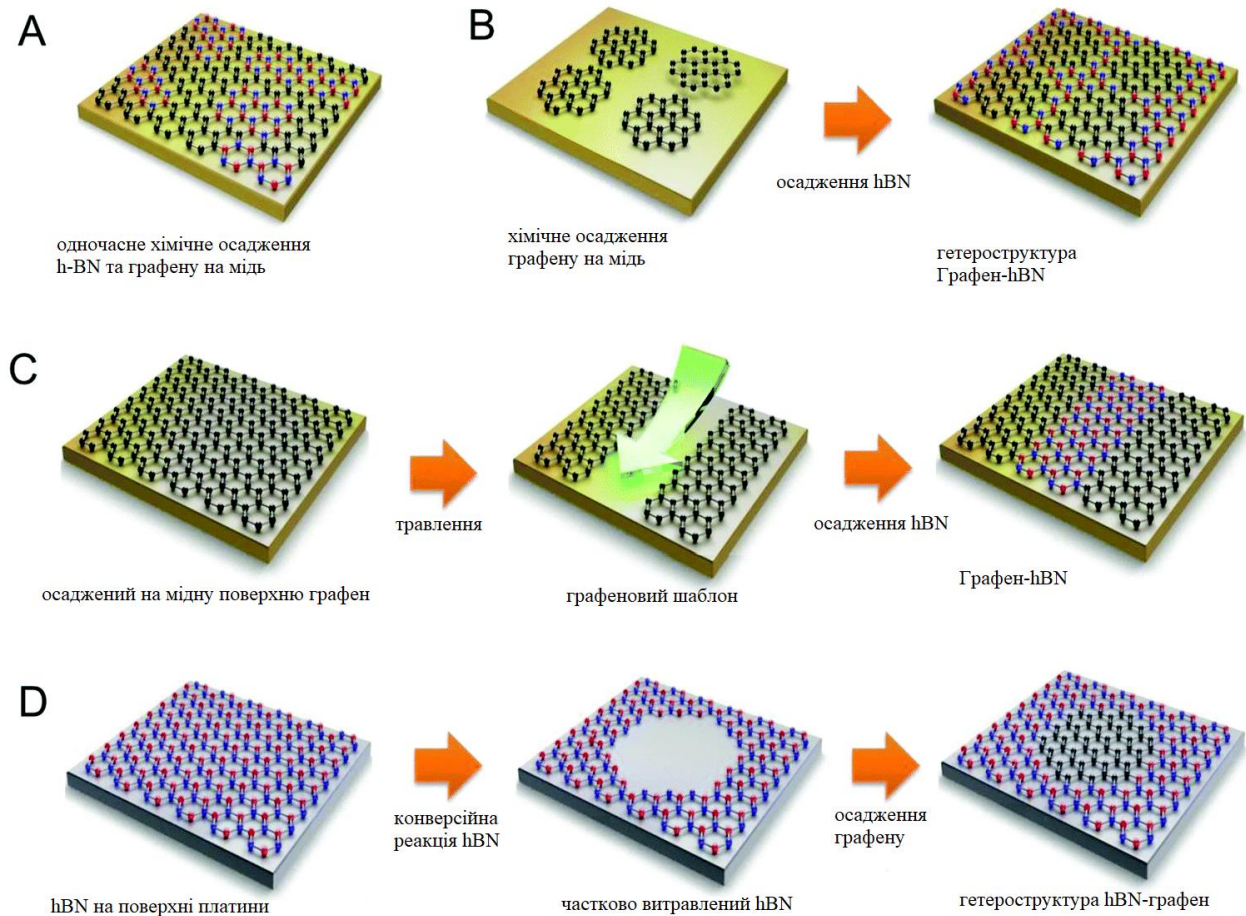


Рис. 1.7. Схематична діаграма росту гетероструктур графену та hBN у площині за допомогою різних методів: одночасного хімічного осадження (A), послідовного хімічного осадження (B), осадження за допомогою літографії (C) та конверсії (D) [38]

Сольвотермальний і гідротермальний методи. Гідротермальний процес є одним із найвідоміших і широко використовуваних методів виробництва наноструктурних матеріалів [39,40]. У гідротермальному методі наноструктуровані матеріали отримують за допомогою гетерогенної реакції, що здійснюється у водному середовищі при високому тиску та температурі близько критична точка в герметичній посудині [41]. Сольвотермальний метод подібний

до гідротермального. Єдина відмінність полягає в тому, що вона проводиться в неводному середовищі. Гідротермальні та сольвотермальні методи, як правило, проводяться в закритих системах [42]. Гідротермальний метод з використанням мікрохвильової печі нещодавно привернув значну увагу для розробки наноматеріалів, поєднуючи в собі переваги як гідротермальних, так і мікрохвильових методів [43]. Гідротермальні та сольвотермальні методи є захоплюючими та корисними методами для виробництва різні наногеоетрії матеріалів, таких як нанодроти, нанострижні, нанолисти та наносфери [44-46].

Золь-гель метод – це мокрий хімічний метод, який широко використовується для розробки наноматеріалів. Він використовується для розробки різних видів високоякісних наноматеріалів на основі оксидів металів. Цей метод називається золь-гель, оскільки під час синтезу наночастинок оксиду металу рідкий попередник перетворюється на золь, а золь остаточно перетворюється на сітчасту структуру, яка називається гелем [47]. Процес синтезу наночастинок золь-гель методом можна виконати у кілька етапів. На першому відбувається гідроліз оксиду металу у воді або за допомогою спирту з утворенням золю. На наступному етапі відбувається конденсація, що призводить до збільшення в'язкості розчинника з утворенням пористих структур, які залишаються старіти. Під час процесу конденсації або поліконденсації утворюються гідроксо- (M–OH–M) або оксо- (M–O–M) містки, що призводить до утворення метал-гідроксо- або метал-оксо-полімеру в розчині [48]. Під час процесу старіння, триває поліконденсація зі зміною структури, властивостей і пористості. При старінні пористість зменшується, а відстань між колоїдними частинками збільшується. Після процесу старіння відбувається сушіння, під час якого вода та органічні розчинники видаляються з гелю. Нарешті, кальцинування виконується для отримання наночастинок [49]. На рис. 1.8 зображено утворення плівки та порошку за допомогою золь-гель методу [50]. Факторами, які впливають на кінцевий продукт, отриманий за допомогою золь-гель методу, є природа прекурсора, швидкість гідролізу, час старіння, рН і молярне співвідношення між H_2O та попередником [51]. Золь-гель метод є економічно

вигідним і має багато інших переваг, таких як вироблений матеріал є однорідним за своєю природою, температура обробки є низькою, а метод є легким способом виробництва композитів і складних наноструктур [49].

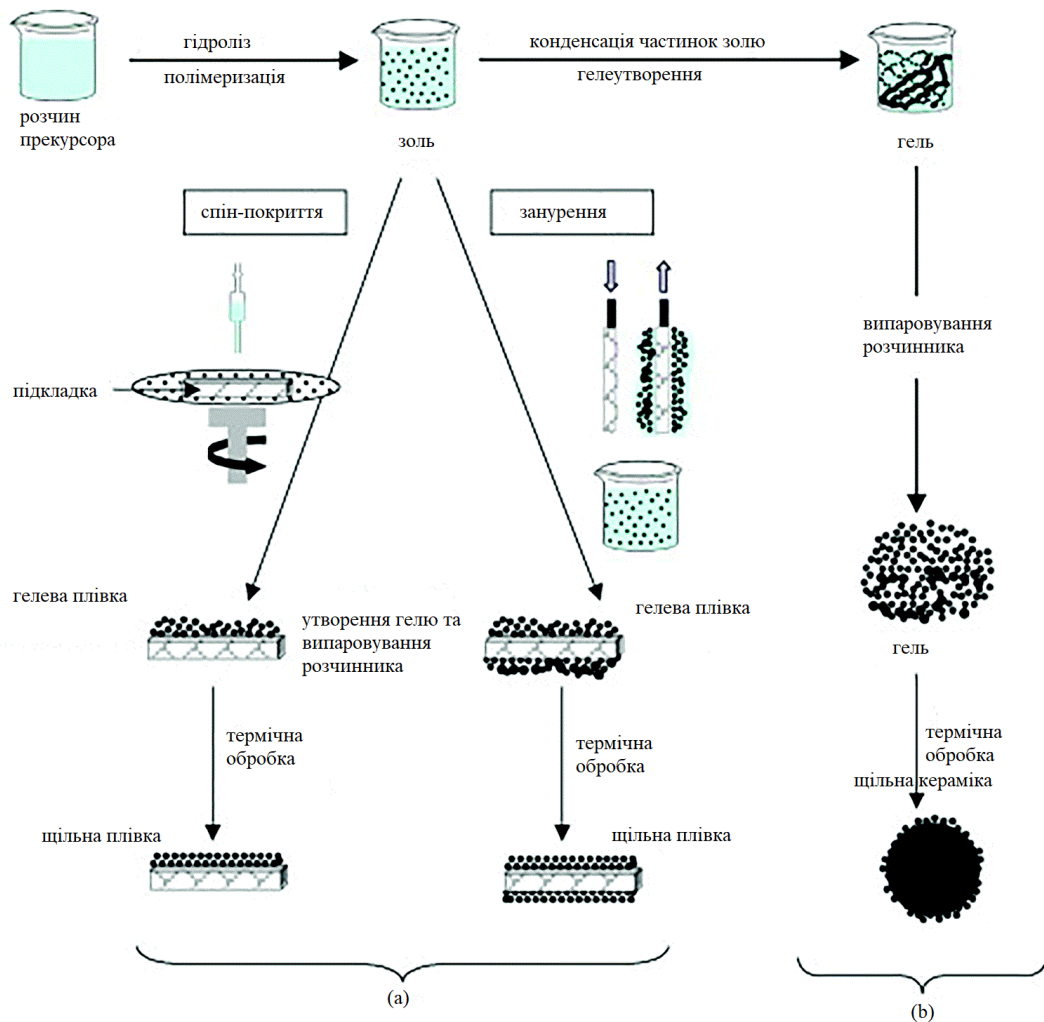


Рис. 1.8. Огляд двох прикладів синтезу золь-гель методу: (а) плівки з колоїдного золю та (б) порошок з колоїдного золю, перетвореного на гель [50]

М'які та жорсткі методи шаблонування. Для виробництва нанопористих матеріалів широко використовуються м'які та жорсткі шаблонні методи. Метод м'якого шаблону є простим традиційним методом генерації наноструктурованих матеріалів. Метод м'якого шаблону вважається перевагою завдяки його простому впровадженню, відносно м'яким умовам експерименту та розробці матеріалів із різними морфологіями [52]. У методі м'якого шаблону нанопористі матеріали виготовляються з використанням великої кількості м'яких шаблонів,

таких як блок сополімери, гнучкі органічні молекули та аніонні, катіонні та неіонні поверхнево-активні речовини [53]. Найпомітніші взаємодії між м'якими матрицями та прекурсорами відбуваються через водневі зв'язки, сили Ван-дер-Ваальса та електростатичні сили [54]. М'які шаблони 3D спеціально організованої рідини кристалічні міцели використовуються для синтезу 3D впорядкованих мезопористих структур. Один із класичних прикладів включає мезопористі тверді речовини, такі як пластинчасті, кубічні і гексагональні упорядковані мезопористі кремнеземи, які виготовляються з використанням алкілтриметиламонієвої поверхнево-активної речовини [55,56]. Загалом, для синтезу мезопористих матеріалів за допомогою методу м'якого шаблону застосовуються два процеси, які називаються кооперативною самозбіркою та «справжнім» шаблонуванням рідкого кристала [53]. Кілька факторів можуть впливати на структури мезопористого матеріалу, отримані з тривимірних організованих міцел, таких як концентрація поверхнево-активної речовини та прекурсорів, співвідношення поверхнево-активної речовини до прекурсора, структуру поверхнево-активної речовини та умови навколишнього середовища [52]. Розміри пор нанопористого матеріалу можна регулювати шляхом зміни довжини вуглецевого ланцюга поверхнево-активної речовини або введення допоміжних агентів, що розширюють пори. Ряд наноструктурованих матеріалів, таких як мезопористі полімерні вуглецеві наносфери [57], монокристалічні нанострижні [58], пористі оксиди алюмінію [59], і мезопористий N-легований графен [60], можна виготовити за допомогою методу м'якого шаблону.

Метод жорсткого шаблону ще називають нанолиттям. Добре розроблені тверді матеріали використовуються як шаблони, а пори твердого шаблону заповнюються молекулами-попередниками для отримання наноструктур для необхідних застосувань (рис. 1.9) [54].

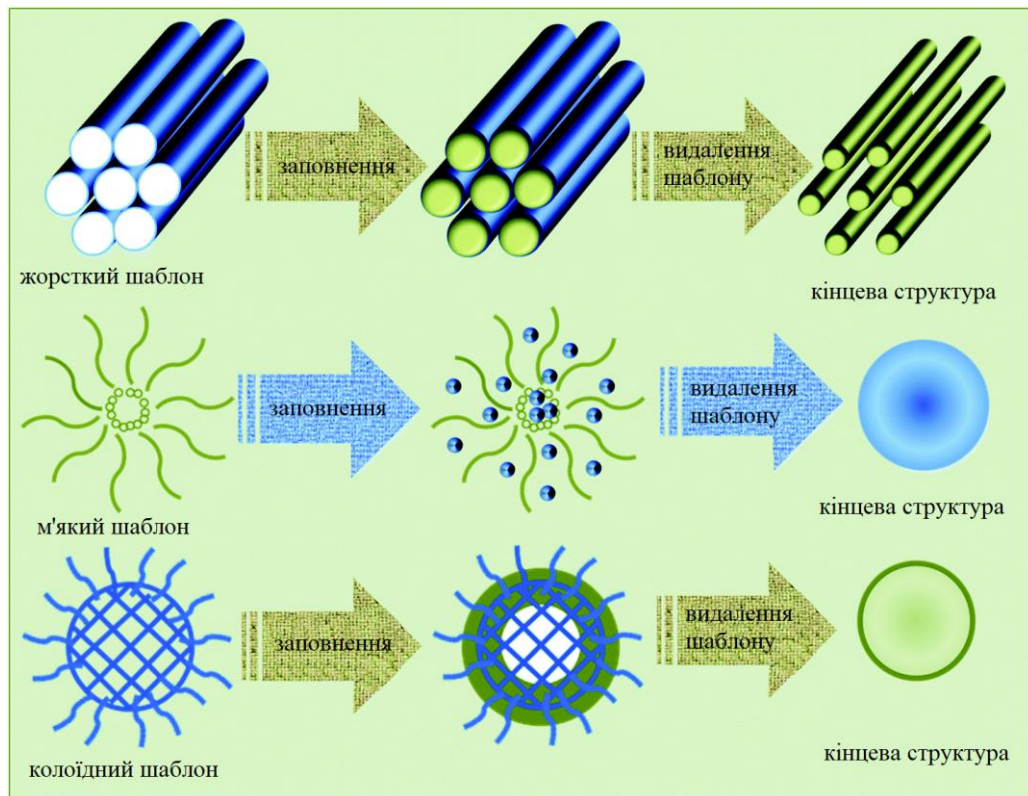


Рис. 1.9. Схематичне зображення синтезу матеріалів з використанням різних типів шаблонів [54]

Вибір твердого шаблону є критичним для розробки добре впорядкованих мезопористих матеріалів. Бажано, щоб такі тверді матриці зберігали мезопористу структуру під час процесу перетворення прекурсора, і їх було б легко видалити без руйнування створеної наноструктури. Ряд матеріалів використовувався як тверді шаблони, не обмежуючись сажею, кремнеземом, вуглецевими нанотрубками, частинками, колоїдними кристалами та дерев'яними оболонками [61]. Три основні етапи беруть участь у синтетичному шляху для отримання наноструктур за допомогою методів шаблонування. На першому етапі розробляється або вибирається відповідний вихідний шаблон. Потім цільовий прекурсор заповнюється в мезопори шаблону, щоб перетворити їх на неорганічну тверду речовину. На останньому етапі вихідний шаблон видаляється для отримання мезопористої копії [62]. За допомогою мезопористих шаблонів можна виготовити унікальні наноструктурні матеріали, такі як нанодропи, нанострижні, 3D наноструктуровані матеріали, наноструктуровані оксиди металів та багато інших наночастинок [63]. З цього короткого опису

Обговорення, можна побачити, що широкий спектр унікальних структурованих наноматеріалів може бути виготовлений за допомогою м'яких і твердих шаблонних методів.

Методи зворотної міцели. Метод зворотної міцели також є корисною технікою для виробництва наноматеріалів бажаних форм і розмірів. Емульсія масло-у-воді призводить до звичайних міцел, у яких гідрофобні хвостики спрямовані до ядра, яке затримало краплі олії. Однак зворотні міцели утворюються у випадку емульсії вода-в-маслі, в якій гідрофільні головки спрямовані до ядра, що містить воду [64]. Ядро зворотних міцел діє як нанореактор для синтезу наночастинок. Він діє як водний басейн для розробки наноматеріалів. Розмір цих нанореакторів можна контролювати, змінюючи співвідношення води та поверхнево-активної речовини, що в кінцевому підсумку впливає на розмір наночастинок, синтезованих цим методом. Якщо концентрація води зменшується, це призводить до менших крапель води, що призводить до утворення менших наночастинок [65]. Таким чином, метод зворотної міцели забезпечує легкий шлях для синтезу однорідних наночастинок з точно контрольованим розміром. Наночастинки, отримані за допомогою методу зворотної міцели, надзвичайно тонкі та монодисперсні за своєю природою [66]. Рис. 1.10 демонструє синтез іммобілізованих магнітною ліпазою наночастинок за допомогою зворотного міцелярного методу [67].

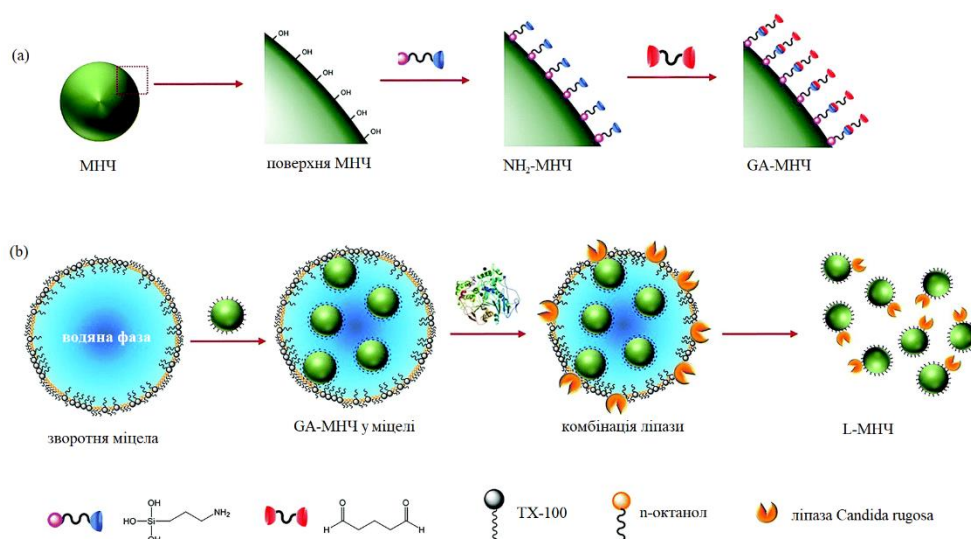


Рис. 1.10. Схематична діаграма, що показує етапи синтезу GA-MNP(a), синтез L-MNP за допомогою неіонного зворотного міцелярного методу (b) [67]

1.2. Експериментальні методи характеристики

Нанокompозити, отримані будь-яким з представлених вище методів мають складну структуру, яка впливає на їхні характеристики. Якщо макроскопічні параметри можна виміряти класичними методами, то, загалом, визначити параметри структури безпосередньо неможливо. Сучасна наука дозволяє зануритись у наносвіт таких матеріалів завдяки тонким методам з великою роздільною здатністю. Існує ряд таких методів. Деякі з найбільш поширених методів – рентген дифракційний аналіз, мікроскопічні методи, термічний аналіз (ТА), спектроскопічні методи та вимірювання міцності. Коротко оглянемо кожен.

Рентгеноструктурний аналіз. Дифракція рентгенівських променів відіграє центральну роль у ідентифікації та характеристиці твердих речовин. Рентгенівська дифракційна картина аморфного полімеру не показуватиме гострих піків, тоді як нанокompозити демонструють гострі піки через кристалічні характеристики. Рентгенівська дифракція найчастіше використовується для рутинної характеристики, а також для детального структурного з'ясування. Щоб отримати детальну структурну інформацію, знання інтенсивностей рентгенівської дифракції також є важливим.

Термічний аналіз. У дослідженні матеріалів розробка нанокompозитів швидко стає мультидисциплінарною галуззю досліджень з результатами, які можуть розширити їх застосування у багатьох галузях промисловості. Термічний аналіз є корисним інструментом для дослідження широкого спектру властивостей полімерів, і його також можна застосовувати до композитів, щоб отримати уявлення про їх структуру [68,69]. Диференціальна сканувальна калориметрія знайшла широке застосування для дослідження численних явищ, що відбуваються під час термічного нагрівання нанокompозитів. Динамічний механічний термічний аналіз (DMTA) часто використовується для визначення характеристик нанокompозитів, оскільки він дозволяє вимірювати жорсткість і втрати енергії як функцію температури. На дані DMTA сильно впливає ступінь і масштаб дисперсії нанопоповнювачів. Термомеханічний аналіз в основному

використовувався для вимірювання коефіцієнтів теплового розширення нанокompозитних матеріалів у порівнянні з коефіцієнтами матриці. Термогравіметричний аналіз (TGA) використовувався для аналізу впливу введення нанонаповнювачів у полімерну матрицю на термічну стабільність полімеру.

Завдяки введенню різноманітних наночастинок у полімерні матриці нанокompозити значно відрізняються від звичайних композитів. Частинки наповнювача з відшаруваного сульфід металу мають значний бар'єрний ефект для уповільнення випаровування продукту та теплового транспорту під час розкладання полімеру, що сприяє високій термічній стабільності композитів. Наприклад, досліджено вплив вмісту сульфід кадмію (CdS) на термічну деструкцію композитів полістирол (ПС)–сульфід кадмію [70]. Криві TGA (рис. 1.11) показують, що термічна стабільність композитів ПС/сульфід кадмію вища, ніж у чистого ПС [70-72]. Підвищення термічної стабільності композитів щодо чистого ПС можна пояснити частково зміненою молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів внаслідок їх адсорбції на поверхні частинок наповнювача. Одночасно адсорбція полімерних ланцюгів на поверхні частинок наповнювача сульфід кадмію призводить до обмеження сегментарної рухливості та служить для придушення реакцій передачі ланцюга. Адсорбція полімеру на поверхні частинок наповнювача є вирішальним кроком для пояснення зміни термічної стабільності полімерно-сульфідних композитів металу [73,74].

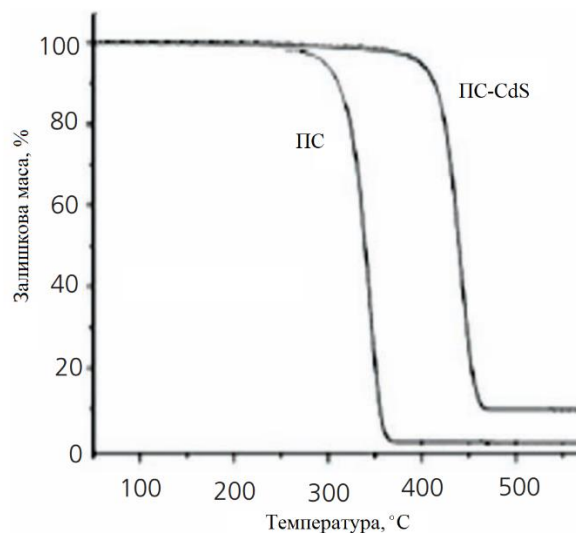


Рис. 1.11. Криві TGA чистого нанокompозиту ПС та ПС/сульфід кадмію [70]

Раманівська спектроскопія. Раманівська спектроскопія є різновидом коливної спектроскопії і як така пов'язана з абсорбційною спектроскопією ближнього та середнього інфрачервоного (ІЧ) діапазонів. Подібно до методів ІЧ-поглинання, раманівська спектроскопія дає вібраційні хвильові числа, пов'язані з молекулами. Ці хвильові числа залежать як від міцності зв'язку, так і від маси зв'язаних атомів, а також від інших факторів, таких як міжмолекулярні взаємодії. «Патерн» коливальних хвильових чисел від молекули, отже, дуже характерний для даного молекулярного виду, а для твердих зразків — для кристалічного розташування цих молекул. Методи комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектроскопії були використані для характеристики одностінних вуглецевих нанотрубок (SWCNT)–PS нанокомпозитів для з'ясування взаємодій [75], і цього неможливо досягти за допомогою інших звичайних методів.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) дає інформацію про молекулярне середовище [76,77]. Орієнтація сусідніх ядер, що впливає на ефективне магнітне поле, може викликати розщеплення сигналу для кожного типу ядер на дві або більше ліній. Твердотільна ЯМР-спектроскопія дозволяє досліджувати нанокомпозити на молекулярному рівні.

Сканувальна електронна (SEM) та атомно-силова мікроскопії є важливою технікою для отримання візуального зображення матеріалів на мікронному та в деяких випадках субмікронному рівні роздільної здатності [70, 78–81]. Однією з основних причин корисності SEM є висока роздільна здатність, яку можна отримати. Ще одна особливість SEM-зображень – це тривимірний вигляд зразка. Таким чином, SEM є особливо потужним для характеристики кристалографічних, магнітних та електричних характеристик зразка та для визначення того, чи відбулася будь-яка зміна в морфології частинок, коли поверхню зразка модифікували інші молекули. SEM визначає морфологію та форму поверхні матеріалу в нанокомпозиті з полімерною матрицею, особливо коли до полімеру додається невелика кількість наночастинок; полімерні ланцюги покривають наночастинку. Таким чином, на SEM-зображенні поверхні не можна

визначити наночастинки в матриці. Однак, коли до полімеру додається високий відсоток наночастинок, їх можна побачити в матриці (рис. 1.12) [70].

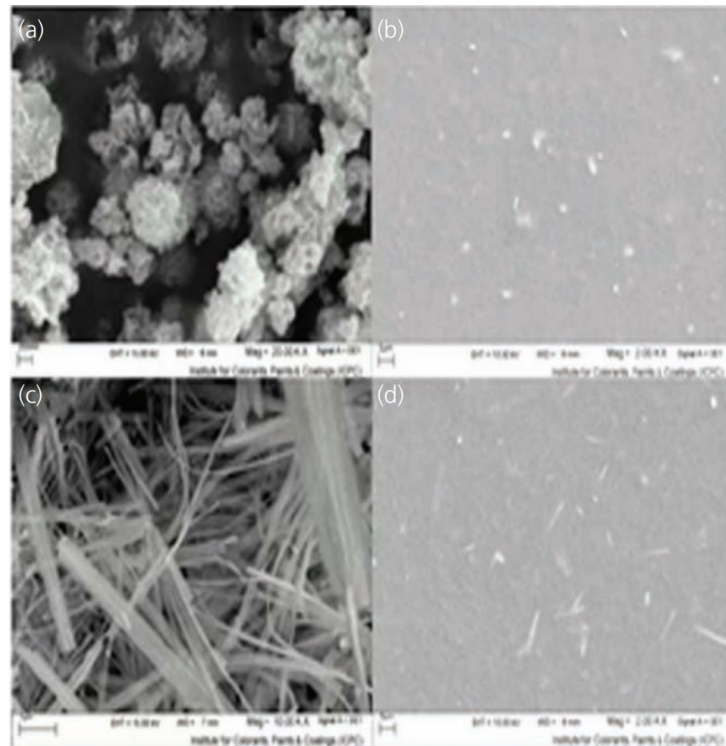


Рис.1.12. SEM-зображення (а) наноквітів сульфиду олова (II), (b) АБС- сульфиду олова (II), (c) нанострижнів сульфиду вісмуту (III) (Bi_2S_3) та (d) сульфиду АБС-вісмуту (III) [70]

Просвічувальна електронна мікроскопія. Просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ) широко використовується в найпростішому режимі світлого поля як інструмент для прямої візуалізації нанокompatитної структури ПНК. Це можливо, оскільки існує достатній контраст для електронів, що проходять, між полімерною матрицею та більшістю наповнювачів (неорганічних матеріалів, таких як оксиди металів). У крайньому випадку ТЕМ високої роздільної здатності може навіть забезпечити якісну картину кристалічної структури неорганічного наповнювача [82]. Як відомо, для отримання просвічувальна електронної мікрофотографії потрібен лише невеликий шматочок матеріалу, і результат може не відповідати цілому.

Механічні випробування. Механічні властивості часто є найважливішими характеристиками для прийняття рішення щодо технічних характеристик продукту. Вибір матеріалу для різноманітних застосувань кінцевого

використання здебільшого залежить від таких властивостей, як міцність на розтяг, модуль, подовження та ударна міцність [83].

1.3. Існуючі підходи до моделювання нанокомпозитів

Як бачимо, існує широкий спектр методів отримання нанокомпозитних матеріалів, у більшості випадків параметри процесування суттєво впливають на кінцевий результат, а отже ще збільшують варіації можливих властивостей матеріалів, що унеможлиблює перевірку усіх комбінацій на практиці. Тут у справу вступає моделювання та чисельні експерименти. Проте, для кожного типу матеріалів використовуються різні підходи до моделювання та визначаються різноманітні параметри. Тому тут ми обмежимося цікавими у нашому випадку матеріалами із додаванням вуглецевих нанотрубок. Потреба людських спільнот і промисловості в створенні легких, високоміцних, довговічних конструкцій і матеріалів з високою провідністю збільшила попит на полімерні композити. Полімерні композити, модифіковані вуглецевими нанотрубками, мають специфічні характеристики, які можуть покращити властивості матеріалів. Матеріали з високою електро- та теплопровідністю корисні для багатьох застосувань, наприклад, у загальній промисловості, аерокосмічній та високотехнологічній промисловості, і навіть для предметів повсякденного використання. Неправильна або неконтрольована теплопередача є широко поширеною проблемою, яка впливає на продуктивність, надійність і термін служби матеріалів, особливо електронних пристроїв [84]. Висока електропровідність важлива для виготовлення різних матеріалів, таких як електричні машини, стартери, реостати [85]. Теплова та електропровідність наноматеріалів відіграють вирішальну роль у контролі продуктивності та стабільності нанокомпозитів, таких як нано/мікропристрої. Матеріали мають особливі властивості, такі як висока міцність, легкість, унікальна електронна структура та висока стабільність, що робить їх ідеальними матеріалами для широкого спектру застосування.

Через багато факторів, що впливають на характеристики модифікованих CNT композитів, ще не повністю кількісно зрозуміти, як ці фактори впливають на характеристики матеріалу від наномасштабу до макромасштабу, що необхідно для ефективного проектування та розробки нових композитів із бажаними характеристиками. Одним з ключових параметрів, який впливає на загальні характеристики матеріалів на основі полімерної матриці та ВНТ(CNT) є перколяція. Від цього параметру залежать тепло та електропровідність матеріалу, його міцність та стійкість до ушкоджень. Теорія перколяції подається як клас універсальності в критичних явищах, що характеризуються набором показників щодо їх масштабної структури відповідних геометричних особливостей [86].

Спрямована перколяція та напівнаправлена перколяція

Спрямована перколяція - це математична система, яка відображає нерівноважні фазові переходи. Для цього потрібні певні передумови, такі як відсутність додаткових симетрій, законів збереження чи далеких взаємодій, а також існування унікального поглинаючого стану. У межах спрямованої системи решітка чутлива до властивостей частинок, а ймовірність зв'язності регулюється. Технічно активний стан може поширюватися через з'єднані зв'язки на фіксованій сітці з імовірністю P , а поширення відбувається лише через взаємодію сусідів. Перколяція буде регулюватися виключно параметром P , а перехід між різними фазами в основному залежить від числа Рейнольдса [87]. У спрямованій перколяції існує точна критична точка ймовірності P_c . При $P < P_c$ система повертається в пасивний стан; $P = P_c$, що відповідає безперервному фазовому переходу; тоді як при $P > P_c$ частка активних станів перевищує нуль [87].

Для напівнаправленої перколяції її можна розглядати як проміжну модель між моделлю спрямованої перколяції та ізотропною моделлю перколяції (рис. 1.13). Різноманітні дослідження тісно пов'язаних моделей напіворієнтованої решітки були проведені через загальні випадкові математичні мережі [88]. Було запропоновано модель напівнаправленої перколяції на квадратних і трикутних решітках, використовуючи підходи матриці перенесення та феноменологічної

перенормування [89]. Чисельна оцінка як критичних показників, так і критичних ймовірностей була отримана шляхом подвоєння кінцевого розміру смуг. Результати моделювання надали числові докази того, що напівнаправлена перколяція належить до класу універсальності моделі повністю спрямованої перколяції. Цей висновок був підтверджений іншими дослідженнями моделювання, показуючи, що вони справді мають ті самі критичні властивості, що й відповідні повністю спрямовані моделі.

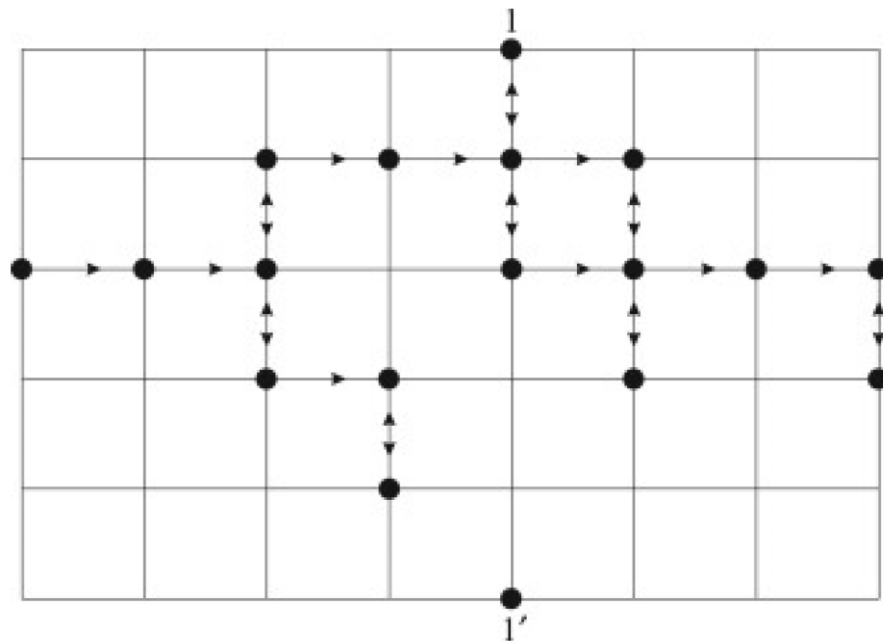


Рис. 1.13. Напівнаправлений перколяційний кластер на квадратній решітці [89]

1.3.2. Тунельна перколяція

Модель тунельної перколяції була запропонована для опису структурних властивостей неупорядкованих мережевих систем, у яких перколяція співіснує з поведінкою тунелювання. Прикладами таких систем є різні полімерні композити, леговані наповнювачем [90]. Тунельна модель зазвичай передбачає ізотропний розподіл наповнювачів без урахування їх відносної орієнтації. Таким чином, оцінка впливу анізотропії в орієнтації тунелювання на механічні та поверхневі властивості композитів обмежена. В даний час доступні два основні підходи для оцінки порогу тунельної перколяції, а саме моделювання за методом Монте-Карло і аналітична апроксимація, з яких перший виявився більш ефективним при обчислювальному моделюванні.

Моделювання Монте-Карло – математичний метод для вивчення взаємодії між кількома частинками або тілами за наявності локальних або зовнішніх полів. Він широко використовувався для дослідження бінарних композитів наповнювач-полімер як у 2D, так і в 3D моделі. Для 2D моделювання поведінка міграції добавок моделюється в квадратну область. Вирівнювання виражається як функція кутового розподілу між $[0, \pi]$ для анізотропного випадку. Для тривимірного моделювання вирівнювання наповнювача корелюється з розподілом кута θ між віссю та вказаним напрямком. Для стрижневих добавок достатньо одного кута, щоб описати вирівнювання з урахуванням їх осової симетрії. Функція розподілу орієнтації була запропонована Чаттерджі та ін. як розподіл Гауса в $\cos\theta$, і її вираз виражено у вигляді рівняння (1) [91]:

$$p(\theta) = a + b|\cos\theta|^m$$

Кале та ін. слідував цьому припущенню та досліджував поведінку тунелювання-перколяції в полідисперсних еліпсоїдах [92]. Було введено два параметри $\langle S \rangle$ і $\langle S^2 \rangle$. $\langle S \rangle$ позначав параметр орієнтаційного порядку, а його кутові дужки позначали ансамблеве усереднення загальних наповнювачів. $\langle S \rangle$ дорівнює 1 для повністю вирівняних наповнювачів і 0 для ізотропних орієнтацій. Результати моделювання показали, що коли $\langle S \rangle$ зменшується від 1 до 0, поріг перколяції зменшується в напрямку вирівнювання. Така поведінка пояснюється покращеним зв'язком між наповнювачами, оскільки вирівнювання зменшується продуктивність композитів.

На рис. 1.14 зображено модель, створену на основі ODF, запропоновану Chatterjee та ін. У цій моделі $\langle S \rangle$ і $\langle S^2 \rangle$ можуть бути незалежно змінені. Розподіл азимутального кута β вибирається між $[0, 2\pi]$, який не залежить від розподілу θ . Умова нормалізації для $p(\theta)$ вимагає:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} p(\theta) \sin\theta d\theta d\beta = 1$$

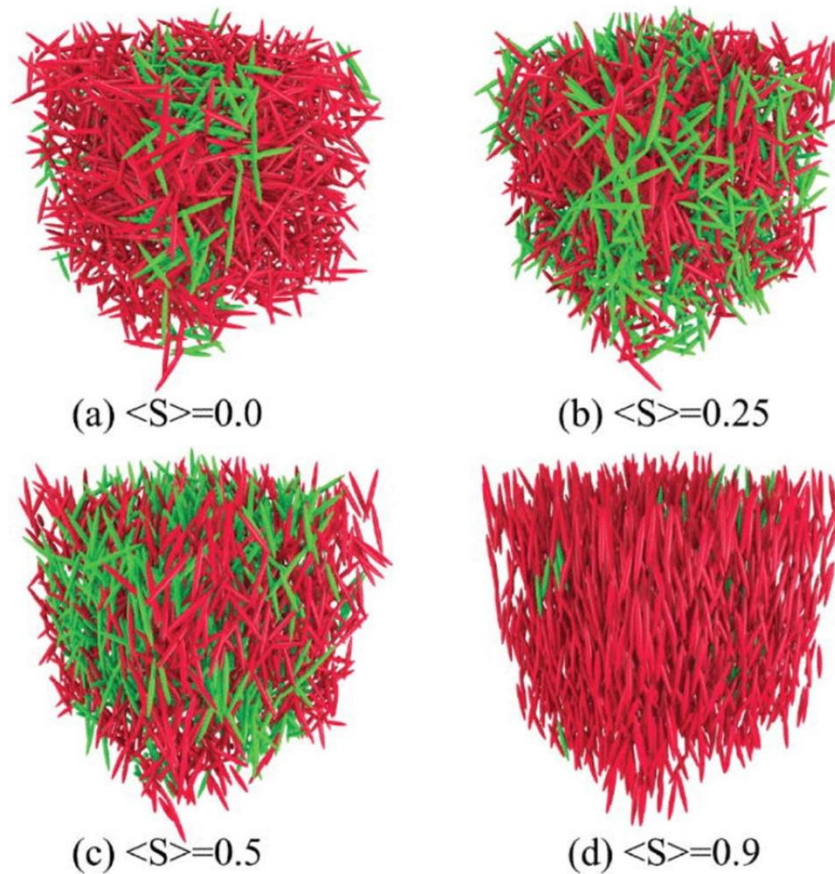


Рис. 1.14. Збільшене вирівнювання витягнутих еліпсоїдів при різному параметрі нематичного порядку $\langle S \rangle$ (а) 0, (b) 0,25, (c) 0,5 та (d) 0,9 [92]

Умова, наведена в рівнянні (5), показує, що $a + b / (m + 1) = 1/4\pi$. Таким чином, $\langle S \rangle$ і $\langle S^2 \rangle$ можна виразити таким чином:

$$\langle S \rangle = \frac{4\pi b m}{(m+1)(m+3)}$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{5} \left[1 + \frac{2(2m+1)}{(m+5)} \right] \langle S \rangle$$

Два вільних параметра, $\langle S \rangle$ і m , доступні для керування розподілом через накладену умову нормалізації. Таким чином, мінімальне значення m для ODF можна отримати таким чином:

$$m \geq m_{\min} = \frac{3\langle S \rangle}{1 - \langle S \rangle}$$

У моделюванні наповнювачі були змодельовані як сфероїди, і їх орієнтація була визначена шляхом вибору θ відповідно до розподілу, отриманого для заданих $\langle S \rangle$ і m . Співвідношення сторін визначалося як співвідношення полярної та екваторіальної півосей. Бажана об'ємна частка наповнювачів була досягнута шляхом додавання наповнювачів по одному в квадратну область,

гарантуючи відсутність заплутування між наповнювачами. Періодичні граничні умови реалізовувалися в усіх трьох напрямках.

Вплив вирівнювання наповнювача на механічні властивості також вивчали Silva та ін. на основі тунельно-перколяційної моделі [93]. Їх моделювання призвело до збільшення механічної міцності, оскільки вирівнювання наповнювачів зменшилося. Подібний висновок було зроблено Уайтом та ін., які визначили критичну орієнтацію S c при заданому аспектному співвідношенні та об'ємній частці наповнювачів. Механічна міцність їх зразків продемонструвала значне збільшення при S_c [94].

1.3.3. Подвійна перколяція

Подвійна перколяція відноситься до процесів, які відбуваються одночасно всередині матриці. Кінцевий поріг перколяції математично дорівнює добутку окремих порогів перколяції на основі теорії масштабування. Таким чином, для покращення механічних властивостей композитів потрібна менша концентрація наповнювача. Це вигідно для розробки армуючих полімерних композитів із наднизьким вмістом наповнювача. Крім того, подвійну перколяцію також можна використовувати для опису критичних переходів в інших неупорядкованих системах, які зазвичай мають випадкову геометричну структуру. Поріг перколяції, як правило, залежить від структурних факторів, які тісно пов'язані зі зв'язком об'ємів напруги, таких як молекулярна маса та аспектне співвідношення агломератів наповнювач–наповнювач/наповнювач–полімер.

Ву та ін. виготовили подвійну перколяційну мережу шляхом поєднання розпушеного великорозмірного розширеного графіту (EG) і щільних крихітних багат шарових вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) у поліпропілені (PP) за допомогою простого методу змішування в розплаві [95]. На рис. 1.15 запропонована схематична діаграма подвійної перколяції.

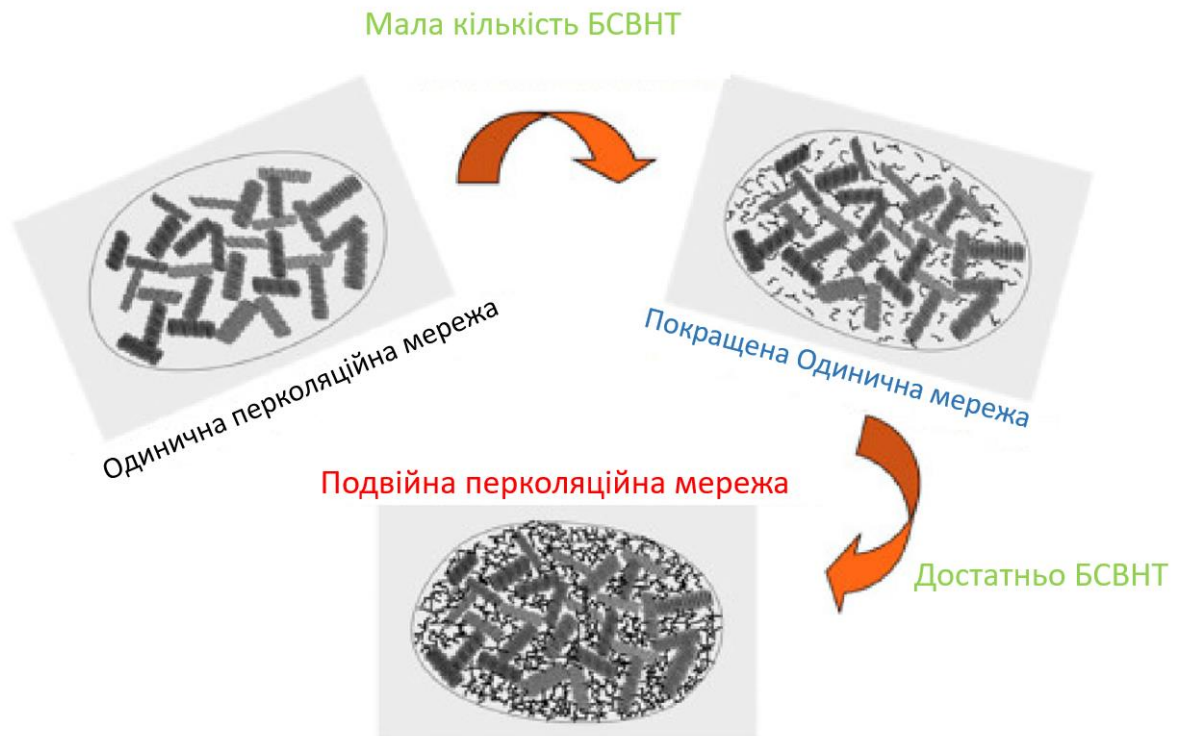


Рис. 1.15. Схематична діаграма подвійної перколяційної мережі, побудованої за допомогою взаємодії EG та БСВНТ у матриці. Вміст БСВНТ всередині потрійних композитів PP/EG- БСВНТ збільшується [95]

У цій мережі листи EG були добре з'єднані, але все ще мали певні вакансії, які могли бути заповнені подальшим додаванням крихітних розмірів БСВНТ довжиною лише 1,5 мкм. БСВНТ могли б досить заплутатися один з одним, коли його концентрація досягла порогу перколяції, таким чином утворюючи щільну мережу у вакансіях EG для передачі тепла та електронів. Повідомлялося, що підготовлений потрійний композит PP/EG- БСВНТ має відмінну поведінку екранування від електромагнітних перешкод (ЕМП), а також підвищену електро- та теплопровідність. Було зроблено висновок, що механізм множинної взаємодії в їхній подвійній перколюванні мережі є ключовим фактором у зниженні теплового опору межі розділу БСВНТ порівняно з композитами з одним наповнювачем. В іншому дослідженні Wie et al. об'єднав два незмішуваних полімери, полі(метилметакрилат) (PMMA) і полістирол (PS), з багат шаровими вуглецевими нанотрубками (БСВНТ) для приготування високоефективних композитів [96]. Їхні результати показали, що БСВНТ вибірково локалізовані у

фазі РММА, що сприяло утворенню подвійної перкольованої мережі при однаковому завантаженні наповнювача. На рис. 1.16 зображено зразки PS/CNT, РММА/ВНТ і РММА/PS/ВНТ, отримані інфрачервоною камерою, які представляють ефект подвійної перколяції. З підвищенням температури колір зразків ставав яскравішим, що вказувало на ефект поділу фаз у двох полімерах. Мабуть, РММА/PS/ВНТ мав найяскравіший колір серед трьох зразків.

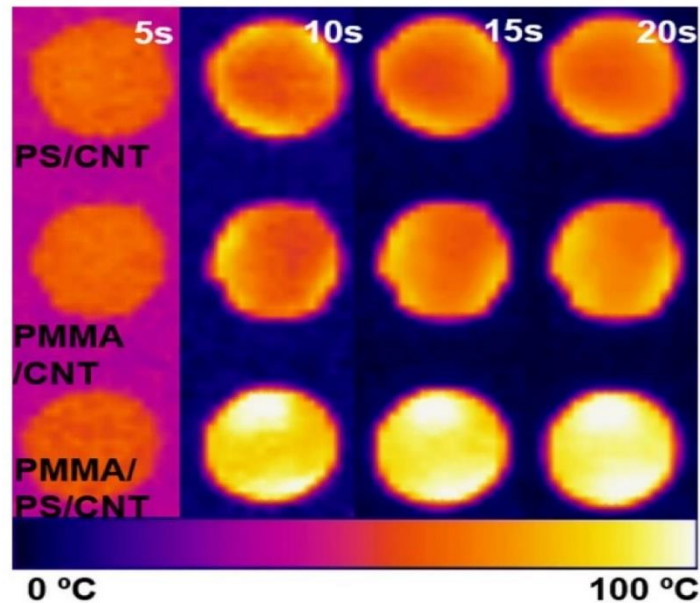


Рис. 1.16. Зображення зразків інфрачервоною камерою, які представляють ефект подвійної перколяції [96]

Подібна концепція була прийнята Ронг та ін., які підготували поліпропіленові (PP) композити за допомогою легування нанонаповнювачем [97]. У їхньому випадку замість вуглецевих матеріалів використовувався нанокремнезем, який був щеплений обробленим опроміненням полістиролом наповнювача на зміцнення міцності завдяки підвищеній ефективності передачі міжфазної напруги.

1.4. Нанокompозитні структури на основі нанотрубок

1.4.1. Нанокompозити з додаванням вуглецевих нанотрубок

Вважається, що додавання наноструктурованих елементів у діелектричні, зокрема полімерні, матриці суттєво впливає на властивості отриманого

нанокомпозиту [97]. Визначальним фактором є термодинаміка взаємодії нанонаповнювача з матеріалом матриці. Для випадку наночастинок у припускається, що відносні розміри наночастинок і хімічно подібних полімерних ланцюгів – ще критичний параметр, який визначає характер такої взаємодії. Ефективна термодинамічна взаємодія відбувається, коли ланцюги більші, ніж наночастинок.

Проте експериментально термодинаміка залишається не до кінця вивченою, оскільки початковий стан дисперсії або агрегації наночастинок, який впливає на кінцевий розподіл наночастинок у матриці після заключної фази синтезу, суттєво залежить від процесу підготовки зразків. Кількісна характеристика дисперсії та орієнтаційних станів наночастинок полімерної матриці є критичними для фундаментального розуміння структури та властивостей цього класу нанокомпозитів. Однак, отримання таких характеристик ускладнюється внаслідок полідисперсності та неоднорідності наночастинок та їх різноманіття. Як правило, структурна характеристика нанокомпозитних матеріалів отримується за допомогою силової, оптичної та електронної мікроскопії, рентгенівських досліджень, експериментів з розсіяння нейтронів, оптичної спектроскопії методи, а також електричних та діелектричних вимірювань [98].

З моменту першого спостереження перколяції у нанокомпозитах досліджено кілька десятків полімерних матриць, для яких нанонаповнювачем слугували вуглецеві нанотрубки [99]. ВНТ мають виняткові електричні і механічні властивості, такі як надзвичайно висока провідність і механічна міцність. Їхнє використання в нанокомпозитах як наповнючого матеріалу розглядатися як один з найбільш перспективних з точки зору практичних застосувань.

ВНТ представляють собою циліндричні структури з діаметром від одного до кількох десятків нанометрів і довжиною до кількох мікрометрів. Їх атомна структура може бути різною, і залежно від цього їхні властивості також відрізняються [100]. Існують одношарові та багатшарові вуглецеві нанотрубки

(ОСВНТ та БСВНТ). ВНТ характеризуються високими фізико-механічними показниками. Наприклад, модуль Юнга для сталі ($E = 0,21$ ТПа) у 30000 разів більший, ніж у гуми. Водночас модуль Юнга для ВНТ варіюється від $E = 1,28$ ТПа до $E = 1,80$ ТПа [101]. Це свідчить про те, що ВНТ мають високу жорсткість. Проте вуглецеві кільця в нанотрубках утворюють правильні шестикутники, і при згинанні їх структура може змінюватися. Зокрема, зв'язки між атомами вуглецю у ВНТ є sp^2 -гібридизованими. Під час згинання вони можуть змінювати свою форму, що запобігає їх руйнуванню. Завдяки цим властивостям вуглецеві нанотрубки використовуються в електронних приладах та як армуючі матеріали для композитів, включаючи полімерні, з покращеними експлуатаційними характеристиками [101].

Введення навіть невеликої кількості провідних вуглецевих нанотрбок до непровідної полімерної матриці сприяє формуванню нанокомпозитів з покращеною електропровідністю. Такі матриці характеризуються покращеною адгезією, фізико-механічними властивостями та загальними експлуатаційними характеристиками. Використання нанопоповнювачів потребує уникнення їх агрегації та забезпечення рівномірного розподілу наночасток за об'ємом. Одним з ефективних методів цього є застосування енергетичних полів. Ультразвукова обробка композиту за оптимальних температурно-часових режимів перед додаванням затверджувача активізує процеси структуроутворення на межі фаз "нанопоповнювач – зв'язувач" і сприяє покращенню властивостей композитних матеріалів.

Критичний вміст ВНТ, що відповідає різкому збільшенню провідності, зазвичай називають порогом перколяції. Класична теорія перколяції по суті розглядає формування провідних шляхів усередині полімерної матриці. Поняття перколяції пояснене на рис. 1.17 [102], де показана провідність полімерного нанокомпозита, як функція концентрації доданих нанотрбок.

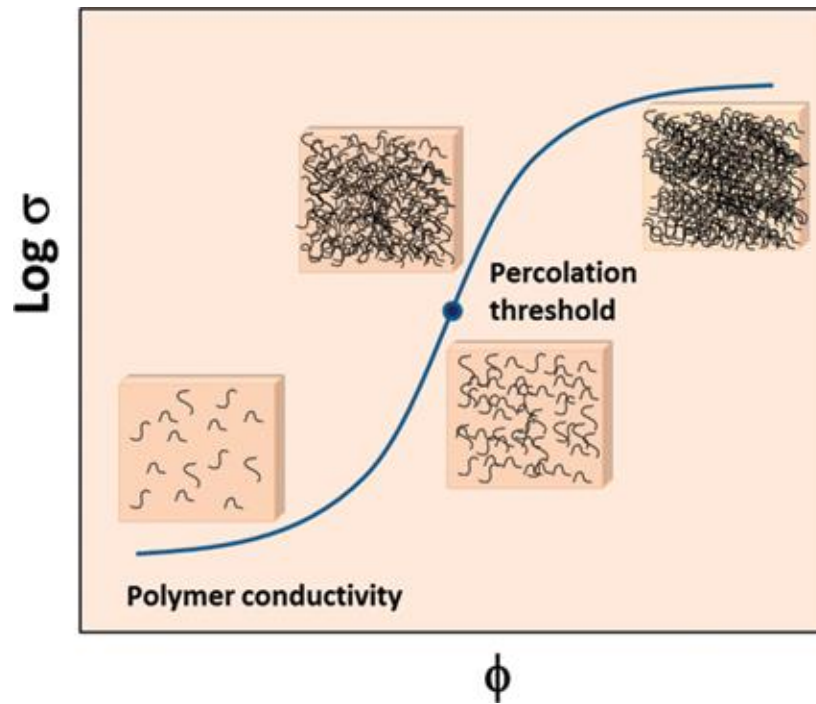


Рис. 1.17. Ілюстрація порогу перколяції, пов'язаного із формуванням провідної мережі нанотрубок у діелектричній (полімерній) матриці [102]

Фізичні властивості матеріалів завжди нерозривно зв'язні з геометрією. Завдяки великій кількості об'єктів і розмірів кластерів геометричні властивості впливають на характеристики наносистем, які описуються цими властивостями. Тому подібні підходи можуть бути використаними для моделювання різноманітних середовищ, що зумовило широке використання теорії перколяції у комп'ютерному моделюванні багатьох явищ.

Для ВНТ вагомим є роль поверхні, що призводить до формування значних ділянок взаємодії між матрицею та ВНТ і, отже, ефективної зміни властивостей матриці завдяки нанопоповнювачу. Модифікація (ВНТ) може забезпечити покращення дисперсії і, отже, електропровідності композитних систем [103].

Багатостінкові вуглецеві нанотрубки відзначаються високою механічною міцністю та стійкістю до критичних деформацій, таких як згинання, розтягування і стискання, завдяки перебудові їх структури без порушення цілісності. Вони проявляють телескопічний ефект і впливають на надмолекулярну структуру. Велика поверхня нанотрубок сприяє більш ефективній передачі навантаження від матриці до наповнювача [104].

Нанонаповнювачі можуть застосовуватися в нативному вигляді або після різних видів активації, наприклад функціоналізації, диспергування, опромінення тощо. Нативні форми наночасток значно впливають на властивості нанокомпозитів, навіть без утворення ковалентних зв'язків з матрицею.

Додавання ВНТ у концентрації 1–2% (іноді навіть 0,1–0,3%) значно підвищує модуль пружності та міцність на розрив в декілька разів. В результаті такого армування підвищується теплопровідність, електропровідність та діапазон робочих температур композитів, оскільки сприяє підвищенню температури переходу у склоподібний стан. Використання діоксиду кремнію та вуглецевих волокон для армування полімерів значно підвищує їх механічні характеристики, зокрема межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюється тим, що наночастинки сприяють формуванню надмолекулярної полімерної структури композитів і значно покращують їх властивості.

Іншим результатом додавання наповнювачів до полімерної матриці є зміна реологічних властивостей. Так, виявлено, що стан так званої «реологічної перколяції» реалізується разом з електричною перколяцією. Більшість авторів визначають «реологічну перколяцію» як достатньо різке збільшення модуля пружності зі зростаючим вмістом наповнювача в діапазоні концентрацій, при яких спостерігається електрична перколяція. Залежно від точності проведених вимірювань та їх інтерпретації, у літературі можна знайти різні результати щодо існування реологічного переходу.

У [104] виявлено, що для БСВНТ диспергованих у полікарбонаті існує реологічний поріг, який збігається з порогом перколяції електропровідності. Для аналогічної системи досліджується температурно-залежна реологічна перколяція, критичні концентрації для якої можуть бути нижчими або вищими відповідного значення для порогу електричної перколяції.

До полімерів, які активно випробовуються як матриці для взаємодії з ВНТ, належать епоксидні смоли. Серед їхніх переваг – хороші механічні властивості, стійкість та термічні властивості.

Епоксидні смоли є терморективними, їхнє затвердження відбувається в інтервалі температур від 5 до 150 °С. Додавання ВНТ впливає на реакцію затвердіння епоксидних смол. Показано, що ВНТ діють як сильний каталізатор і підвищують температуру затвердіння, а також покращують стійкість до термічної деградації через більш високу теплопровідність.

Вуглецеві нанотрубки важко диспергувати у полімері через сильні взаємодії притягання між окремими нанотрубками. ВНТ агрегуються, утворюючи так звані клубки (рис. 1.18), які важко розділити [60].

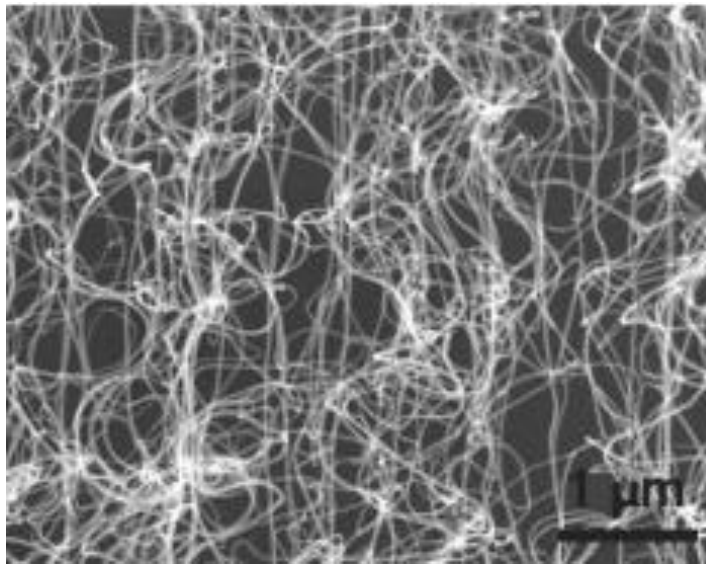


Рис. 1.18. Клубок нанотрубок у значному збільшенні на зображенні, одержаному на електронному скануючому мікроскопі [60]

Найбільш вивченими є механічні, електричні та термічні властивості композитів на основі ВНТ. Так, показано, що поріг перколяції поріг (концентрація наноаповнювача, при якій у матриці формується провідна мережа) у композитах із структурою «ВНТ – епоксидна смола» значною мірою залежить від ступеня дисперсності нанотрубок [97]. Встановлено, що диспергування нековалентних функціоналізованих ВНТ у полістиролі або полікарбонаті може збільшити електропровідність на порядки у порівнянні з чистим полімером. Продемонстровано, що поріг перколяції є вищим для полікарбонату з додаванням 0,11 мас.% ВНТ, ніж для полістиролу з додаванням 0,045 мас.% ВНТ. Це показує, що поріг перколяції може залежати від

властивостей матриці, а не лише від концентрації наповнювача. У [106] висловлено припущення, що для нанокompatитів з ВНТ характерний стрибкоподібний механізмом провідності між сусідніми трубками.

У дослідженні [107] вивчено частотні залежності електропровідності на постійному струмі дво- та трикомпонентних полімерних композитних матеріалів. Двокомпонентна система використовувала різні види нановуглецю як наповнювачі, а трикомпонентна система додатково містила дисперсний нітрид бору (BN). Дослідження проводилися в діапазоні частот від 10 до 10^7 Гц при кімнатній температурі ($T = 293$ К). Встановлено, що додавання нітриду бору істотно підвищує електропровідність композитів, як з графітовими нанопластинами, так і з вуглецевими нанотрубками (ВНТ), та зменшує перколяційний поріг на 0,004 об'ємних часток. Частотна залежність електропровідності виявила три основні ділянки: (1) при низьких частотах не залежить від частоти; (2) при досягненні граничної частоти електропровідність описується степеневим законом (3) область насичення.

Також виявлено, що морфологія наповнювача має значний вплив на електропровідність та перколяційні характеристики композитів полімер-нановуглець при додаванні дисперсного діелектричного наповнювача. Введення BN як другого діелектричного компонента призводить до зсуву перколяційного порогу і збільшення загальної електропровідності композиту, при цьому не змінюється загальний характер частотної залежності і знижується критична частота. Це свідчить про зменшення агрегації нановуглецевого наповнювача в композиті.

Полімерні нанокompatити стикаються з важливою проблемою – кінетика їх формування. Цей процес визначає, наскільки швидко і яким чином утворюються такі матеріали і залишається менш вивченим порівняно з їхньою термодинамікою. Однак перед початком контрольованого синтезу і тривалого використання полімеру, необхідно ретельно розібратися у процесі їх формування. В останні роки в цьому напрямку з'явилося декілька робіт, які

використовують комп'ютерні симуляції для вивчення кінетики формування полімерних нанокompозитів.

Для синтезу нанокompозитів ключовими є параметри, такі як діаметр (включаючи кількість шарів) і довжина вуглецевих нанотрубок, агломерати, стан поверхні та присутність домішок. Якість наповнюючого матеріалу визначається рядом процесів його підготовки, таких як синтез, очищення від домішок, диспергування і функціоналізація поверхні. Якість нанотрубок, як матеріалу, в першу чергу залежить від методу їх синтезу.

Альтернативні методи синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) включають дуговий розряд, лазерну абляцію і хімічне осадження парів. Дуговий розряд є економічно вигідним методом для виробництва ВНТ-каталізаторів, але він часто призводить до утворення коротких і забруднених домішками ВНТ, що потребує подальшого очищення для отримання високоякісного продукту. Лазерна абляція використовується для отримання ВНТ з меншою довжиною порівняно з дуговим розрядом, при чому вихід цього процесу зазвичай становить 70–80%, а чистота нанотрубок вища, хоча висока вартість лазерного обладнання є значним недоліком.

Хімічне осадження парів дозволяє синтезувати ВНТ в промислових масштабах з можливістю регулювати якість та контролювати розміри продукту. Вихід варіюється від 20 до 100%, з мінімальною необхідністю в очищенні від аморфного вуглецю. Цей метод дозволяє отримувати довгі ВНТ, але він супроводжується великою кількістю структурних дефектів і більшою агломерованістю порівняно з ВНТ, отриманими іншими методами.

Кожен з цих методів має свої переваги і недоліки, які важливо враховувати при виборі для конкретних додаткових застосувань вуглецевих нанотрубок.

Вогнезахисні полімерні нанокompозити на основі нановуглецю

У різних сферах широко використовуються полімерні матеріали завдяки своїм властивостям. Варто зазначити, що вони в основному виробляються шляхом полімеризації органічних сполук, тому зазвичай мають високу

горючість, що збільшує ризик пожежі під час їхнього використання. Отже, більшість полімерних матеріалів потребує додавання антипіренів під час виробництва. Більшість традиційних антипіренів необхідно додавати в основний полімер у великих кількостях для досягнення оптимальних властивостей вогнестійкості. Ця обставина підвищує кінцеву вартість полімерних матеріалів, а також знижує їх механічні властивості. Крім того, галогеновані антипірени, які зазвичай використовуються через їхню високу вогнезахисну ефективність, викликають занепокоєння щодо безпеки навколишнього середовища, тому внесені до каталогу Європейського Союзу як заборонений продукт. Отже, актуальною проблемою є виготовлення нового вогнезахисного матеріалу з високою продуктивністю, низькою необхідною дозою, підвищеною безпекою та зниженим впливом на навколишнє середовище. Дослідження нановуглецю, як найбільш оптимального у згаданих умовах, привело до вивчення інноваційних ідей для приготування нового та ефективного антипірену.

Антипірени в полімерних матеріалах в основному гасять або блокують ланцюгову реакцію горіння різними способами. Взагалі, процес горіння вимагає палива, кисню та джерела енергії. Вогнезахисні матеріали зазвичай впливають на один або кілька чинників із згаданих трьох. Існують два основних механізми, що пояснюють вогнезахисні властивості, як показано на рис. 1.19. Перший – це механізм газофазного антипірену, який пов'язаний із великою кількістю активних вільних радикалів, що утворюються під час горіння полімерної матриці. Ці вільні радикали приймають участь у ланцюговій реакції горіння. Деякі антипірени захоплюють вільні радикали, що призводить до припинення реакції горіння. Інші антипірени виробляють інертні гази, такі як NH_3 , коли розкладаються. Це розбавляє кисень і активні вільні радикали, що призводить до затримки розвитку полум'я. Другий тип антипіренів, каталізує утворення вуглецевого шару і зміцнює його. Шар вуглецю, утворений на підкладці, блокує контакт тепла та кисню з основним матеріалом матриці та зменшує дифузію активних вільних радикалів, що покращує вогнестійкість. Більшість вуглецевих

наноматеріалів утворюють вуглецевий шар, тоді як інші, такі як фулерени, абсорбують вільні радикали [108].

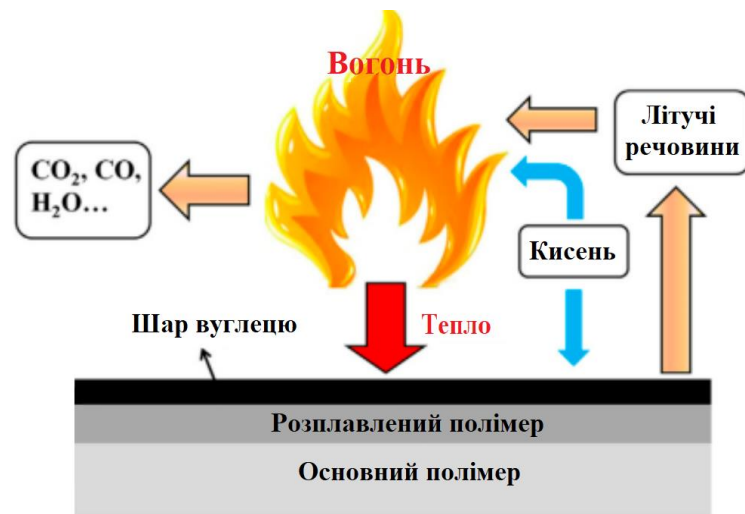


Рис. 1.19. Ілюстрація дії антипіренів [108]

Завдяки великій кількості досліджень застосування нановуглецевих матеріалів у вогнезахисних матеріалах, вони все більше використовуються для покращення вогнестійкості полімерів. Враховуючи сферу застосування, нановуглецеві матеріали розглядаються, серед іншого, для підвищення механічних, теплових та електричних властивостей. Розглянемо можливості та проблеми застосування вуглецевих нанотрубок у сфері вогнезахисних полімерних матеріалів.

Як зазначалося вище, за діаметром та структурою вуглецеві нанотрубки можна розділити на дві категорії: одностінні вуглецеві нанотрубки і багатостінні вуглецеві нанотрубки. Багатошарові вуглецеві нанотрубки широко використовуються в композитах. Вуглецеві нанотрубки мають чудові механічні та електричні властивості і застосовуються в багатьох галузях, зокрема як наповнювач полімерних матеріалів для механічного армування. У табл. 1.1 представлено синергетичні ефекти, які виникають завдяки використанню ВНТ у різних вогнезахисних системах.

Таблиця 1.1. Синергетичний ефект використання вуглецевих нанотрубок із різними вогнезахисними системами.

Матриця	Вогнезахисна система	Результат
Поліамід66	Спучуючий вогнезахисний засіб	Пікова швидкість тепловиділення та загальне тепловиділення зменшилися на 76,4% та 76,5% відповідно
Полістирен	Спучуючий вогнезахисний засіб	Пік тепловиділення зменшився на 30% і граничний кисневий індекс: 34,1%
термопластичний поліуретан	Спучуючий вогнезахисний засіб	UL-94: рейтинг V-0, граничний кисневий індекс: 30,1%, пікова швидкість тепловиділення та загальне тепловиділення були знижені на 92% і 76% відповідно
Поліамід6	Полібутиленсукцинат атактичний поліпропілен	UL-94: рейтинг V-0, пікова швидкість тепловиділення зменшилася більш ніж на 30%
Силіконова гума	Вогнезахисна система з високим вмістом фосфору	UL-94: рейтинг V-0, граничний кисневий індекс: 28,4%

За допомогою конусної калориметрії була досліджена вогнестійкість зразків композитів на основі епоксидної смоли з додаванням термічно окислених вуглецевих нанотрубок, які виготовлялись методом лиття. Порівняно з звичайними вуглецевими нанотрубками, додавання 1% мас., вуглецеві нанотрубки, оброблені термічним окисленням, мають кращі властивості вогнестійкості [109]. Було досліджено синергетичний ефект від спільного використання ВНТ та спучуючого антипірена у полістироловому електромагнітному екрануючому матеріалі [110]. Отримані результати свідчать, що додавання вуглецевих нанотрубок може підвищити ефективність спливаючого антипірена, найкращі результати показує використання спливаючого антипірену 10 мас.% та вуглецевих нанотрубок 1 мас.%. Було проведено аналогічне дослідження впливу вуглецевих нанотрубок на вогнестійкість термопластичних поліуретанових електромагнітних екрануючих матеріалів із тими ж антипіренами [110]. Виявлено, що термопластичний

поліуретановий композит з 1 мас.% вуглецевих нанотрубок і 10 мас.% антипіренів володіє найкращою вогнестійкістю, а провідність суміші трьох компонент виявилась більшою, ніж термополіуритану лише з вуглецевими нанотрубками. Це може бути пов'язано з кращим розподілом вуглецевих нанотрубок зіткнення з частинами антипірену та утворенням провідних мереж.

Окислені вуглецеві нанотрубки мають кращу дисперсію в матриці, дослідження впливу окислених вуглецевих нанотрубок і антипірена з високим вмістом фосфору на силіконовий каучук показують, що при їх вмісті 1 мас.%, пікова швидкість виділення тепла зменшилась.

У [111] була проведена спроба побудови моделей, які б забезпечили еталон для розробки нових високоефективних антипіренів, для цього досліджувався вогнезахисний механізм вуглецевих нанотрубок і наночастинок монтморилоніту в епоксидній смолі. Встановлено, що додавання діоксиду титану та вуглецевих нанотрубок до поліпропілену покращує його електропровідність, а конусна калориметрія показує, що вуглецевий залишок поліпропіленового композиту з 10% мас. TiO_2 /ВНТ становити 91,9%. Це вказує на те, що вуглецеві нанотрубки сприяють утворенню вуглецевого залишку. Модифікація полікетиду лусками графіту, отриманими методом розширення, і невеликою кількістю вуглецевих нанотрубок показує, що навіть невеликий відсоток ВНТ (1 мас.%) суттєво знижує пікове значення швидкості виділення тепла порівняно з полікетидними композитами лише з графітом, це доводить синергетичний ефект вуглецевих нанотрубок та графіту у питанні вогнестійкості.

Для захисту від вогню можуть також використовуватись покриття із плівок, які складаються з модифікованих вуглецевих нанотрубок. Для цього необхідно використовувати плівки з вуглецевих нанотрубок без інтеркаляції їх у полімерну матрицю [112]. Для покращення вогнезахисних характеристик ВНТ були модифіковані наступним чином: вуглецеві нанотрубки були окислені концентрованою сірчаною кислотою, а потім окислені вуглецеві нанотрубки (оВНТ) були сфероїдизовані для приготування вуглецевих нанотрубок, багатих на вуглецецентровані вільні радикали (цоВНТ), та поміщені у епоксидну смолу

як матрицю. Вогнестійкість та механічні властивості таких матеріалів досліджені у [112]. На рис. 1.20 показано вогнезахисний механізм цоВНТ.

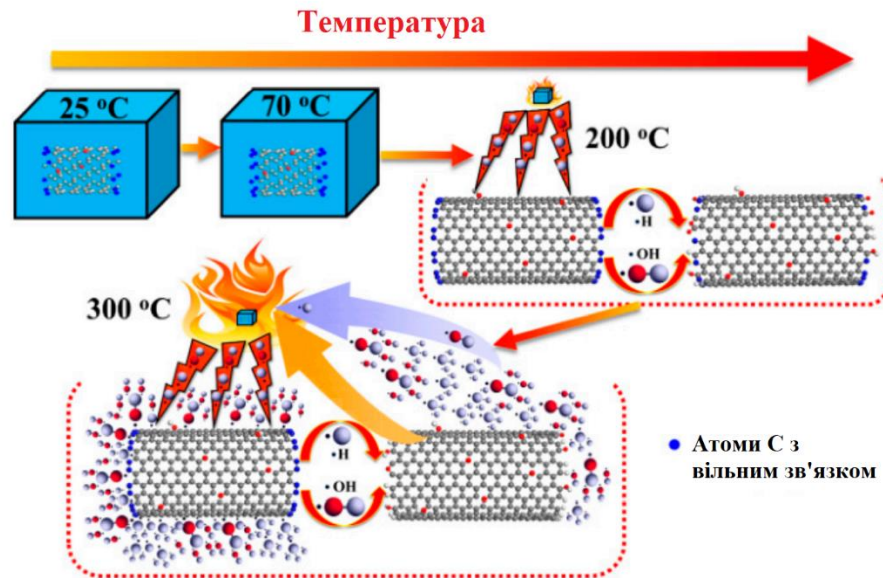


Рисунок 1.20. Ефект поглинання вільних радикалів цоВНТ під час термічного розкладання композиту [112]

У роботі [113] проведені дослідження впливу на полібутилєнсукцинат атактичного поліпропілену вкритого за допомогою силанового зв'язуючого агента та вуглецевими нанотрубками, такий матеріал отримав назву САРР. Домішка його навіть 1% мас. у полібутилєнсукцинаті суттєво покращує вогнезахисні та механічні властивості матеріалу, а також збільшує ефективність димовидалення. В основному це пов'язано з утворенням мережі атактичного поліпропілену вкритого вуглецевими нанотрубками, що покращує сумісність антипірену та матриці. Крім того, підвищилася якість вуглецевого залишку.

Шляхом послідовної агрегації полієтиленіміну, поліфосфату амонію та вуглецевих нанотрубок на поверхні бавовняних волокон була отримана вогнезахисна тканина. У тесті на вертикальне горіння таке бавовняне волокно з вмістом полієтиленіміну та ВНТ 10% мас. показує самозатухання, а після випалювання майже не змінюється. Саме вуглецеві нанотрубки відіграють важливу роль в утворенні вуглецевого шару.

Дослідження впливу на вогнестійкість епоксидної смоли вуглецевих нанотрубок із прищепленим до поверхні меламін пентаеритритолфосфат

(PPMS), який є однокомпонентним спучуючим антипіреном за допомогою обмеження кисневого індексу та випробувань UL-94 показують, що домішка 15 мас.% покращує вогнестійкість епоксидної смоли, а пікова швидкість тепловиділення композиту має дуже очевидне зниження у конусному калориметричному тесті.

У роботі [114] для оцінки відмінностей у тепловій реакції нонокомпозитів запропоновано термографічний метод дослідження. Підхід аналізу полягає у застосуванні до зразків циклу нагрівання та охолодження, щоб виявити відмінності в тепловій реакції на перехідні теплові процеси. В роботі також показано, що теплопровідність епоксидної смоли майже у дві тисячі разів менша, ніж у БВНТ, тому їх присутність в матриці, навіть у малих кількостях, має вагомий вплив на теплову реакцію отриманих нанокомпозитів.

Висновки до розділу 1

Проведено літературний огляд щодо особливостей одержання нанокомпозитів, теоретичних та експериментальних методів їх дослідження, які вважаються перспективними для подальшого розвитку електроніки.

Інтенсивний розвиток в області розробки електропровідних полімерних композицій з використанням нанодисперсних вуглецевих наповнювачів таких як нанотрубки (зумовлений широкими можливостями використання цих матеріалів. Незважаючи на значний обсяг досліджень в даній області проблема до кінця не вивчена і потребує додаткових досліджень. Також не встановлено, яким чином вміст нанотрубок буде впливати на вогнетривкість матеріалів, електричну провідність, тощо.

Ще одним невирішеним завданням є застосування нанокомпозитів на основі нанотрубок як захисних покриттів для сенсорних систем, електронної апаратури, що є важливим та перспективним напрямком дослідження.

Можна підсумувати, що актуальним є розв'язання завдань щодо експериментального дослідження та моделювання нанокомпозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки. Вона

включає комплексне вивчення фізико-хімічних аспектів синтезу нанокompозитів, детальний аналіз технологічних параметрів для досягнення максимальної термічної стійкості та оптимальних електричних властивостей, також використання комп'ютерного моделювання для прогнозування поведінки матеріалів під впливом зовнішніх фізичних полів, а також для розробки методик оцінки перспектив підвищення вогнестійких властивостей та розширення функціональних застосувань композитних матеріалів з додаванням вуглецевих нанотрубок в умовах експлуатації.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ

2.1. Фізико-хімічні аспекти синтезу нанокompозитів

Експериментальні дослідження було проведено для двох партій зразків. Перші з них - структури PEDOT:PSS/CNT були виготовлені шляхом змішування 1,5% водної полімерної суспензії PEDOT:PSS з багат шаровими CNT (обидва компоненти були придбані у Sigma-Aldrich Co, США). Хімічна формула PEDOT:PSS показана на рис. 2.1.

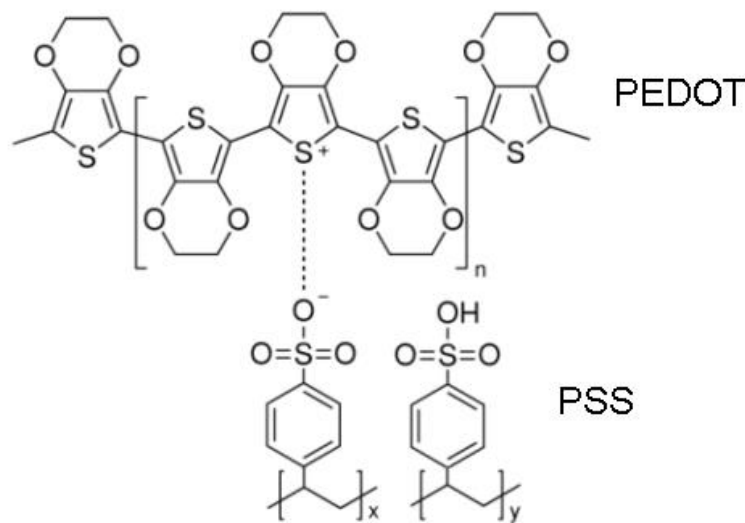


Рис. 2.1. Хімічна формула PEDOT:PSS

CNT, додані до полімеру, мали діаметри від 8 до 15 нм і середню довжину 30 мкм. Їх диспергували за допомогою ультразвукової обробки в суміші азотної та сірчаної кислот, взятих у співвідношенні 3:1. Концентрація ВНТ(CNT) становила 0,5 мг на 1 мл. Після багаторазового промивання дистильованою водою їх змішували з розчином PEDOT:PSS і обробляли ультразвуком протягом 8 годин. Отриману суспензію наносили на скляну підкладку, а потім висушували при кімнатній температурі протягом 48 годин. У підсумку була отримана монолітна плівка гібриду PEDOT:PSS–CNTs. Товщина плівки становила близько 20 мкм. Композитні плівки PEDOT:PSS з 0 (еталон), ~5, ~7,5 і ~10% навантаженням УНТ були піддані подальшим експериментам. Чистота нанотрубок становила 95 мас.%, а середній зовнішній і внутрішній діаметри становили 65 і 10 нм відповідно [115].

Зовнішній вигляд одержаних зразків PEDOT:PSS з CNT зображено на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд зразків нанокompозитів на основі PEDOT:PSS, сформованих на підкладці

Для порівняння був виготовлений еталонний зразок без нанонаповнювача. Суміш обробляли ультразвуком частотою 40 кГц протягом 4 годин перед тим, як отриману рідку речовину виливали на скляну підкладку з наступним 15-хвилинним центрифугуванням. Потім зразки сушили при кімнатній температурі протягом двох днів. Концентрація нанотрубок була вищою, ніж зазвичай використовується для досягнення перколяції [115,116], хоча через відсутність функціоналізації та вдосконалених процедур деагломерації всередині отриманих шарів не утворювалося безперервної провідної мережі.

Для виготовлення нанокompозитів другої партії були використані одно- і багатостінкові нанотрубки як для попередньої партії і епоксидна смола ТУ У 24.6-2558309112-006:2006 (виробник SPOLEK PRO CHEMISKOU A HUTNI VYROBY, Чехія). Для диспергування нанотрубок їх суспензія в етанолі піддавалась ультразвуковій обробці впродовж 1 години (серія 1 зразків) або 2 годин (серія 2). Після ультразвукової обробки суспензія нанотрубок змішувалась з епоксидною смолою у пропорції 0,5%, 1%, 2% та 2,5%. Після 10 хв ультразвукової обробки отримана суміш нагрівалась до температури 100-120 °С для випаровування етанолу (впродовж 1 години, періодичне перемішування). Після випаровування етанолу до суміші додавався затверджувач, композит був

ретельно розмішаний і розлитий у форми. Полімеризація здійснювалась за кімнатної температури впродовж 24 год.

В результаті були отримані дві серії (з різною тривалістю диспергування) експериментальних зразків нанокompозиту з масовим вмістом одно та багатостінних нанотрубок 0,5%, 1%, 2% та 2,5 % у епоксидній смолі (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Зовнішній вигляд зразків нанокompозитів на основі епоксидної смоли

Для контролю також був виготовлений експериментальний зразок епоксидної смоли без вмісту карбонових нанотрубок.

2.2. Методологія мікроструктурних досліджень

Для отримання СЕМ зображень ультрависокої роздільності у дисертаційному дослідженні застосовувався скануючий електронний мікроскоп ZEISS Ultra Plus, що дозволяє працювати в широкому діапазоні енергій електронів – від 20 еВ до 30 кеВ (рис. 2.4). Надвисока роздільна здатність пристрою дозволила отримати чіткі зображення одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок у полімері. Крім того, СЕМ зображення дозволяють точніше оцінити розміри дефектів на ВДВ поверхнях шаруватих кристалів, побачити дефекти дислокаційного типу, а також визначити середній лінійний розмір нановключень з використанням програмного забезпечення мікроскопа.

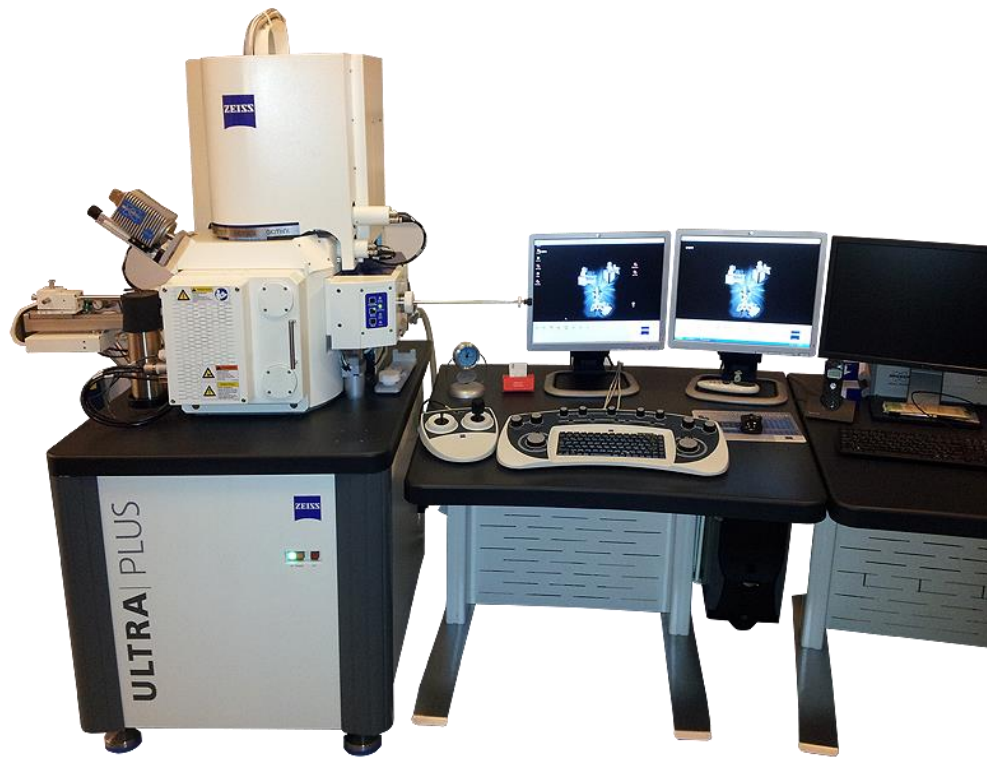


Рис. 2.4. Сканувальний електронний мікроскоп ZEISS Ultra Plus з додатковим устаткуванням для елементного аналізу

2.3. Методика дослідження електричних властивостей нанокompозитів

Експериментальні методи вимірювання електричних властивостей, умовно можна розділити на три типи: постійнострумові, ті, що дозволяють вимірювати складові імпедансу чи провідності на одній фіксованій частоті у даний момент часу та методи, які дозволяють отримувати інформацію на кількох частотах одночасно. До частотних відносяться мостові методи та прямі вимірювання фази і амплітуди, а також фазове детектування та аналіз частотної характеристики за допомогою кореляції гармонічних сигналів.

2.3.1. Метод дослідження температурної залежності електричних властивостей нанокompозитів при низьких температурах

Для експериментальних електричних вимірювань на поверхню плівки були нанесені електроди фарбою на основі срібла. Питомий опір фарби становить $0,01 \text{ Ом} \times \text{см}^3$ і вона стабільна в широкому діапазоні температур до $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Для дослідження температурної залежності електричних властивостей,

камеру із зразками було встановлено всередину спеціального кріостата, оснащеного кріоохолоджувачем закритого циклу DE-202A від Advanced Research Systems (рис. 2.5).

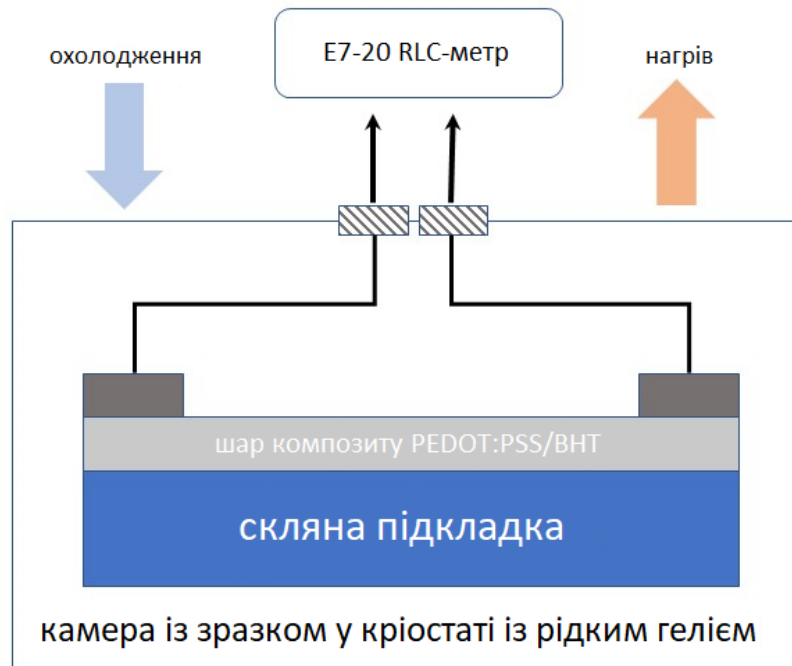


Рис. 2.5. Експериментальна схема для низькотемпературних електричних вимірювань зразків нанокompозитів

Режими охолодження та нагріву електричних вимірювань реалізовано за допомогою функцій контролера температури Cryocon 32 від Cryogenic Control Systems Inc. Електричні вимірювання змінного струму на різних частотах проводились автоматизованим RLC-метром E7-20 від ТзОВ «ЗАПАДПРИБОР», який дозволяє реєструвати активні та реактивні опори в діапазоні від 10^{-5} до 10^9 Ом. Сигналом збудження змінного струму була стандартна синусоїда, напругою 1 В.

2.3.2. Методика імпедансних електричних досліджень наноструктурованих матеріалів

Принцип роботи установки (рис. 2.6), на якій проводилися електричні вимірювання нанокompозитних матеріалів, ґрунтується на тому, що відгук досліджуваної лінійної системи на гармонічне збудження в загальному випадку

можна представити, як суму деякого постійного зміщення I_0 , основної гармоніки з амплітудою I_1 , вищих гармонік з амплітудами I_i ($i=1, 2, \dots$) та шумової компоненти $I_{ш}$:

$$I = I_0 + I_1 \sin(\omega \cdot t + \phi_1) + I_2 \sin(2\omega \cdot t + \phi_2) + \dots + I_{ш}. \quad (2.1)$$

Перемножування реакції системи I (як правило, у експерименті фіксується струм, що протікає через досліджуваний об'єкт) на опорний, а також зсунутий на 90° по фазі сигнали, та наступне апаратне інтегрування результатів перемноження з допомогою фільтрів низької частоти, дозволяє відкинути всі складові сигналу, крім компоненти, що відповідає основній частоті. З компоненти, що залишилися, можна виділити дійсний (синфазний) та уявний (квадратурний) складники. Остаточо, для повного комплексного опору маємо:

$$\dot{Z} = \frac{U_m}{\sqrt{(Re I_1)^2 + (Im I_1)^2}} \exp\left\{ \omega t - j \arctan\left(\frac{Im I_1}{Re I_1}\right) \right\}. \quad (2.2)$$

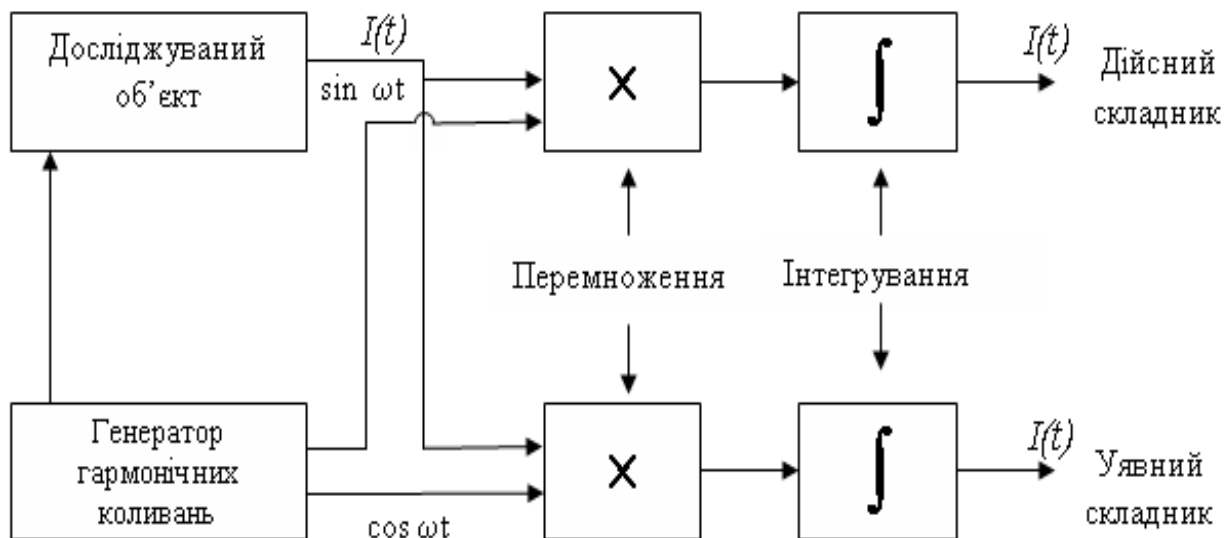


Рис. 2.6. Використання принципу кореляції гармонічних сигналів для виділення дійсного та уявного складників імпедансу.

Вимірювання за наведеним принципом проводили з використанням двох приладів: вимірювача RLC E7-20 та аналізатора імпедансу Keysight E4990A.

Вимірювач E4990A (рис. 2.7) забезпечує вимірювання модуля імпедансу $|z|$ у межах від 0,1 Ом до 1 ГОм з похибкою, яка не перевищує 1% від абсолютного значення.

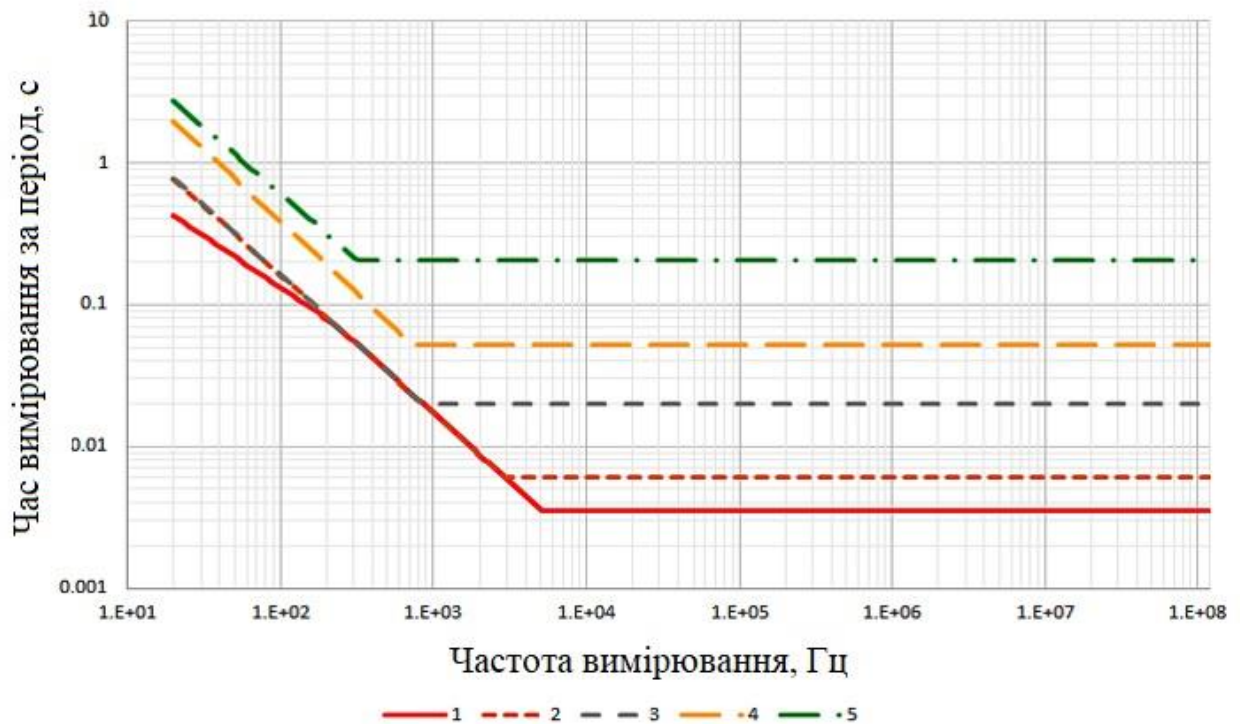


Рис. 2.7. Багатофункціональний вимірювач-аналізатор імпедансу Keysight E4990A та його характеристики (залежність часу вимірювання від частоти)

Крім того, E4990A дозволяє вимірювання фазового зсуву з точністю до долей градуса на робочих частотах від 20 Гц до 120 МГц. Роздільна здатність по частоті при цьому становить 1 мкГц. Параметри експерименту задавалися за допомогою вбудованого програмного забезпечення аналізатора E4990A. Кожен відлік був усередненим результатом багаторазових вимірювань. Під час запису даних використовувався програмний алгоритм автоматичного вибору діапазонів вимірювання струму.

Вимірювач RLC E7-20 забезпечує вимірювання модуля імпедансу $|Z|$ у межах від 10 Ом до 10 МОм з похибкою, яка не перевищує 3% від абсолютного значення, та вимірювання фазового зсуву з точністю до 1 градуса на робочих частотах від сотень Герц до 1 МГц. Додатково, можна фіксувати температурні залежності діелектричних втрат, а також активного та реактивного складників електропровідності на фіксованій частоті. Для підвищення точності вимірювань були впроваджені елементи автоматизації базових схем вимірювань електропровідності та діелектричних функцій.

Система контролю і регулювання температури на базі персональної ЕОМ дозволяла реалізовувати нагрів та охолодження за лінійним законом та контролювати поточну температуру з точністю, не меншою за 1 К. Вимірювання за допомогою RLC-метра проводилися в автоматичному режимі.

Для вимірювань досліджувані зразки поміщалися у двохелектродну комірку із неблокуючими електродами, які формувалися на протилежних гранях досліджуваних зразків. Формування електричних контактів для підготовки мембран до вимірювань проводилося з використанням мідних провідників та струмопровідного клею («Контактол») на срібній основі (порошок срібла проби 999). Даний клей має малов'язку композицію, у якій як зв'язуючі елементи використовуються різноманітні синтетичні смоли. Після ретельного перемішування клей наносився на зразки для фіксації мідних провідників та просушувався на повітрі.

Технічні характеристики використаного струмопровідного клею: питомий об'ємний опір = $0,01 \text{ Ом} \times \text{см}^3$, опір: від $0,0$ до $0,1 \text{ Ом} \times \text{мм}$ при товщині покриття – $0,2 \text{ мм}$, температура доквілля, яка не впливає на опір – $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для стабілізації заданої температури використовувався температурний контролер. З метою підвищення точності вимірювань температури було використано дві терморпари, одна з яких розташовувалася в об'ємі термокомірки, а інша – безпосередньо на поверхні зразка.

Керування усіма приладами здійснювалося за допомогою персонального комп'ютера. Параметри експерименту задавалися за допомогою програмного забезпечення. Кожен відлік є усередненим результатом багаторазових вимірювань. Під час запису даних використовувався програмний алгоритм автоматичного вибору діапазонів вимірювання струму. Апробація вимірювальних методик була проведена на схемах, складених із резисторів та конденсаторів із відомими номіналами, а також у вимірюваннях зразків наноструктурованої кераміки.

Нелінійна апроксимація експериментальних результатів вимірювання імпедансу здійснювалася методом найменших квадратів. Моделювання частотних залежностей (спектрів імпедансу) еквівалентними схемами проводили за допомогою програмного пакету графоаналітичних обчислень ZView (Scribner Associates) (рис. 2.8).

Суть нелінійної апроксимації полягала у мінімізації цільової функції

$$Q = \sum_{i=1}^m [\text{Re}\{Z_i - f(\omega_i, \mathbf{x})\}]^2 + [\text{Im}\{Z_i - f(\omega_i, \mathbf{x})\}]^2, \quad (2.3)$$

тобто суми квадратів комплексних відхилень імпедансів Z_i , виміряних на частотах ω_i , від значень імпедансу еквівалентної схеми $f(\omega_i, \mathbf{x})$, що задається вектором параметрів $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_r\}$. Величина m у формулі (2.3) вказує на число експериментально отриманих на різних частотах значень Z .

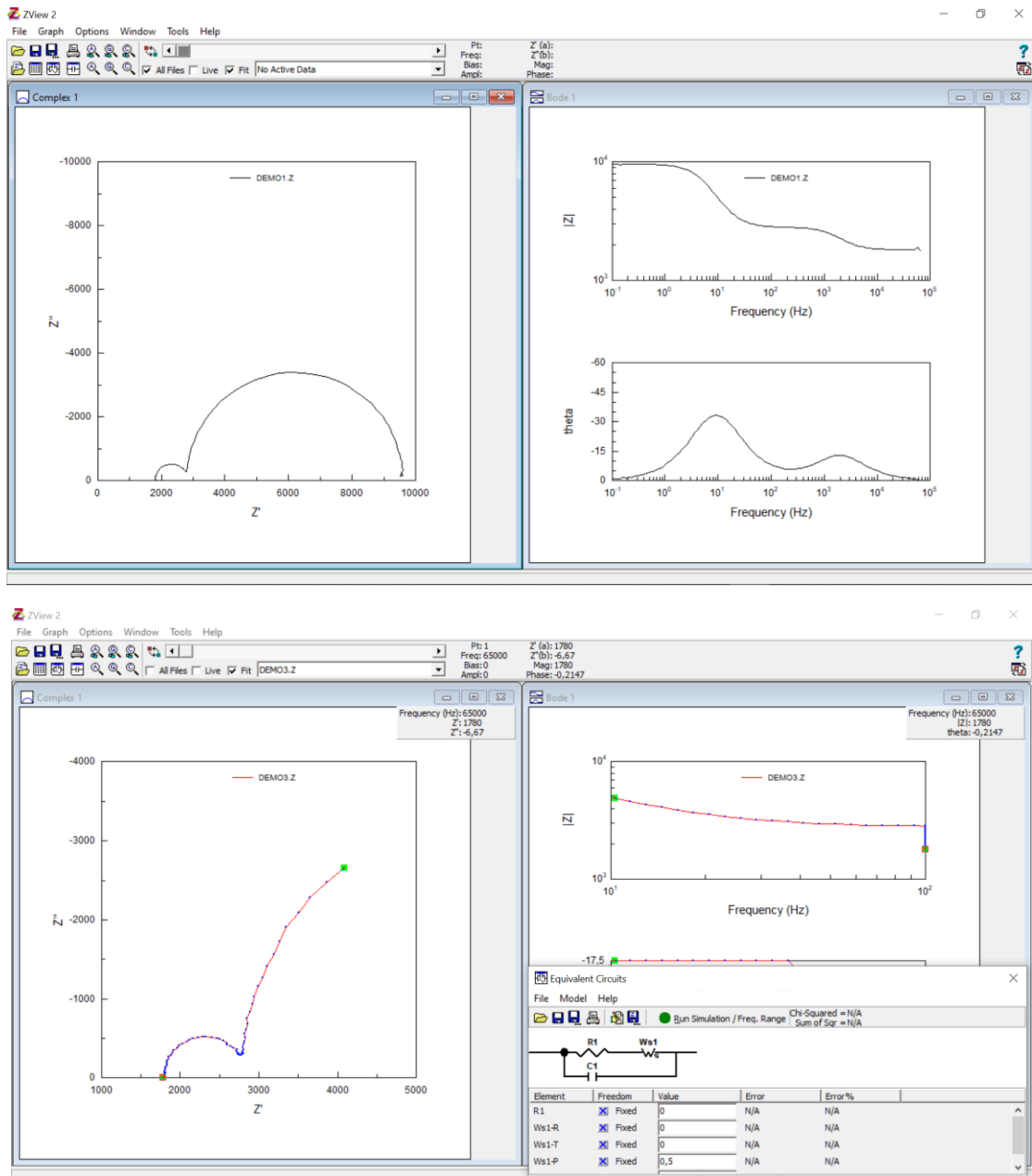


Рис. 2.8. Робоче вікно програми моделювання імпедансу методом еквівалентних кіл

У загальному випадку, спектр імпедансу реальних нанокompatитів не може бути задовільно змодельований еквівалентними схемами, що складаються із з'єднань лише конденсаторів та опорів. Для опису реальних фізичних особливостей нанокompatитів у схеми заміщення включають так звані елементи з розподіленими параметрами. До таких елементів відносяться, зокрема елемент постійної фази (CPE) та елемент Варбурга (W). Імпеданс елемента CPE визначається як

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^N}, \quad (2.4)$$

де A – параметр, що визначає ємнісні властивості елемента CPE , N – коефіцієнт, що може змінюватися в межах від 0 до 1. При $N=1$ елемент CPE вироджується в активний опір, а при $N=0$ – у конденсатор. На рис. 2.9, *а* зображено годограф, який відповідає елементові постійної фази із різними значеннями параметру N . Елемент Варбурга, імпеданс якого за означенням рівний

$$Z_W = R \frac{\tanh\{(T\omega)^P\}}{(T\omega)^P} \quad (2.5)$$

використовується для моделювання виражених дифузійних процесів. Годограф, побудований згідно (2.5), показано на рис. 2.8, *б*.

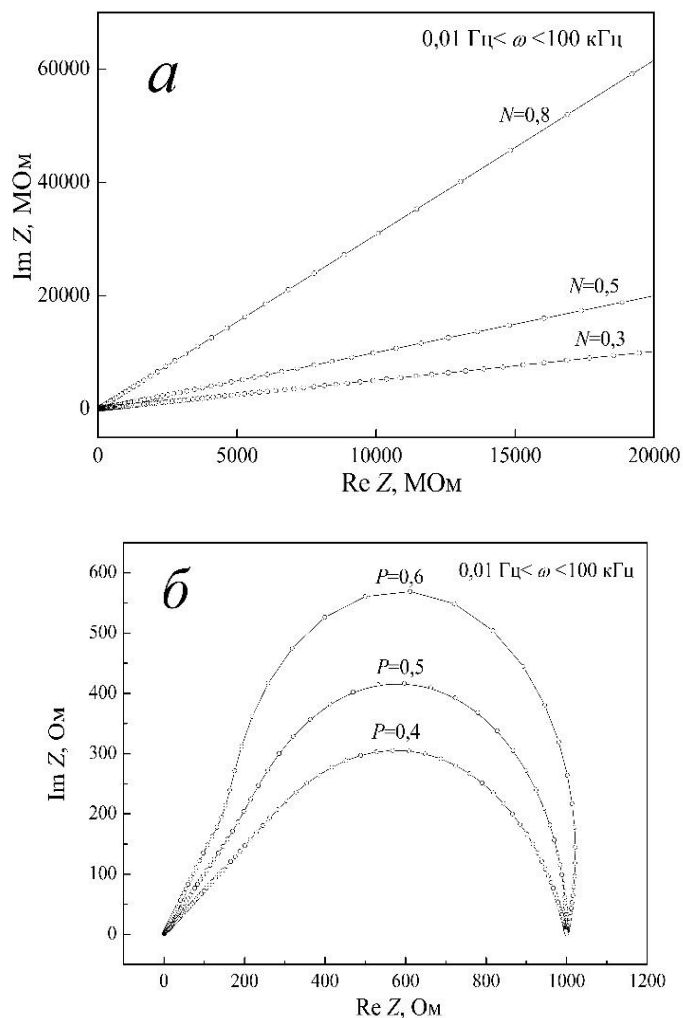


Рис. 2.9. Годограф, побудований за співвідношенням (2.16) для $A=10^{-10}$ та різних значень N (*а*); годограф, побудований згідно рівняння (2.17) для $R=1000$, $T=0,1$ та різних значень P (*б*)

Типові еквівалентні схеми, які використовуються для моделювання вимірних спектрів імпедансу, містять паралельні та послідовні з'єднання як класичних елементів (опори, ємності) так і нелінійних елементів, у тому числі, описаних формулами (2.4) та (2.5).

Важливим інструментом для дослідження фізичних властивостей наноструктурованих матеріалів з є вольтамперометричні методи – вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, імпульсна вольтамперометрія та інші. Аналіз кривих струм-потенціал надає інформацію про процеси електронного/іонного транспорту в об'ємі досліджуваних об'єктів, а також на межі розділу «електрод–наноструктура».

Класична двохелектродна схема реєстрації кривих «струм–потенціал» має низку недоліків. Основний з них полягає у тому, що результати вимірювань за такою схемою містять похибку, яка росте при великому опорі об'єкта вимірювання та великому омичному спаді напруги на ньому. Це спостерігаємо у випадку досліджень композитних наноструктур зі значним опором при кімнатній температурі. З метою усунути таку похибку криві реєстрували, використовуючи операційний підсилювач за схемою на рис. 2.10.

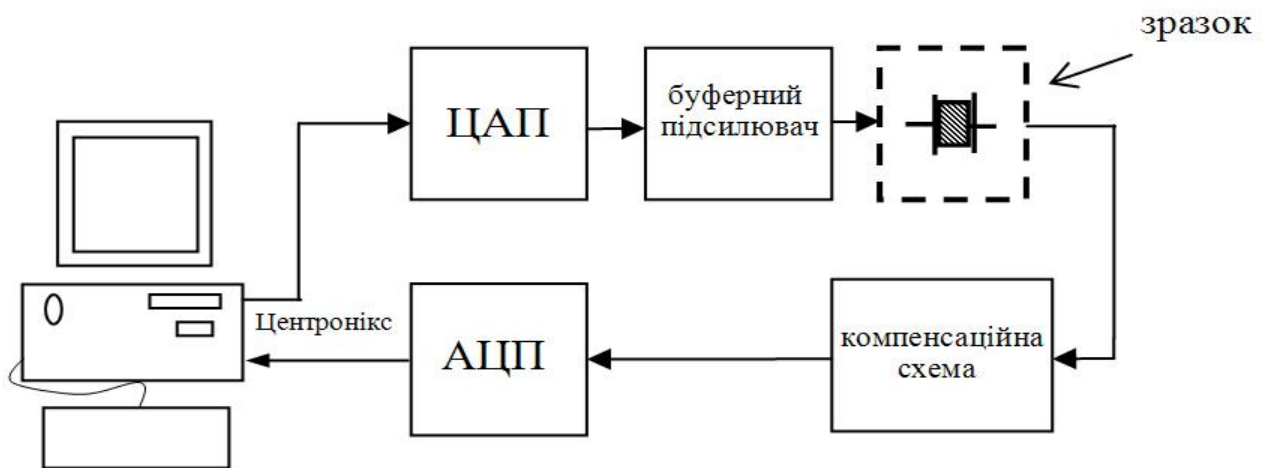


Рис. 2.10. Схема побудови автоматизованої системи вольтамперометричних досліджень

Застосована компенсаційна схема, показана на рис. 2.10, використовує принцип “віртуальної землі”. Операційний підсилювач забезпечує рівність потенціалів у точках А і В. Цим підсилювачем можна вимірювати струм, що проходить через об’єкт, під’єднавши один електрод від об’єкта до інвертуючого входу підсилювача, а другий електрод утримувати на потенціалі, що дорівнює нулю. Величина струму пропорційна напрузі в точці С, і це зв’язано з простим співвідношенням $i = -U/R$. Якщо вимірювані струми малі, можна використовувати двокаскадне підсилення, включивши додатково у схему після точки С інвертуючий підсилювач напруги. Ще однією з переваг застосованої схеми є те, що увімкнувши паралельно до опору R ємність С, отримаємо змогу фіксувати заряд, який накопичується за час Т на межах розділу електрод–твердий електроліт: $q = \int_0^T i dt$. Калібрування вимірювальної схеми здійснювалося шляхом знімання ВАХ резистора номіналом 10 МОм.

2.4. Методика вимірювання термічних властивостей полімерів з домішками вуглецевих нанотрубок

2.4.1. Концепція вимірювань

Концепція вимірювання термічних властивостей за допомогою термографічної установки з резистивним нагрівачем, двома термопарами та з використанням циліндричних зразків ґрунтується на методі стаціонарного теплового потоку. Основна ідея полягає у створенні контрольованого теплового потоку через зразок і вимірюванні розподілу температури уздовж нього для визначення теплопровідності матеріалу. Концепцію пояснює схема, представлена на рис. 2.11.

Нагрівальна пластина нагрівається при протіканні через неї струму від блока живлення та передає тепло зразку. Циліндричної форми зразок розміщений безпосередньо на нагрівальній пластині, зразок отримує тепло та передає його через свою структуру. Термічний екран обмежує втрату тепла від зразка до навколишнього середовища, допомагаючи зберегти тепловий потік уздовж осі зразка. Дві термопари використовуються для вимірювання

температури в різних точках зразка. Термопара T_1 розташована ближче до нагрівальної пластини (основи зразка), а T_2 – над верхньою частиною циліндричного зразка. Різниця температур між ними ($T_2 - T_1$) використовується для розрахунку теплового градієнту. Використовуючи виміряні температури, розрахунок теплопровідності зразка можна провести за формулою, яка враховує температурний градієнт, площу поперечного перерізу зразка, відстань між термопарами та кількість тепла, переданого через зразок.

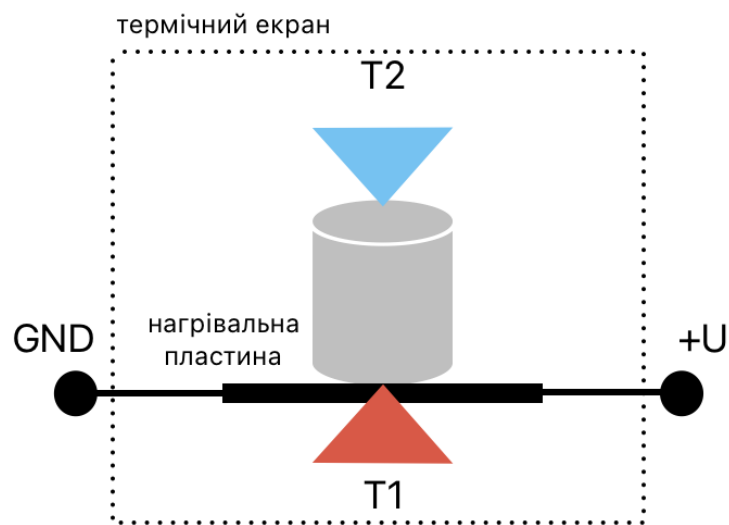


Рис. 2.11. Схема вимірювання теплопровідності матеріалів методом стаціонарного теплового потоку

Для забезпечення мінімального впливу температурних збурень, що вносяться крайовими ефектами зразка, на точність вимірювання, важливо щоб довжина зразка значно перевищувала його діаметр. Тоді температурні градієнти, створені на кінцях зразка, матимуть мінімальний вплив на центральну частину, де здійснюються основні вимірювання. Коли співвідношення між довжиною та діаметром є достатньо великим, можна вважати, що температурне поле в центральній області зразка стає практично однорідним і не піддається значному впливу крайових умов. Таке припущення спрощує аналітичні розрахунки та дозволяє більш точно визначити теплопровідні властивості матеріалу.

2.4.2. Будова вимірювальної установки

Термографічна установка представляє собою інтегровану систему, яка забезпечує детальне дослідження теплопровідних властивостей полімерних композитів з карбоновими нанотрубками, дозволяючи отримати цінні дані для наукових та інженерних застосувань. Архітектура вимірювань відображена на рис. 2.12.

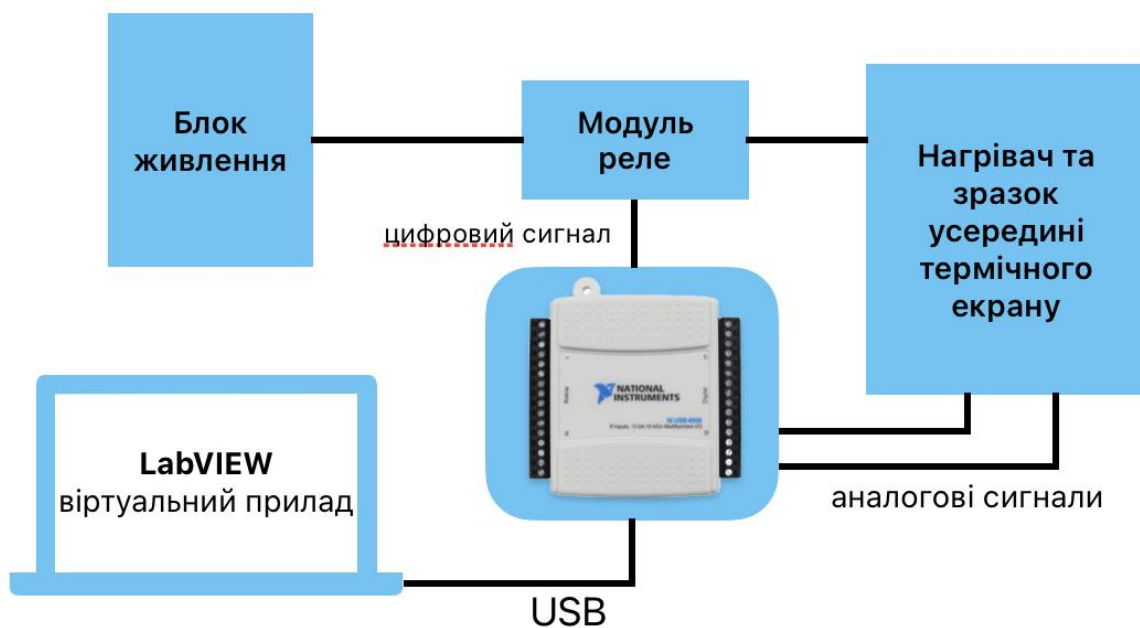


Рис. 2.12. Блок-схема установки для вимірювання теплопровідності з використанням програмного забезпечення LabVIEW для управління процесом

Від комп'ютера через інтерфейс USB надходить команда активувати цифровий сигнал на модулі National Instruments USB-6008, звідки він передається на модуль реле, щоб включити або виключити нагрівач. Блок живлення забезпечує напругу на модулі реле та, відповідно, на нагрівачі, коли реле активоване. Блок живлення також забезпечує достатній для нагрівача струм (від 1 до 2 А), аби підтримувати достатню швидкість нагрівання.

Термопари генерують аналогові напругові сигнали у мілівольтовому діапазоні, які відображають температури у нижній та верхній частинах зразка. Ці

сигнали надходять до модуля National Instruments USB-6008, який передає їх на комп'ютер для опрацювання за допомогою програмного забезпечення.

LabVIEW віртуальний прилад аналізує ці дані, визначає теплопровідність зразка і може візуалізувати результати в реальному часі для подальшого аналізу.

У вимірювальній системі можливі два фактори, які теоретично могли б вплинути на точність визначення теплопровідності. Перший з них пов'язаний з потенційним зсувом положення нагрівача всередині зразка, що могло б призвести до асиметрії температурного поля та вплинути на оцінку величини теплового потоку. Другий фактор — це можливі невеликі варіації у положенні внутрішньої термопари, які могли б спотворити фіксовану температуру через істотний градієнт температури на ділянці, яка дорівнює розміру спаю термопари. Проте, у контексті цієї конкретної установки, ці потенційні джерела помилок можна вважати мінімальними з наступних причин:

- конструкція нагрівача та зразка оптимізована для забезпечення однорідності температурного поля, а також їх розташування ретельно контролюється, що мінімізує ризик зміщення та зберігає симетрію теплового потоку.
- використання високоякісних та точно каліброваних термопар разом із точним позиціонуванням забезпечує надійне вимірювання температурних градієнтів, навіть в умовах значного розкиду між мінімумом та максимумом температури.

Завдяки цьому установка забезпечує точність визначення теплопровідних характеристик зразків, знижуючи вплив вищезазначених факторів на результати вимірювань.

2.4.3. Елементи автоматизації вимірювань

Основою автоматизованої установки є модуль Модуль National Instruments USB-6008 – багатофункціональний пристрій збору даних (DAQ). Модуль має 8 аналогових вхідних каналів з 12-бітною роздільною здатністю, що дозволяє вимірювати сигнали у діапазоні до 10 В з високою точністю. Крім того, модуль

передбачає два програмовані аналогові виходи та 12 програмованих ліній цифрового вводу-виводу.

У контексті установки для вимірювання теплопровідності, одноканальний модуль реле низького рівня відіграє ключову роль з точки зору керування нагрівальним елементом, який використовується для забезпечення стаціонарного теплового потоку через циліндричний зразок нанокompозиту. Цей модуль реле використовується для прецизійного керування електричним струмом, який подається на пластину нагрівача, і забезпечує необхідну температуру для проведення експерименту. Завдяки здатності комутувати значні струми до 10А, це реле здатне управляти нагрівачами, які вимагають високої потужності для генерації достатнього тепла.

Вмикання нагрівача відбувається при подачі логічного нуля на керуючий вхід реле, тоді як вимикання – при подачі логічної одиниці, при цьому використовується рівень TTL. Це дозволяє інтегрувати реле безпосередньо з цифровими виходами модуля USB-6008, що спрощує схему керування та зменшує необхідність у додаткових інтерфейсних компонентах.

Червоний світлодіод на реле інформує оператора про наявність живлення на реле, що є важливим для забезпечення безпеки та діагностики системи. Зелений світлодіод індикує активну фазу нагріву, коли реле замкнуте, і дозволяє оператору візуально визначити, коли нагрівальний елемент споживає електричний струм та вимірювання може відбуватися.

Використання цього реле забезпечує надійне та точне керування процесом вимірювання теплопровідності, дозволяючи налагоджувати необхідні умови для проведення експерименту та забезпечує високу повторюваність результатів. Також це допомагає уникнути небажаних перерв у нагріванні, що може бути критичним для забезпечення стаціонарного режиму теплового потоку всередині зразка.

2.4.4. Програмне забезпечення

Управління вимірювальною системою для термографії здійснюється за допомогою спеціально розробленого віртуального інструмента на платформі LabVIEW. Цей інструмент дозволяє налаштовувати параметри випробувань, зокрема час нагрівання, температуру та інші критично важливі умови, а також в реальному часі відстежувати та аналізувати отримані дані.

Передня панель (Front Panel) основного віртуального інструмента показана на рис 2.13.

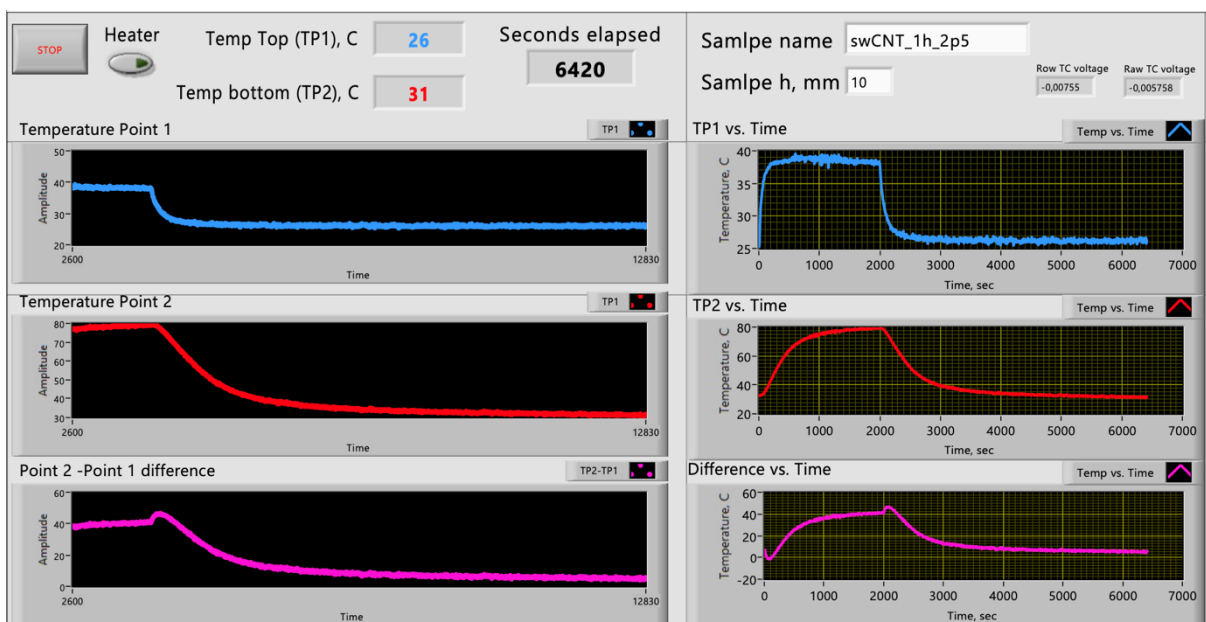


Рис. 2.13. Інтерфейс віртуального інструмента для керування процесом вимірювання

На передній панелі інструмента LabVIEW, призначеного для керування процесом вимірювання теплопровідності циліндричних зразків нанокмполімерів, представлено кілька інтерактивних та інформаційних елементів. Серед них кнопка "STOP" для зупинки процесу вимірювання, індикатор "Heater", який показує статус нагрівача (увімкнено/вимкнено), індикатори температури для верхньої ("Temp Top TP1") і нижньої ("Temp bottom TP2") частини зразка з відображенням в градусах Цельсія.

Для відображення історичної інформації графік "Temperature Point 1" показує температуру у верхній частині зразка як функцію часу, а графік "Temperature Point 2" відображає часові температурні зміни у нижній частині зразка. Використано кольорову схему для чіткого розділення величин. Графік "Point 2 - Point 1 difference" ілюструє різницю температур між двома точками вимірювання.

Передня панель містить важливу інформацію про зразок та експеримент, зокрема, час у секундах, що пройшов з початку експерименту ("Seconds elapsed"), назву зразка ("Sample name") та висоту зразка у міліметрах.

Значення "Raw TC voltage" для кожної термопари виводяться для швидкого контролю основного функціоналу установки – вихід цих значень за допустимий діапазон значень напруг від термопари свідчить про несправність чи відсутність правильного з'єднання між вузлами установки.

Загалом, передня панель призначена для зручного моніторингу та управління експериментом, дозволяючи користувачу візуально спостерігати за змінами температури в реальному часі та швидко реагувати на будь-які несподівані зміни в експериментальних умовах.

Блок-діаграма (Block Diagram) основного віртуального інструмента показана на рис 2.14.

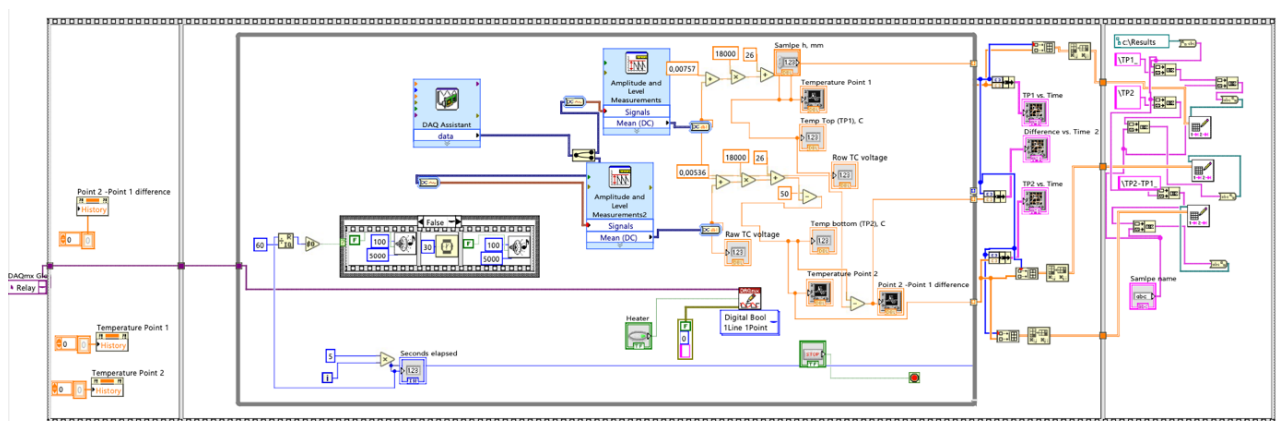


Рис. 2.14. Графічний код програмного забезпечення (віртуального приладу) для контролю вимірювань на термографічній установці

Схема відображає логіку обробки даних, зчитування температури, керування модулем нагрівача та запису результатів. Послідовність виконання коду задається структурою Flat Sequence з трьома кадрами (Frames). Кожен наступний кадр може виконуватися лише після завершення виконання попереднього згідно концепції Data Flow у якій працюють інструменти LabVIEW. У першому кадрі відбувається ініціалізація змінних та встановлення початкових значень. У другому кадрі імплементовано основний цикл вимірювань на базі структури While Loop. Третій кадр відповідає за збереження даних вимірювань у файлах формату CSV.

У кодi використано інструменти високого рівня такі як DAQmx Global Channel, для конфігурації та взаємодії з апаратними каналами модуля збору даних, DAQ Assistant, для налаштування збору аналогових сигналів, та Amplitude and Level Measurements, для опрацювання сигналів, включаючи обчислення середніх значень для кожної точки вимірювання температури. Цифровий канал Digital Bool 1Line Point використовується для контролю увімкнення або вимкнення нагрівача.

Термінали індикаторів для відображення і введення числових значень зберігають дані про відлік часу у секундах, температуру (TP1, TP2) та значення напруг на термопарах (Raw TC voltage). Візуалізація зібраних даних у вигляді графіків, які представляють зміну температури з часом для кожної точки вимірювання і різниці між цими точками реалізована з використанням компонент GraphXY.

2.5. Програмні засоби та алгоритми комп'ютерних симуляцій процесів у нанокompозитах

Системи, що характеризуються утворенням мереж випадково розташованих вуглецевих нанотрубок у об'ємі матриці, мають великий потенціал для сучасної електроніки [117]. Однак, створення пристроїв на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для практичних застосувань є складним багатоетапним процесом, який вимагає не тільки складних експериментальних процедур, але й ретельного планування. Тому доцільно розпочинати розробку нанокompозитних пристроїв з

чисельних розрахунків. Це дозволяє визначити основні характеристики системи та вплив ключових параметрів моделі (а отже, і технологічних параметрів розроблюваного пристрою) на ці характеристики.

При формуванні мережі нанотрубок усередині непровідної матриці важливим явищем є перколяція, властива для такого типу стохастичних систем [118].

Теорія перколяції розглядає зв'язність великої кількості елементів за умови, що зв'язок між сусідніми елементами має повністю випадковий характер. До таких систем належать кристалічні напівпровідники з домішками, композити, що складаються з двох матеріалів – провідника і діелектрика, наприклад, ізолюючого полімеру та наповнювачів ВНТ.

Явища, описані теорією перколяції, відносяться до критичних явищ, які характеризуються наявністю критичної точки. Після проходження цієї точки властивості системи кардинально змінюються. Фізика критичних явищ має свої особливості, зокрема, поблизу критичної точки система розпадається на блоки з різними властивостями, причому розміри цих блоків неспинно збільшуються при наближенні до критичної точки. На рис. 2.15 ілюстровано поріг перколяції.

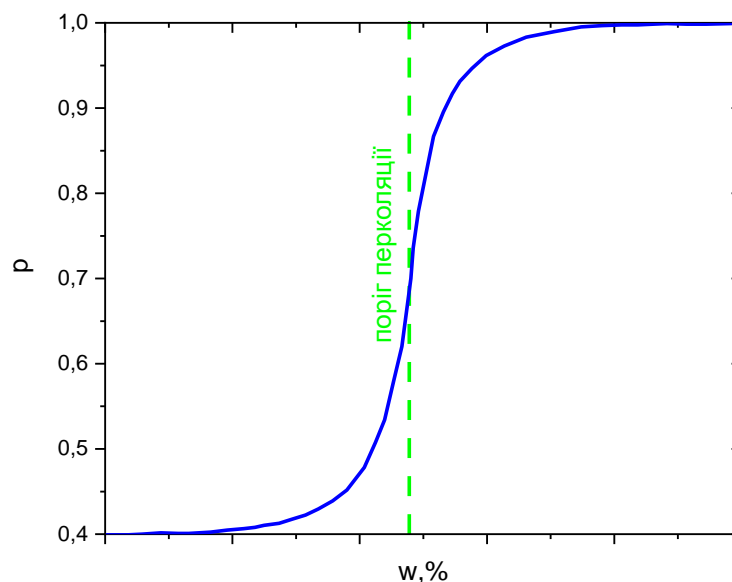


Рис. 2.15. Графічне зображення концепції порогу перколяції ілюструє, як при досягненні цього порогу властивості системи зазнають радикальних змін.

Основні поняття теорії перколяції включають [119]:

Кластер – сукупність усіх елементів, з'єднаних між собою.

Провідний кластер – кластер, через який проходить електричний струм.

Поріг протікання (перколяції) – відношення кількості (об'єму, довжини, концентрації) елементів, що входять до провідного кластеру, до кількості всіх елементів системи.

Знання цих основних понять і критичних явищ дозволяє краще розуміти і передбачати поведінку нанокompозитних матеріалів, а також оптимізувати їх структуру і властивості для конкретних застосувань.

Поріг перколяції визначається наступною формулою:

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}, \quad (2.6)$$

де N – загальна кількість елементів у системі, n – кількість елементів, що входять до провідного кластера. Часто для більшої інформативності поріг перколяції виражають у масових або об'ємних одиницях.

На перколяцію впливає багато різних факторів, таких як впорядкування елементів або специфічні характеристики базової матриці. Основне завдання, яке слід вирішити, полягає в тому, що провідність мережі нанотрубок всередині композиту змінюється залежно від концентрації нанотрубок, їх вирівнювання та геометричних факторів. З урахуванням цього, чисельне моделювання також дозволяє оцінити можливості застосування таких структур у сенсорних пристроях.

Відомі різні конструкції наноструктурованих сенсорів у вигляді одно- або двошарових товстоплівкових структур з домішками нанотрубок. На відміну від сенсорної кераміки, яка характеризується термічно індукованою електронною релаксацією, фізичні параметри таких сенсорів залишаються стабільними протягом часу.

Існують різні підходи до моделювання композитних структур з утвореними мережами нанотрубок. Це включає використання аналітичних моделей для прогнозування макроскопічних властивостей нанокompозиту та застосування нейронних мереж для імітації впливу нанотрубок на властивості базового матеріалу. Комп'ютерні експерименти показали вплив агломерації вуглецевих нанотрубок на провідність полімерного композиту на їхній основі.

Нові застосування та відповідні числові моделі вимагають значних обчислювальних ресурсів. Тому необхідно завжди шукати шляхи для оптимізації

розрахунків і використовувати високопродуктивні обчислювальні системи для проведення комп'ютерних експериментів.

Хоча дослідженню моделювання нанокompозитів присвячено багато робіт, практично відсутні систематичні дослідження, які використовують тривимірне статистичне моделювання з урахуванням різних фізичних процесів провідності на стиках сусідніх нанотрубок.

Для моделювання було використано розроблену програму, написану на мові C++. Вікно програми, якому здійснювався підбір параметрів, зображено на рис. 2.16.

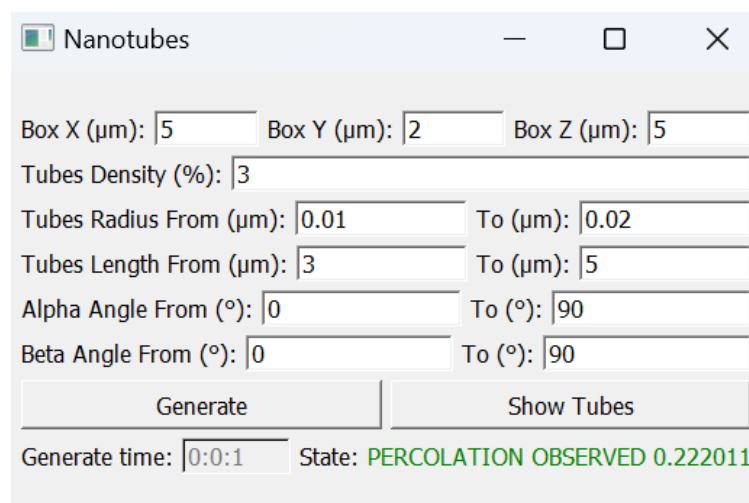


Рис. 2.16. Вікно програми для моделювання на композиту з нанотрубками у 3D

Композит на основі нанотрубок можна представити у вигляді тривимірного паралелепіпеда, заповненого хаотично розміщеними електропровідними нанотрубками (рис. 2.17).

Такий тривимірний зразок композиту з'єднується з модельним електричним ланцюгом за допомогою двох електродів, розташованих на його протилежних гранях.

Нанотрубки можуть стикатися одна з одною, тобто з'єднуватися одна з одною. Через те, що положення цих трубок є випадковим, наявність або відсутність зв'язку між двома конкретними нанотрубками також є випадковою подією. Особливістю такої системи є те, що передбачити зв'язки між окремими її елементами неможливо, але для великої сукупності таких об'єктів можна з великою точністю розрахувати параметри системи, які безпосередньо залежать від наявності зв'язків між нанотрубками.

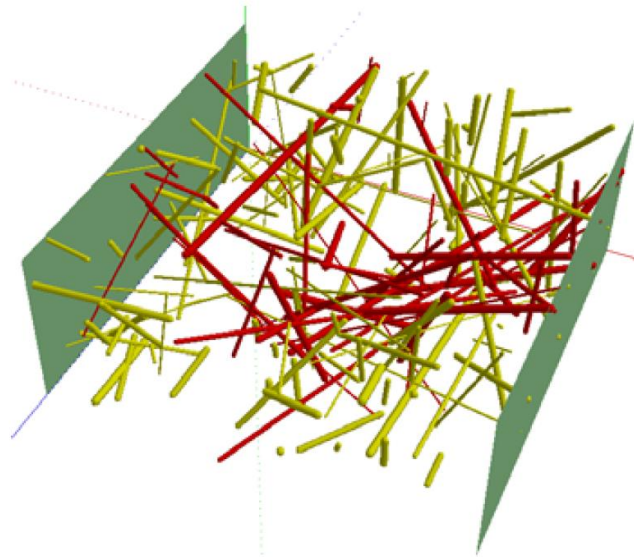


Рис. 2.17. Загальний вигляд змодельованої системи з виділеним провідним шляхом між двома протилежними гранями паралелепіпеда

Модель системи не дозволяє об'ємам нанотрубок перетинатися, а електричний контакт між ними існує за рахунок ефекту тунелювання, який відіграє важливу роль в електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

Нанотрубка має форму порожнистого циліндра з півсферами на кінцях. Її геометрична вісь починається в точці А з координатами (x_1, y_1, z_1) і закінчується в точці В з координатами (x_2, y_2, z_2) . Процес генерації і розміщення нанотрубок у просторі включає кілька етапів. Спочатку визначаються координати початкової точки А за допомогою таких формул [119,120]:

$$x_1 = rand \times L_x, \quad (2.7)$$

$$y_1 = rand \times L_y, \quad (2.8)$$

$$z_1 = rand \times L_z, \quad (2.9)$$

де $rand$ – випадкове число в діапазоні $[0,1]$, а L_x, L_y, L_z – розміри паралелепіпеда. Далі випадково визначається напрямок від точки А, який описується двома кутами:

$$\alpha = 2\pi \times rand_1, \quad (2.10)$$

$$\beta = 2\pi \times rand_2. \quad (2.11)$$

Використовуючи заданий напрямок і координати початкової точки нанотрубки, координати кінцевої точки В визначаються за такими формулами:

$$x_2 = x_1 + length \times \cos(\alpha)\cos(\beta), \quad (2.12)$$

$$y_2 = y_1 + length \times \sin(\alpha)\cos(\beta), \quad (2.13)$$

$$z_2 = z_1 + length \times \sin(\beta). \quad (2.14)$$

Якщо в результаті використання формул (2.7) – (2.14) точка А виходить за межі паралелепіпеда, виступаюча частина нанотрубки відсікається однією з граней паралелепіпеда. Це забезпечує, щоб всі трубки повністю знаходились всередині паралелепіпеда.

Хоча така модель розподілу елементів наповнення в моделюваному об'ємі є достатньою для задовільного опису експериментально спостережуваного порогу перколяції, важливо враховувати фізично розумну дисперсію та критерії поперечного перерізу для нанотрубок у моделюваному об'ємі. Фізичний контакт будь-яких двох нанотрубок фактично означає, що вони все ще відокремлені одна від одної на короткій відстані, продиктованій взаємодією в повітрі. Тому пряме перекриття труб або їх частин на практиці не реалізується, за винятком випадків, коли відношення довжини труб до їх діаметра досить велике. Загальноприйнятий підхід у цьому напрямку передбачає застосування концепції «хардкорної моделі», яка забороняє перекривати трубки нанотрубками і, відповідно, повинна враховувати ефект електронного тунелювання. Таким чином, при моделюванні поведінки мережі ВНТ в ізолювальній матриці необхідно враховувати квантові ефекти.

Модель системи не дозволяє об'ємам нанотрубок перетинатися, а електричний контакт між ними існує за рахунок ефекту тунелювання, який відіграє важливу роль в електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

Хоча така модель розподілу елементів наповнення в моделюваному об'ємі є достатньою для задовільного опису експериментально спостережуваного порогу перколяції, важливо враховувати фізично розумну дисперсію та критерії поперечного перерізу для нанотрубок у моделюваному об'ємі. Фізичний контакт

будь-яких двох нанотрубок фактично означає, що вони все ще відокремлені одна від одної на короткій відстані, продиктованій взаємодією в повітрі. Тому пряме перекриття труб або їх частин на практиці не реалізується, за винятком випадків, коли відношення довжини труб до їх діаметра досить велике. Загальноприйнятий підхід у цьому напрямку передбачає застосування концепції «хардкорної моделі», яка забороняє перекривати трубки нанотрубками і, відповідно, повинна враховувати ефект електронного тунелювання. Таким чином, при моделюванні поведінки мережі ВНТ в ізолювальній матриці необхідно враховувати квантові ефекти.

У моделі жорсткої системи нанотрубок важливо забезпечувати, щоб вони не перетинались між собою. Для цього відразу після генерації координат нової нанотрубки перевіряється мінімальна відстань між центральними вісями цієї трубки та тими, які вже є в системі. Якщо ця відстань менша за діаметр наявних нанотрубок, це свідчить про їх перетин, і нова трубка відкидається, не додавшись до системи. Процес додавання нових нанотрубок триває до досягнення потрібної об'ємної концентрації в системі.

Також вважається, що електричний контакт між будь-якими двома нанотрубками наявний, якщо відстань між ними менша за певний порог тунельного ефекту. Для пошуку провідного (перколяційного) кластера між протилежними електродами використовується алгоритм Union Find з ваговим шляхом та стисненням шляху.

Висновки до розділу 2

1. Розглянуто особливості проведення експериментів з використанням імпедансної спектроскопії, включаючи підходи до обробки отриманих спектрів за допомогою різних алгоритмів. Проаналізовано процедуру відбору та аналізу найкращих результатів, а також специфіку моделювання з використанням методів еквівалентних кіл.
2. Запропонована конструкція, виготовлена і зібрана інноваційна установка для визначення теплопровідності полімерних матеріалів з додаванням нанорозмірних наповнювачів. Основна концепція полягає у використанні методу стаціонарного теплового потоку, що проходить вздовж осі

циліндричних зразків, що дозволяє виявити і кількісно оцінити вплив нанодомішок на теплопровідні характеристики базового полімеру.

3. Випробувальна методика була успішно апробована на зразках полімерів, модифікованих за допомогою одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок. Це підтвердило здатність установки визначати відмінності у термічних властивостях між зразками залежно від типу та кількості нанотрубок у композитному матеріалі з достатньою точністю.
4. Для отримання найбільш точних і відтворюваних результатів було встановлено оптимальні параметри експлуатації установки. Зокрема, були точно визначені оптимальні значення електричного струму для нагрівача, об'єму повітря всередині термічного екрану для зменшення конвективних втрат тепла та тривалості періоду нагрівання для досягнення стаціонарного режиму. Це забезпечило точність вимірювань і відтворюваність результатів.

РОЗДІЛ 3. КОМП'ЮТЕРНІ ЕКСПЕРИМЕНТИ З ВСТАНОВЛЕННЯМ ВИЗНАЧАЛЬНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ

Наноккомпозити, утворені шляхом введення нанорозмірних наповнювачів у діелектричну матрицю, таку як полімер, мають механічні та електричні властивості [121].

Здатність нанотрубок утворювати механічно стабільні структури з визначеною геометрією відкриває нові можливості для розробки композитних матеріалів з покращеними характеристиками. Це особливо важливо для створення сенсорів або матеріалів, що захищають від небажаного випромінювання. Наприклад, епоксидні смоли, посилені наноаповнювачами, і полімери з додаванням вуглецевих нанотрубок демонструють великі перспективи в цих сферах.

Нанотрубки, розміщені в діелектричному середовищі в хаотичному порядку, можуть створювати провідні мережі, що впливають на електричні властивості композитної системи. Для того щоб надати такій системі провідності, потрібна дуже низька концентрація нанотрубок, оскільки вони мають витягнуту форму з великим співвідношенням довжини до діаметра. Дослідження таких систем у реальних умовах потребує значних затрат часу та ресурсів, тому комп'ютерне моделювання є надзвичайно корисним інструментом для їхнього аналізу.

Для кращого розуміння фізичних процесів у таких структурах цей розділ представляє модель наноккомпозитів типу "діелектрик-електропровідні нанотрубки" та результати серії комп'ютерних експериментів, проведених на її основі. Комп'ютерне моделювання доповнено експериментальними дослідженнями певних типів наноккомпозитних структур, що включають аналіз впливу зовнішніх полів і високоенергетичного випромінювання на електричні процеси в цих системах.

Дослідження показали, що нанотрубки можуть значно покращити електричні та механічні властивості композитів. Наприклад, додавання вуглецевих нанотрубок до полімерних матриць може призвести до створення матеріалів з підвищеною провідністю та міцністю. Високий аспектний коефіцієнт нанотрубок дозволяє їм ефективно формувати провідні шляхи навіть при низьких концентраціях. Це робить їх особливо корисними для розробки легких і міцних композитів для різноманітних застосувань, включаючи електроніку, авіацію та оборонну промисловість.

Комп'ютерні симуляції дозволяють детально вивчити поведінку нанокompозитів під впливом різних факторів, що значно скорочує витрати на експериментальні дослідження. Це дозволяє швидко й ефективно розробляти нові матеріали з покращеними властивостями, тестуючи різні конфігурації та умови використання.

Таким чином, використання нанотехнологій у створенні композитів відкриває широкі перспективи для вдосконалення існуючих матеріалів і розробки нових, що відповідають вимогам сучасних технологій і промисловості.

3.1. Комп'ютерні симуляції електропровідності у композитних системах нанотрубки/діелектрик

Включення нанотрубок, таких як вуглецеві, в ізолюючі матриці значно покращує механічні властивості отриманих композитів. Нанотрубки також позитивно впливають на електричні властивості хост-матеріалу. Завдяки великому співвідношенню довжини до діаметра, нанотрубки ефективно формують провідні шляхи всередині композиту через явище перколяції. Поріг перколяції залежить від багатьох факторів, і для його дослідження було розроблено низку методів, що використовують чисельні розрахунки для моделювання цього процесу.

3.1.1 Вивчення ефекту перколяції у масивах нанотрубок

При формуванні мережі нанотрубок всередині непровідної матриці важливим явищем [121] є перколяція, характерна для цього типу стохастичних систем.

Теорія перколяції розглядає зв'язність дуже великої кількості елементів за умови, що зв'язок між сусідніми елементами абсолютно випадковий. Такими системами є кристалічні напівпровідники з домішками, композити, що складаються з двох матеріалів – провідника та діелектрика, наприклад ізоляційний полімер та напрямні з ВНТ.

Явища, що описуються теорією перколяції характеризуються критичною точкою, після переходу якої властивості системи різко змінюються. Фізика критичних явищ унікальна і має спільні риси, найважливіша з яких полягає в тому, що поблизу критичної точки система розпадається на блоки з різними властивостями, причому розмір цих блоків постійно збільшується при наближенні до критичної точки.

На перколяцію впливає низка різних факторів, таких як порядок елементів [122] або особливості базової матриці [123]. Проблема, яку слід розглянути, полягає в тому, що провідність мережі нанотрубок всередині композиту змінюється залежно від концентрації нанотрубок, їх розташування та геометричного фактора. Маючи це на увазі, чисельне моделювання також дозволяє нам оцінити здійсненність таких структур у сенсорних пристроях.

Відомі різні конструкції наноструктурованих сенсорів у вигляді одно- або двошарових товстоплівкових структур з домішками нанотрубок. Фізичні параметри таких сенсорів стабільні в часі на відміну від сенсорної кераміки, яка характеризується термоіндукованою релаксацією електронів.

Існують різні підходи до моделювання композитних структур зі сформованими мережами нанотрубок. До них відносяться використання аналітичних моделей для прогнозування макроскопічних властивостей нанокompозитів і використання нейронних мереж для моделювання впливу нанотрубок на властивості основного матеріалу. Комп'ютерні експерименти, що демонструють вплив агломерації ВНТ на електропровідність полімерного композиту на їх основі.

Нові програми та відповідні чисельні моделі вимагають потужних обчислювальних ресурсів. Тому завжди слід шукати шляхи оптимізації обчислень, а для комп'ютерних експериментів використовувати високопродуктивні обчислювальні системи.

Незважаючи на те, що, як було показано вище, було проведено багато роботи з моделювання нанокомпозитів, практично немає систематичних досліджень, які б використовували тривимірне статистичне моделювання для врахування різних процесів фізичної провідності в місцях з'єднання сусідніх нанотрубок. Тому доцільно розглядати систему чисельного моделювання нанотрубок у діелектричному середовищі, яка дозволяє параметризувати властивості моделі та візуалізувати результати з використанням різних формальностей опису електропровідності.

3.1.2 Моделювання перколяції у 3D

Для розрахунку еквівалентної електропровідності системи нанотрубок використано модель випадкової мережі резисторів. Щоб перетворити набір взаємопов'язаних нанотрубок, які утворюють провідний кластер системи, у випадкову мережу резисторів, потрібно заздалегідь визначити координати всіх точок контакту між трубками.

Для опису контакту між трубками використовується концепція, показана на рис. 3.1. Кожна точка контакту між двома з'єднаними трубками представлена у вигляді пари «точок перетину»: одна розташована на центральній осі першої трубки, а друга – на центральній осі. інші на осі другої труби відповідно. У той же час пара «точок перетину», розташованих на одній трубці, обмежує відрізок нанотрубки довжиною l_s , по якому проходить струм між з'єднаннями трубок.

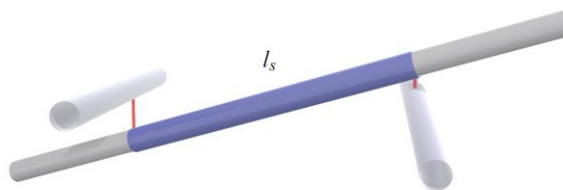


Рис. 3.1. Приклад можливого контакту між трубками, який враховано в розглянутій моделі

Далі слід обчислити мінімальну відстань між трубками та знайти координати “точок перетину”. Координати точки на центральній осі трубки можна записати таким чином [119,120]:

$$p + \alpha \vec{d}, \quad (3.1)$$

де p початкова точка нанотрубки, \vec{d} вектор напрямку трубки і α – деякий коефіцієнт ($\alpha \in [0, 1]$), конкретні координати, які визначають точки, знаходяться на центральній осі трубки.

Нехай $p_1 + \alpha \vec{d}_1$ і $p_2 + \beta \vec{d}_2$ - це координати точок на першій і другій трубках відповідно. Вектор, який сполучає ці дві точки, можна записати як $(p_1 + \alpha \vec{d}_1) - (p_2 + \beta \vec{d}_2)$. Мінімальна відстань між цими двома точками визначається як:

$$D = \|(p_1 + \alpha \vec{d}_1) - (p_2 + \beta \vec{d}_2)\|^2. \quad (3.2)$$

Враховавши властивість скалярного добутку $(\vec{a}, \vec{a}) = \|\vec{a}\|^2$, можна знайти конкретні значення коефіцієнтів α і β . Після перетворень отримаємо вирази для отримання значень коефіцієнтів α і β :

$$\alpha = \frac{(C_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot C_2)}{D},$$

$$\beta = \frac{(C_2 \cdot A_1 - C_1 \cdot A_2)}{D}. \quad (3.3)$$

Тут використані такі додаткові позначення:

$$A_1 = (\vec{d}_1, \vec{d}_1), \quad A_2 = (\vec{d}_1, \vec{d}_2),$$

$$B_1 = (\vec{d}_2, \vec{d}_1), \quad B_2 = (\vec{d}_2, \vec{d}_2),$$

$$C_1 = \overline{(p_2 - p_1, \vec{d}_1)},$$

$$C_2 = \overline{(p_2 - p_1, \vec{d}_2)},$$

$$D = (A_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot A_2). \quad (3.4)$$

Якщо значення знайдених коефіцієнтів α і β не належать інтервалу $[0, 1]$, то їхні величини повинні бути приведені до найближчих значень із цього інтервалу. Тільки тоді ці коефіцієнти будуть представляти точки, що розміщені у межах нанотрубки.

У досліджувані моделі розглядаються два види провідності: провідність між нанотрубками у місцях їх контакту та власна провідність нанотрубок. Провідність між нанотрубками утворюється завдяки тунельному ефекту.

Якщо найменша відстань між нанотрубками становить $d_{кр}$, яка є меншою від деякого граничного значення $d_{гр}$, тоді опір контакту можна описати за допомогою формул [...]:

$$R_{\text{контакт}} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{Np}, \quad (3.5)$$

$$p = \begin{cases} \exp\left(-\frac{d_{\text{ВДВ}}}{d_{\text{тун}}}\right), & 0 \leq d_{\text{кр}} \leq d + d_{\text{ВДВ}} \\ \exp\left(-\frac{d_{\text{кр}}-d}{d_{\text{тун}}}\right), & d + d_{\text{ВДВ}} \leq d_{\text{кр}} \leq d + d_{\text{гр}} \end{cases}, \quad (3.6)$$

$$d_{\text{тун}} = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2m_e \Delta E}}, \quad (3.7)$$

де h – стала Планка, p – ймовірність тунелювання електрона, N – кількість провідних каналів, яка пов'язана з діаметром нанотрубки, e – заряд електрона; $d_{\text{ВДВ}}$ – довжина Ван дер Ваальса, яка обмежує мінімально можливу відстань між нанотрубками, $d_{\text{тун}}$ – характеристична тунельна відстань; m_e – маса електрона; ΔE – висота енергетичного бар'єра.

Розглянемо частину нанотрубки між двома точками на її осі. Припустимо, що довжина цього сегменту l_s . Тоді власна провідність нанотрубок обчислюється відповідно до формули [120]:

$$R_{\text{власн}} = \frac{4l_s}{\pi \sigma_{\text{CNT}} d^2}, \quad (3.8)$$

де σ_{CNT} - питома провідність нанотрубок, d - діаметр нанотрубок.

На основі даних про «точки перетину» між трубками і провідності цих з'єднань створюється мережа резисторів. Приклад структури такої мережі зображено на рис. 3.2. Згідно моделі, така мережа є еквівалентною, з точки зору електричних властивостей, до системи нанотрубок, тому знайшовши еквівалентну провідність цієї мережі резисторів, отримаємо значення загальної провідності системи нанотрубок.

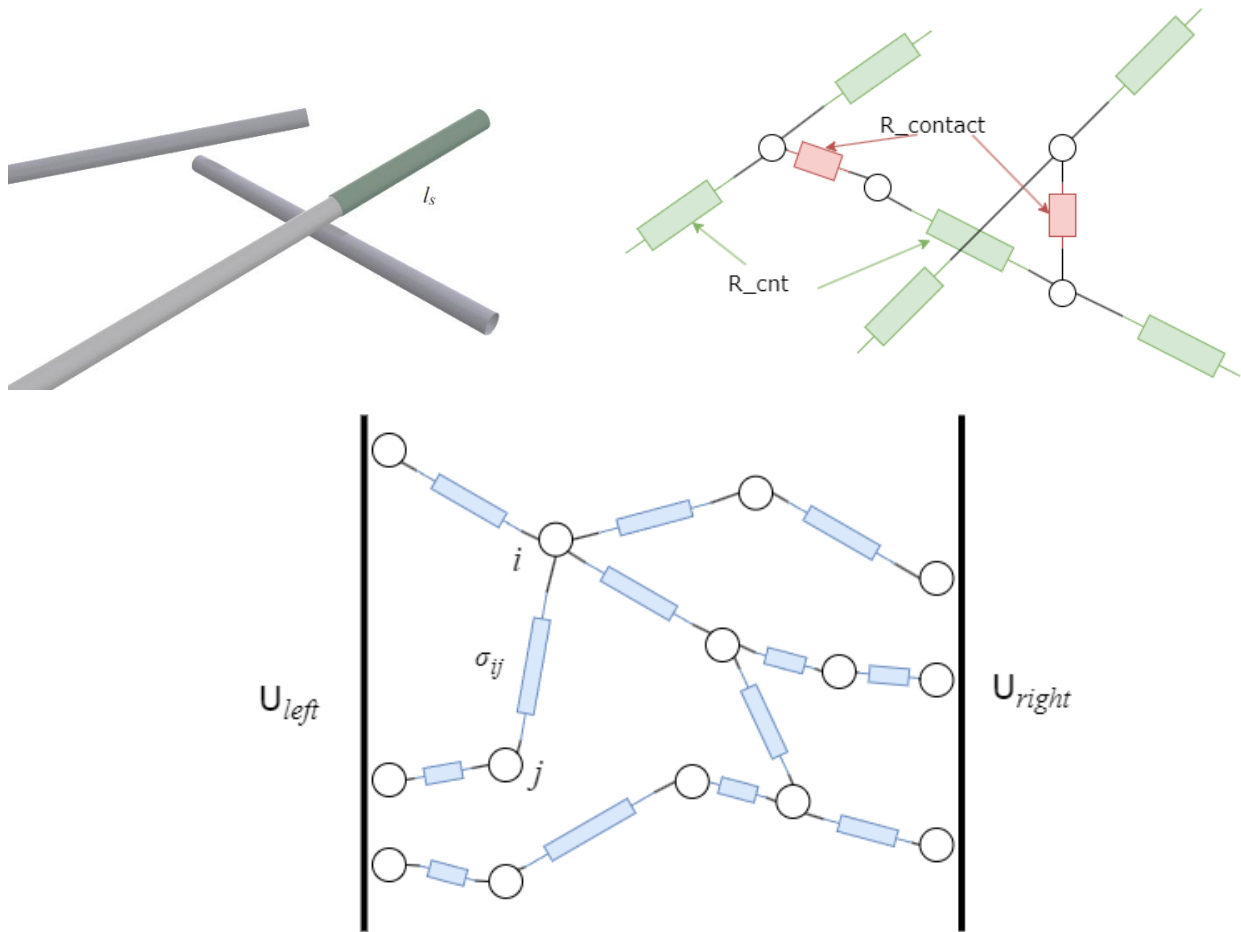


Рис. 3.2. Впровадження еквівалентних опорів (верхня частина) та приклад можливої структури електричних з'єднань у випадковій мережі резисторів

Для знаходження загальної еквівалентної провідності мережі резисторів застосовуємо комбінацію законів Кірхгофа та закону Ома. Система лінійних рівнянь для струмів у всіх вузлах з'єднань резисторів у мережі формується згідно з законом Кірхгофа.

$$\begin{pmatrix} K_{11} & \dots & K_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{i1} & \dots & K_{iN} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{N1} & \dots & K_{NN} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} V_1 \\ \dots \\ V_i \\ \dots \\ V_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ I_N \end{pmatrix}.$$

(3.9)

Тут K представляє глобальну матрицю провідностей; V_i – невідомі значення потенціалів у вузлах мережі; I_1 і I_N - струми що входять і виходять з мережі відповідно.

Для побудови глобальної матриці K використаємо поелементні матриці провідностей K_{ij}^e . Початкова матриця K є нульовою і при ітеруванні по множині резисторів у її елементах формуються такі значення:

$$K = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & K_{ii}^+ = \sigma_{ij} & \dots & K_{ij}^- = \sigma_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & K_{ji}^- = \sigma_{ij} & \dots & K_{jj}^+ = \sigma_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Здебільшого значення I_1 і I_N є невідомими. Водночас, значення напруг, прикладених до електродів, є відомими:

$$V_1 = U_{left}, V_N = U_{right}. \quad (3.11)$$

Тому, можна виключити перше і останнє рівняння із системи (3.8), і сформуванати нову систему розмірності $(N-2) \times (N-2)$.

Матриця коефіцієнтів є розрідженою та симетричною, що дозволяє використовувати спеціальні алгоритми для оптимального розв'язування системи лінійних рівнянь з розрідженими матрицями. Для багатоеlementних систем таку задачу можна вирішувати також з використанням паралельних обчислень.

Після отримання розв'язку системи (3.9), значення електричних струмів, які протікають через резистори, можна обчислити за допомогою виразу:

$$I^e = \sigma_{ij}(V_i - V_j), \quad (3.12)$$

де σ_{ij} – провідність резистора між вузлами i та j ; V_i, V_j – значення електричного потенціалу у даних точках. Значення електричних струмів I_i використовується для виділення провідного шляху між протилежними електродами у системі нанотрубок. Для обчислення загального струму, що протікає через мережу,

потрібно знайти суму всіх струмів, які течуть через резистори, що безпосередньо з'єднані з виходом електрода:

$$I_{total} = \sum_{j=1}^m I_j^e \quad (3.13)$$

де m – кількість резисторів, які прямо підключені до одного з електродів. Еквівалентна провідність визначається як:

$$\sigma_{total} = \frac{1}{R_{total}} = \frac{I_{total}}{U_{left} - U_{right}} \quad (3.14)$$

Було розроблене програмне забезпечення для комп'ютерного моделювання електричної провідності системи ВНТ. Основною метою комп'ютерних експериментів було вивчення впливу геометричних параметрів нанотрубок на загальну провідність системи.

Окрема увага була приділена аналізу складності системи в термінах кількості рівнянь та ефективності розрахунку. У цьому відношенні було досліджено, як кількість вузлів мережі випадкових резисторів збільшується з кількістю елементів системи. Результати такого дослідження показані на рис. 3.3.

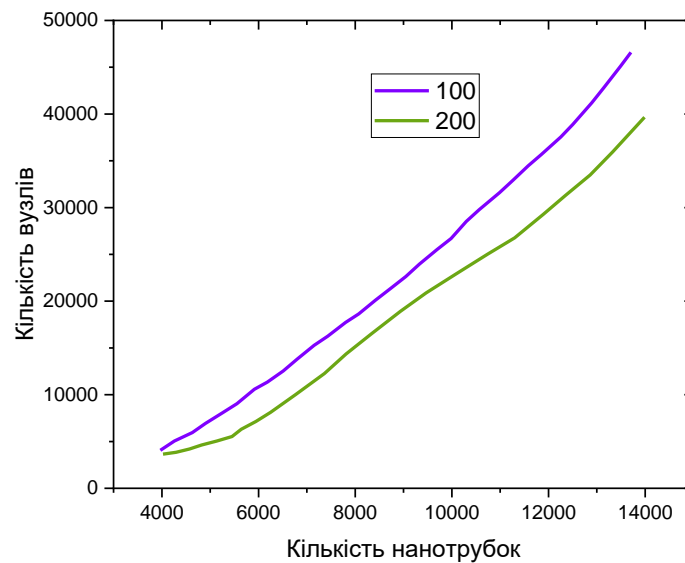


Рис. 3.3. Співвідношення між кількістю нанотрубок у системі та числом вузлів репрезентативної мережі еквівалентних резисторів для різних розмірів модельного об'єму

З рис. 3.3 можна зробити висновок, що кількість вузлів збільшується нелінійно, а сторони модельного паралелепіпеда (а, разом з тим, модельного об'єму) веде до утворення складніших мереж.

Залежність часу обчислення від кількості ВНТ в системі демонструє чіткий експоненційний характер, що свідчить про значні обчислювальні ресурси необхідні для моделювання реалістичних систем, наприклад, мережі нанотрубок, що наближена до утвореної у експериментально нанокомпозиті.

3.1.3. Розрахунок електропровідності нанокомпозитної системи у рамках перколяційної моделі

Для перевірки правильності моделі розрахунку електропровідності було здійснено порівняння результатів комп'ютерних симуляцій із експериментальними вимірюваннями провідності нанокомпозиту на основі ВНТ. Відповідні комп'ютерні експерименти проводилися для системи із параметрами, вказаними у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Параметри модельованої системи «нанотрубки – діелектрична матриця».

Параметр	Значення
Розмір елемента об'єму	1 мкм, 1 мкм, 100 нм
Довжина нанотрубки	200 нм
Діаметр нанотрубки	2 нм
Співвідношення довжина трубки / діаметр	100
Власна провідність нанотрубки	10^4 См/м
Максимально можлива відстань тунельного ефекту	1.9 нм

Для отримання повторюваних результатів моделювання кожену конфігурацію системи було симульовано у 100 випадках, після чого обчислювалося середнє значення електричної провідності. На рис. 3.4 показані

графіки залежності питомої електричної провідності системи від об'ємної концентрації нанотрубок для різних співвідношень їхньої довжини до діаметра (l/d). Результати, приведені на рис. 3.4 якісно і кількісно узгоджуються з експериментальними вимірюваннями різних дослідницьких груп та вказують на те, що електропровідність системи при тих самих концентраціях наповнювача є вищою для нанотрубок з меншим відношенням довжини до діаметра.

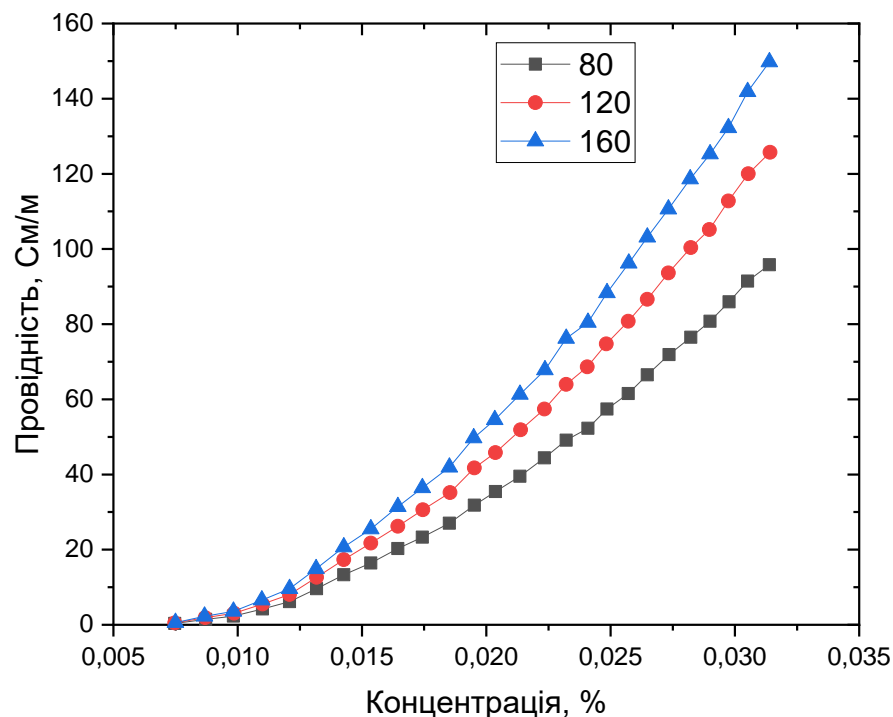


Рис. 3.4. Залежність провідності нанокompозита від концентрації нанотрубок

Залежність порогу перколяції від концентрації та геометричних розмірів нанотрубок в умовах їх рівномірного та ізотропного розподілу у тривимірному просторі показано на рис. 3.5. Аналіз отриманих залежностей свідчить про зменшення порогу при збільшенні довжини нанотрубок від 0,5 до 2,5 мкм. Збільшення радіусу нанотрубок від 20 до 110 нм призводить до збільшення порогу. Це може бути пов'язано зі зменшенням кількості нанотрубок у заданому обсязі при збільшенні їхнього діаметра для постійних об'ємних концентрацій.

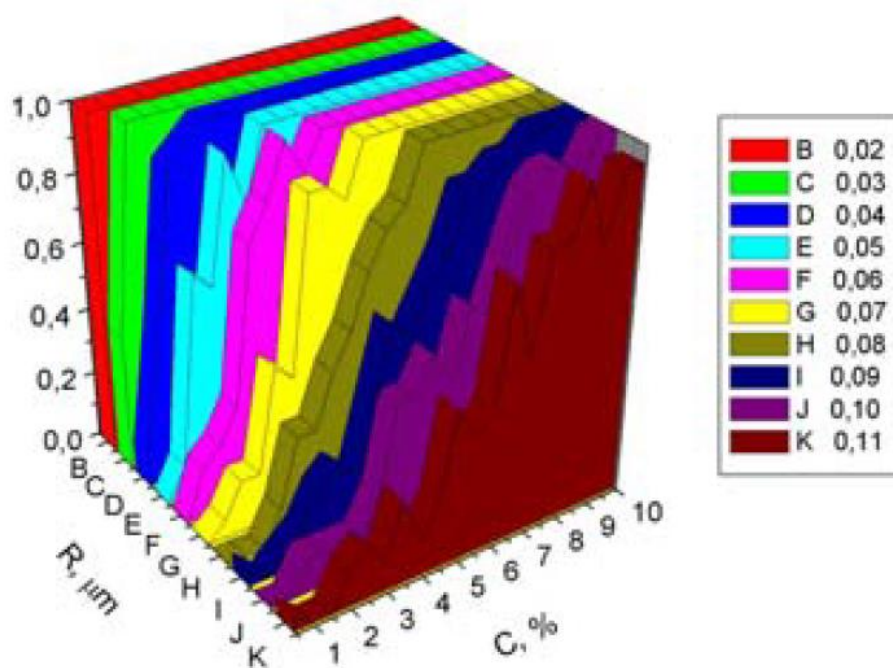
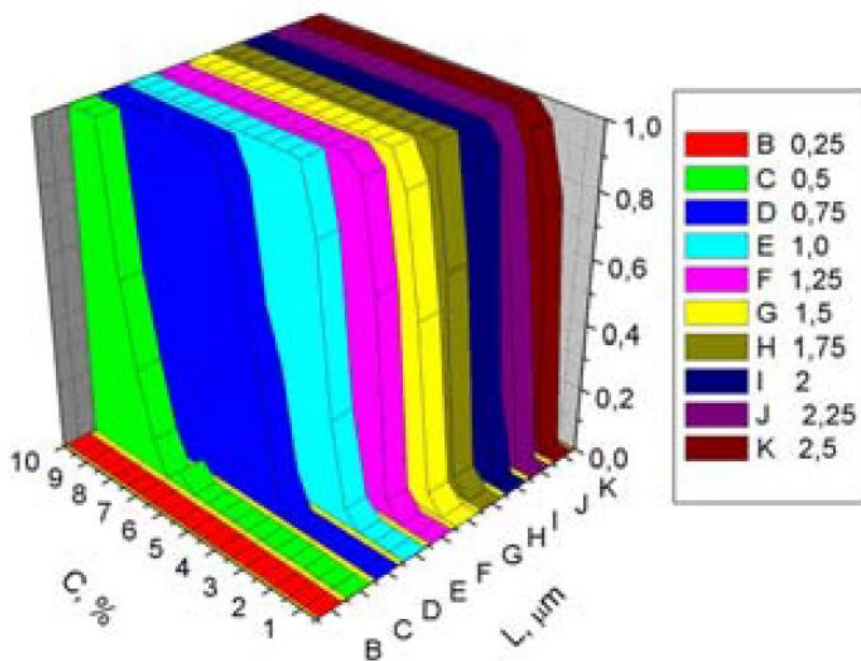


Рис. 3.5. Залежність порогу перколяції від концентрації та довжини нанотрубок (вверху) та від концентрації і радіусів нанотрубок

Наступним кроком були комп'ютерні експерименти для дослідження впливу максимально можливої відстані тунельного ефекту на загальну провідність системи нанотрубок. Графіки залежності електричної провідності

нанокompозиту від об'ємної концентрації нанотрубок для декількох максимальних відстаней тунельної провідності представлені на рис. 3.6.

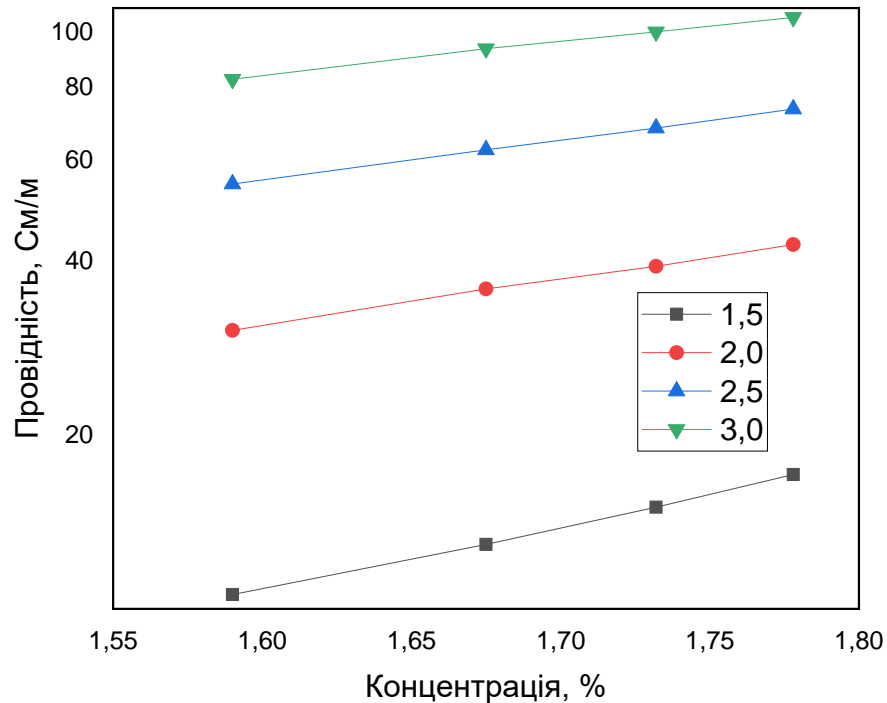


Рис. 3.6. Вплив відстані тунелювання на залежність електропровідності нанокompозиту від концентрації нанотрубок

З аналізу графіків на рис. 3.6 можна зробити висновок, що зміна максимальної відстані, на якій спостерігається тунельний ефект, не змінює характеру електропровідності системи в залежності від концентрації нанотрубок. Проте ця відстань істотно впливає на загальну електричну провідність нанокompозиту.

Отже, результати обчислень електропровідності в рамках перколяційного підходу підтверджують адекватність запропонованої моделі складної системи з твердотілими нанотрубками у діелектричному середовищі для відображення властивостей реального нанокompозиту на основі вуглецевих нанотрубок. Зміна основних параметрів моделі призводить до фізично обґрунтованих змін у характеристиках системи в цілому, що підкріплюється результатами комп'ютерних експериментів.

3.2. Вплив геометричних параметрів та орієнтації нанотрубок на електричні властивості нанокомпозиту

Електричні властивості нанокомпозиту залежать не лише від концентрації провідних нанoeлементів, а й від умов їхнього розподілу всередині об'єму діелектричної матриці [124].

Для моделювання анізотропії було введено обмеження кутів α і β між віссю нанотрубки і нормаллю до електродів, як показано на рис. 3.7. Це дозволило вивчати вплив орієнтації нанотрубок на ймовірність перколяції у тривимірній моделі системи.

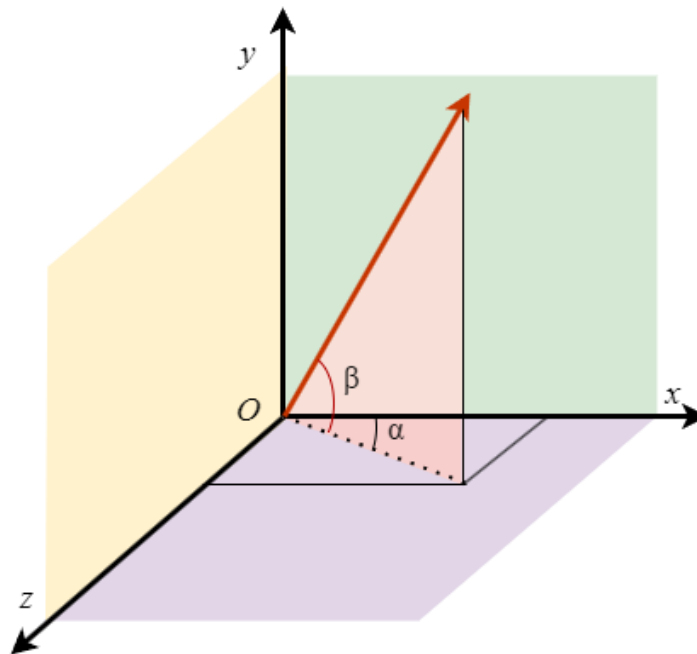


Рис. 3.7. Визначення орієнтації нанотрубок у тривимірному просторі з використанням обмежуючих кутів

Для абсолютно ізотропної системи всі нанотрубки орієнтовані вздовж нормалі, що відповідає кутам $\alpha = \beta = 0$. Анізотропний розподіл нанотрубок спостерігаємо у випадку, коли $-90^\circ < \alpha < 90^\circ$, $-90^\circ < \beta < 90^\circ$. Коли один з кутових параметрів рівний нулеві ($\alpha = 0$ або $\beta = 0$), а інший приймає довільне значення у заданому діапазоні, модель перетворюється у двовимірну, як показано на рис. 3.8.

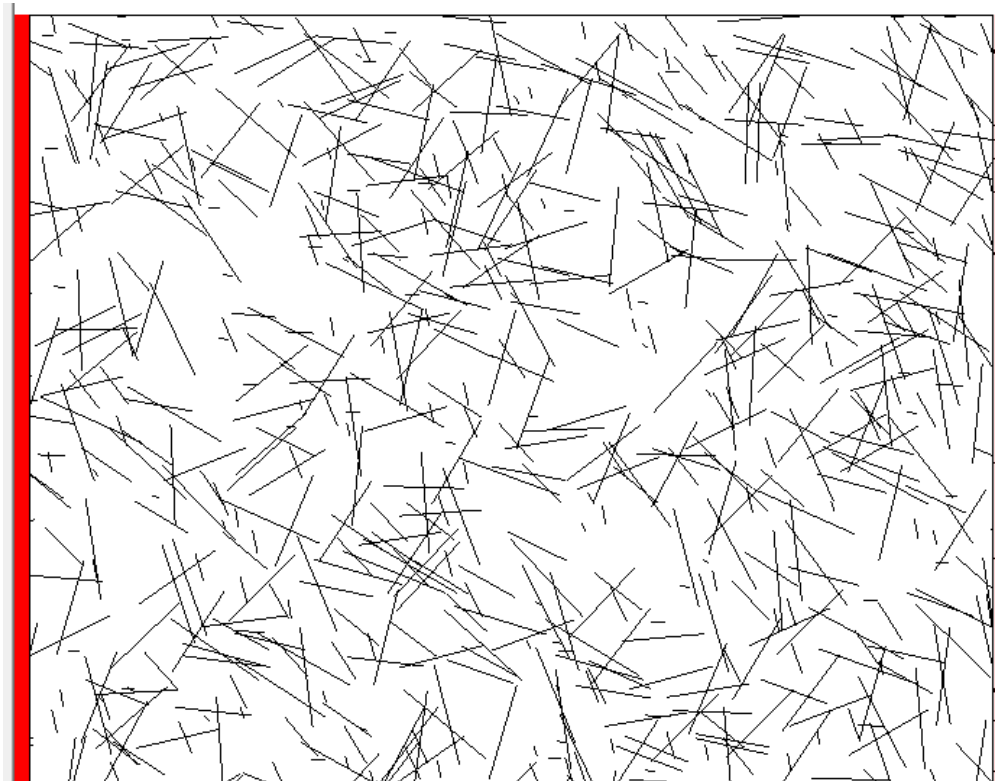


Рис. 3.8. Вигляд системи нанотрубок, спроектованої на площину (за умови граничного значення обмежуючого кута)

Результати моделювання системи з урахуванням обмежуючих кутів показують, що ймовірність перколяції суттєво залежить від орієнтації нанотрубок. Очевидно, при фіксованому куті $\alpha = 90^\circ$, найбільша ймовірність утворення перколяційного кластера спостерігається для 2D-системи, яка відповідає куту $\beta = 0$.

Такий результат пов'язаний з розміщенням усіх нанотрубок у площині, тобто в тонкому шарі нанокомпозиту. Збільшення кута β відповідає зменшенню анізотропії системи і зменшує ймовірність утворення перколяційного кластера. Динаміка такого процесу схематично показана на рис. 3.9.

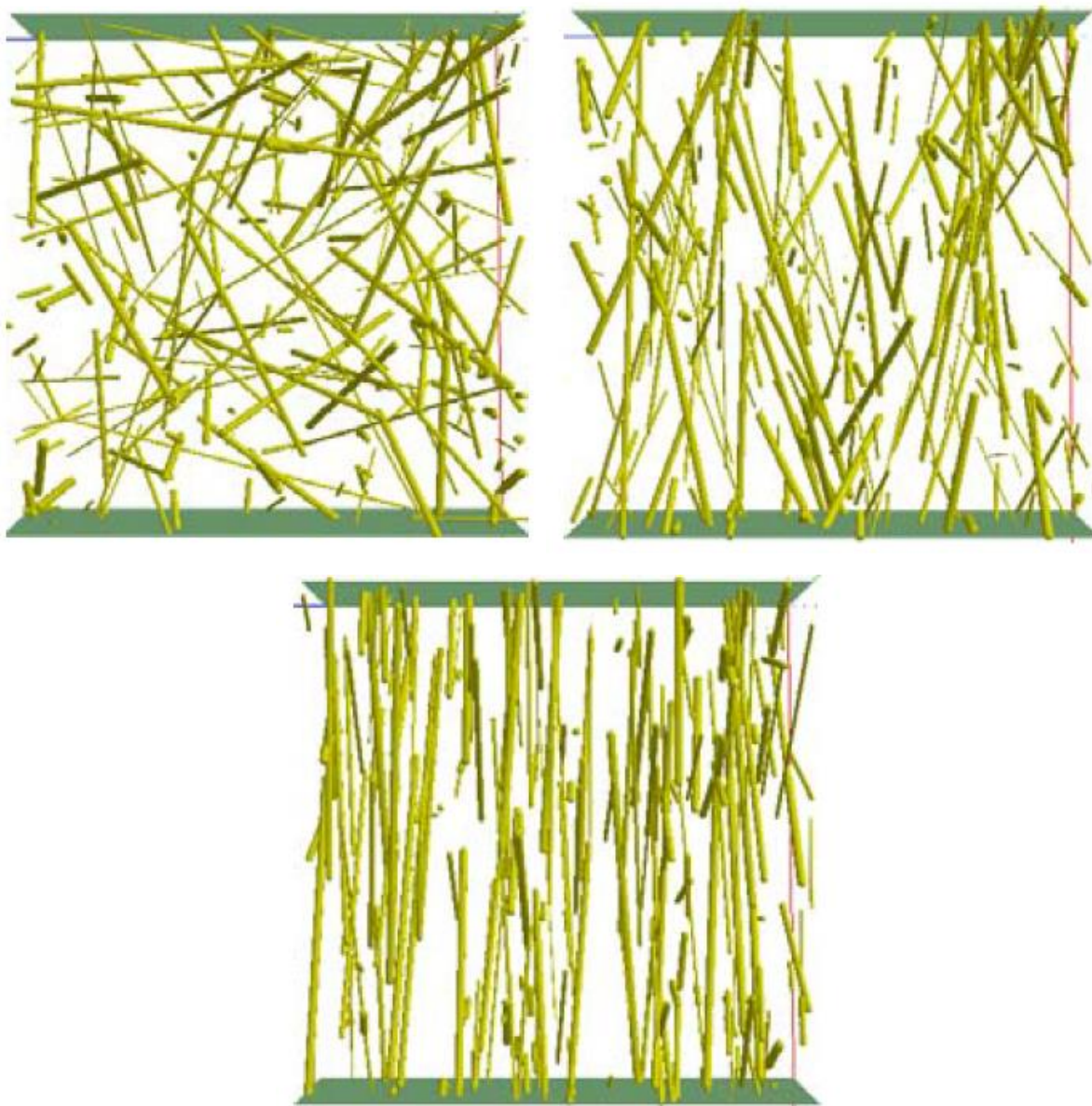


Рис. 3.9. Анізотропія розподілу нанотрубок у модельному об'ємі:
a - $90^\circ < \alpha < 90^\circ$, $-90^\circ < \beta < 90^\circ$, *б* - $30^\circ < \alpha < 30^\circ$, *б* - $-30^\circ < \beta < 30^\circ$, *в* - $-5^\circ < \alpha < 5^\circ$,
 $-5^\circ < \beta < 5^\circ$

Детальні результати дослідження порогу перколяції для модельної системи з обмежувачими кутами показані на рис. 3.10.

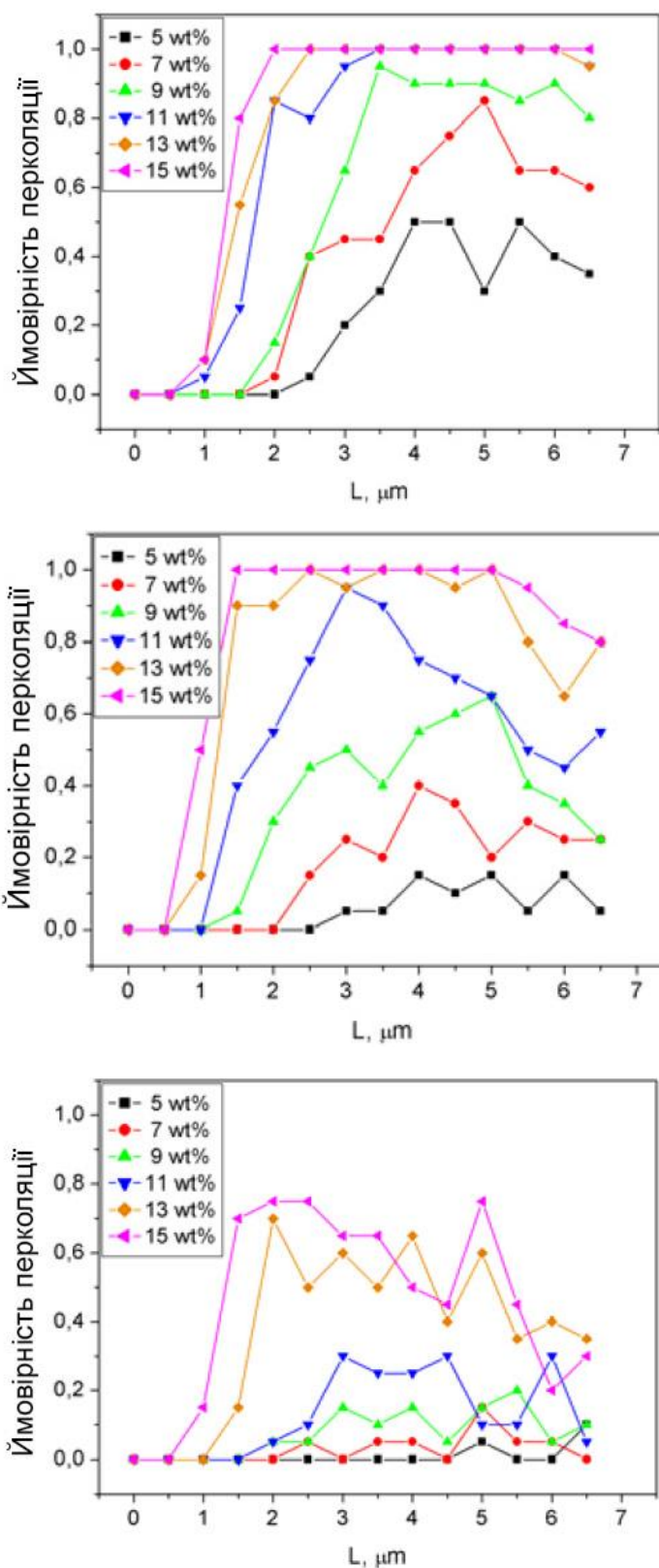


Рис. 3.10. Залежність ймовірності перколяції від довжини нанотрубок для різних обмежень кутової дисперсії: $\beta=0$ (верхній графік), $\beta=45$ (середній графік), $\beta=90$ (нижній графік).

Для значних концентрацій нанотрубок максимальний поріг перколяції спостерігається для нанотрубок довжиною 2-3 мкм, що може бути пов'язане із збільшенням їх числа при фіксованій масі.

Залежність ймовірності утворення неподільної структури від кута обмеження орієнтацію нанотрубок досліджували, як видно з рис. 3.10, для фіксованій довжини нанотрубок $L = 2,5$ мкм, що відповідало низькому порогу перколяції. Можна зауважити, що ймовірність перколяції зростає зі зниженням ступеня анізотропії та набуває максимальних значень при кутах обмеження більше 45° для систем з високим вмістом нанотрубок.

3.3. Комп'ютерне моделювання ефекту перколяції у масивах вигнутих нанотрубок

Як зазначалося вище, нанотрубки мають великі відношення довжини до діаметра, що відіграє важливу роль у формуванні провідних шляхів всередині композиту (перколяція). Поріг перколяції залежить від багатьох факторів, і низка підходів була розроблена для того, щоб імітувати процес з використанням чисельних розрахунків.

Вище було описано тривимірну модель діелектричного композиту, наповненого прямими нанотрубками і розрахований поріг перколяції. Нижче наведено результати моделювання, у якому передбачено можливість вигину нанотрубки [120] і провідність між сусідніми нанотрубками може бути пов'язана або з прямим геометричним перекриттям, або з тунельним ефектом.

Досліджувана система, як і у попередньому випадку, представляє собою тривимірний об'єм (паралелепіпед), наповнений «нанотрубками», тобто провідними трубками циліндричної форми довільної довжини і товщини. Для кожної окремої трубки передбачається, що відношення довжини до діаметру вибирається випадковим чином з певного діапазону. З метою визначення існування провідних шляхів між протилежними краями модельного об'єму було проведено низку комп'ютерних симуляцій.

Як вже згадувалося, модель передбачає, що трубки можуть бути вигнуті. Цей ефект моделюється шляхом побудови зігнутої нанотрубки зі скінченного числа прямих ділянок, з'єднаних послідовно. Точки підключення, а також напрями окремих сегментів вибираються випадковим чином (кут напрямку для кожного сегмента розподіляється, як зображено на рис. 3.11. Поріг перколяції у цій моделі залежить від кількості сегментів, а також залежить від максимального кута кривизни.

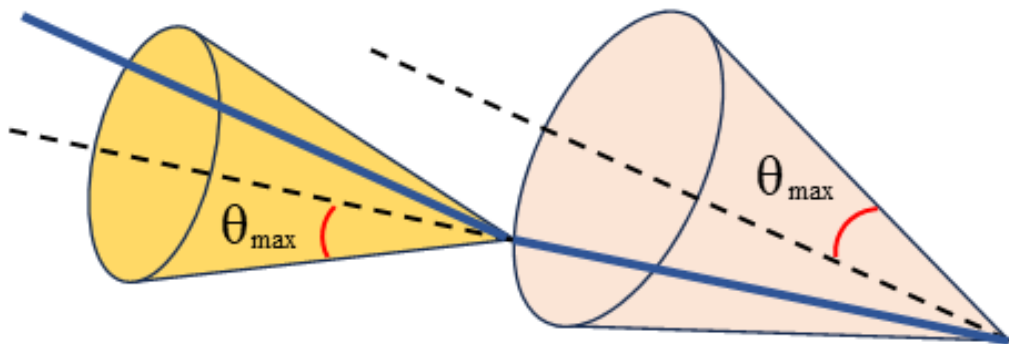


Рис. 3.11. Кут розподілу двох сегментів зігнутої нанотрубки. Вказано максимально можливий кут кривизни для кожного генерованого сегмента

У найпростішому варіанті моделі, зв'язок між випадковою парою трубок існує тоді, коли їх координати перекриваються. У реальних системах, однак, тунельний струм може текти у двох нанотрубках, які досить близькі, але не торкаються. У даній моделі вводиться тунельний діапазон (див. обговорення вище). Якщо найкоротша відстань між двома трубами не перевищує довжини тунельного діапазону, то передбачається, що ці дві трубки утворюють тунельний контакт.

Типове тривимірне представлення випадково згенерованої мережі вигнутих нанотрубок показано на рис. 3.12.



Рис. 3.12. Тривимірне представлення мережі вигнутих нанотрубок. Вигнуті трубки складаються з 5 сегментів, для кожного сегмента максимальний кут кривизни становить 50°

Математично система представлена у вигляді графа і пошук перклояції полягає у пошуку зв'язної компоненти графа, у якій містяться елементи, які стосуються протилежних граней паралелепіпеда (електродів). Електроди моделюються як псевдо-трубки (тобто провідні елементи, що мають нульові розміри).

Для знаходження кластерів реалізований швидкий алгоритм зваженого зв'язку з шляхом стиснення. Для цього використані графічні можливості технології Windows Presentation Foundation (WPF) для візуалізації провідної мережі в 3D. Для перегляду моделі з різних точок зору, використана здатність класу WPF Camera створювати проекцію 3D-модель на 2D екрані.

Для збереження результатів і управління даними розроблено базу даних MS SQL Server за допомогою ADO.NET технології як інструменту доступу до бази даних.

Для досліджень впливу кута орієнтації на поріг перколяції було зафіксовано кількість сегментів, а кут поступово збільшувався до 50 градусів. Результат моделювання зображені на рис. 3.13.

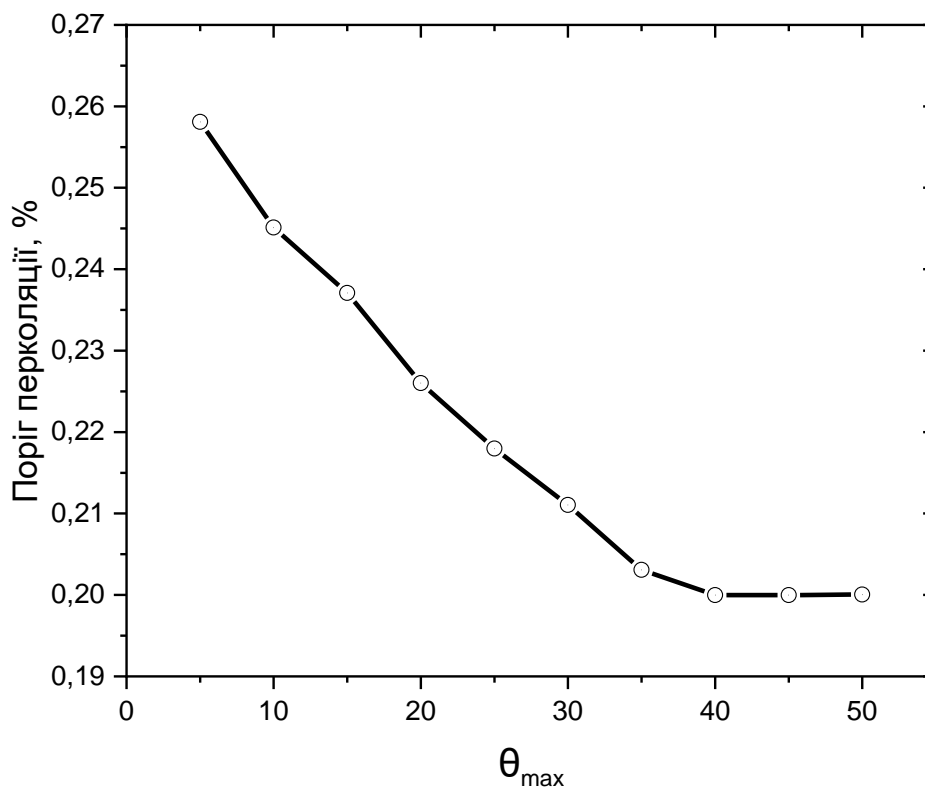


Рис. 3.13. Поріг перколяції як функція кута кривизни, що використовується при побудові моделі вигнутої нанотрубки.

Крім того, було досліджено залежність порогу перколяції від співвідношення довжина–діаметр нанотрубок (рис. 3.14) і типу провідності (безпосередній контакт чи тунельна провідність, що відповідає так званим softcore та hardcore представленням). У цьому випадку кількість сегментів була рівною 8, а кут орієнтації становив 45° .

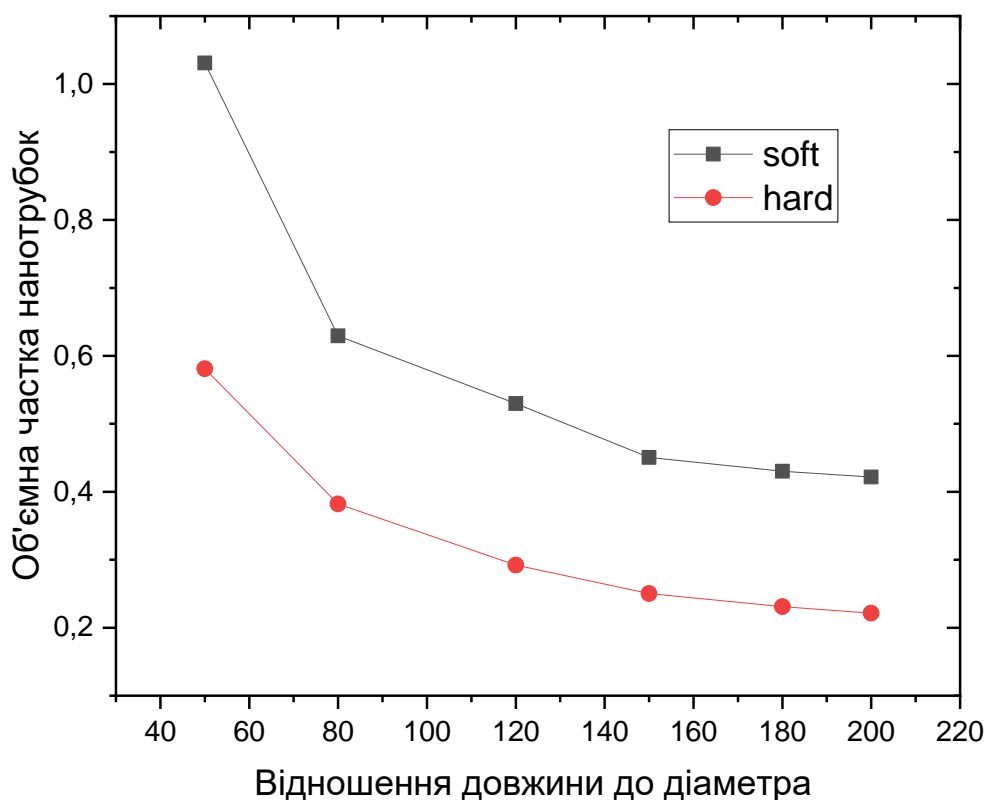


Рис. 3.14. Вплив геометричного фактору на поріг протікання для модельної системи вигнутих нанотрубок

Результати комп'ютерного моделювання порівнювалися з експериментально вимірними порогами протікання для вуглецевих нанотрубок диспергованих у полімерних композитах. Для співвідношення $l/d = 120$, експериментальний поріг відповідає 0,23% об'ємної частки нанотрубок. На основі проведеного моделювання встановлено, що відповідна об'ємна частка становить 0,31%. Враховуючи відносну простоту використовуваної моделі, результати розрахунків узгоджуються з експериментом. Оскільки проведені комп'ютерні експерименти вимагають багато розрахункового часу, здійснені також багатопотокові обчислення з використанням чотириядерного процесора. На рис. 3.15 співставлено ефективність однопотокових та багатопотокових розрахунків.

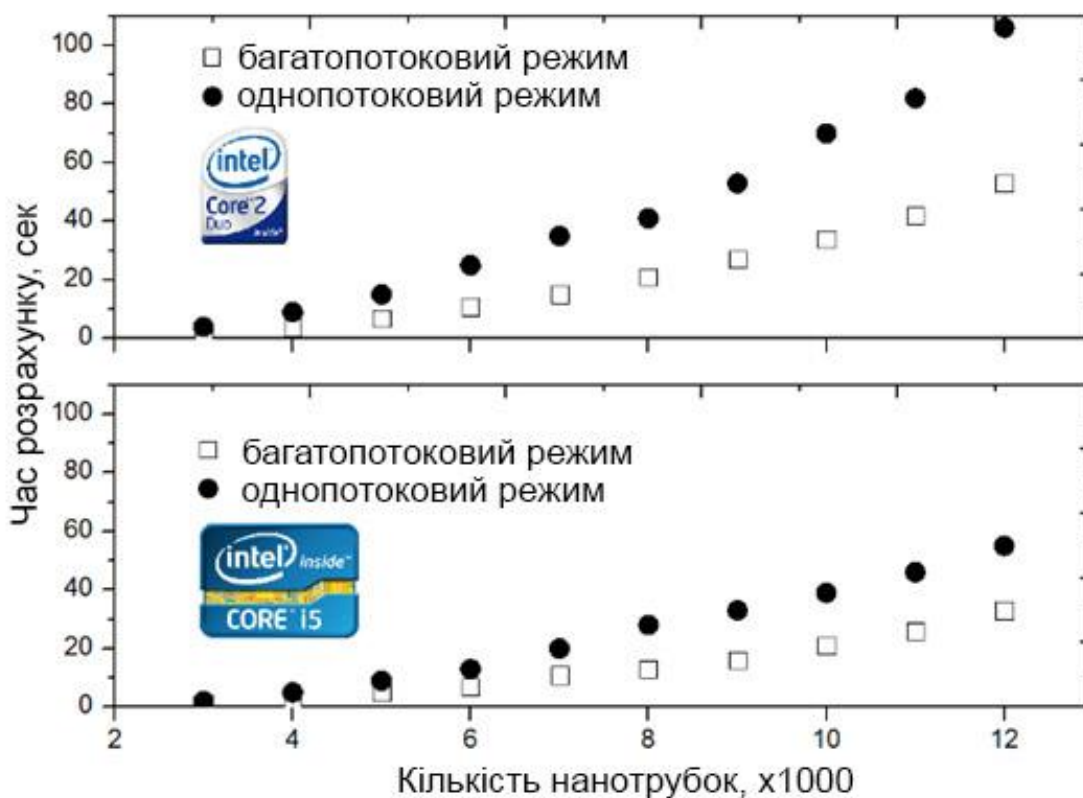


Рис. 3.15. Залежність часу розрахунків від складності системи та порівняння однопоточкових і багатопотокових розрахунків.

Як видно з рис. 3.15, істотний приріст швидкості обчислень досягається при використанні Intel Core i5. Багатопотоковість дозволяє підвищити загальну ефективність розрахунків як на двоядерних, так і на чотириядерних процесорах.

Таким чином, проведено комп'ютерне моделювання провідності в рамках статистичної тривимірної моделі «вигнуті нанотрубки – діелектрик». Встановлено, що поріг перколяції може бути дослідженим в залежності від параметрів моделі. За допомогою регулювання складності вигину і з урахуванням різних типів можливих зв'язків між окремими нанотрубками одержано узгодження між модельованими та експериментальними результатами.

3.4. Моделювання кореляція технологічних параметрів із змінами фізичних властивостей нанокompозитів на основі полімерів

За допомогою вищезгаданого підходу на основі програмного забезпечення змодельовано також розташування та взаємодію нанотрубок усередині непровідного вузла. У практичних застосуваннях непровідний основний матеріал зазвичай представлений одним із широко використовуваних полімерів. Ці полімери служать матрицею, забезпечуючи структурний каркас, усередині якого диспергуються нанотрубки. Включаючи випадкові мережі нанотрубок в обчислювальну модель, можна певною мірою імітувати притаманну неоднорідність, що спостерігається в реальних нанокompозитних системах. Цей підхід враховує стохастичний характер розподілу нанотрубок, що веде до більш точних прогнозів і глибшого розуміння поведінки матеріалу.

Проаналізовано три комп'ютерні експерименти, що моделюють шар модельного нанокompозиту, спрямовані на дослідження його перколяційної поведінки. Програмне забезпечення відстежує, як взаємопов'язані шляхи провідних елементів формуються в об'ємі моделі, оскільки такі шляхи забезпечують ефективний потік електричних зарядів або, наприклад, тепла.

На рис. 3.16 зображено результати комп'ютерного експерименту, проведеного на модельному шарі завдовжки 100 мкм, 50 мкм та 5 мкм.

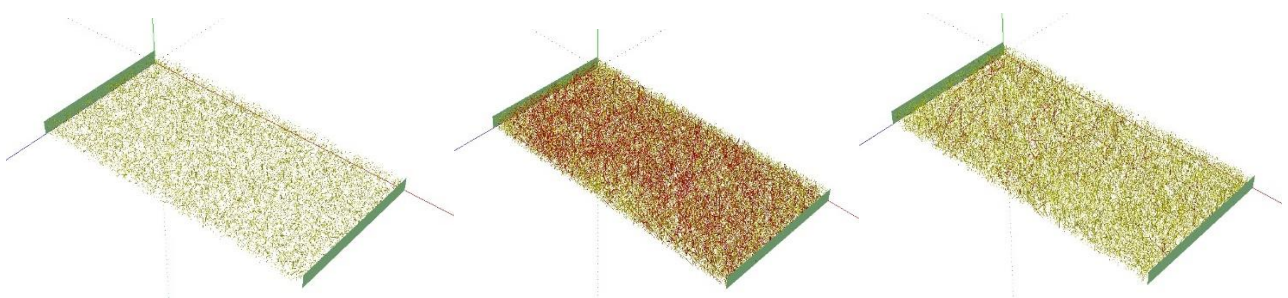


Рис. 3.16. Візуалізація результатів комп'ютерних експериментів, які продемонстрували три характерні результати, пов'язані з поведінкою перколяції модельного нанокompозиту

У першому випадку (100 мкм) не спостерігалось перколяції, що вказує на те, що провідні елементи всередині нанокompозиту не утворювали

взаємопов'язані шляхи. В результаті очікується, що шар буде діелектричним. У другому випадку (50 мкм) спостерігалось явне явище перколяції, коли приблизно 30% елементів наповнювача брали участь у формуванні провідних шляхів. Очікується, що ця конфігурація сприятиме ефективному перенесенню зарядів уздовж шару, роблячи його електропровідним. Третій випадок (5 мкм) зображує граничну перколяцію або ситуацію трохи вище порогу перколяції, де було створено лише кілька провідних шляхів із залученням приблизно 4% елементів мережі.

Розуміння поведінки складних систем із кількома параметрами має вирішальне значення для адаптації умов у виробничих процесах. На рис. 3.17 представлені деякі зв'язки між параметрами генерованої мережі нанотрубок та їхнім впливом на критичну об'ємну частку нанотрубок, при якій досягається перколяція.

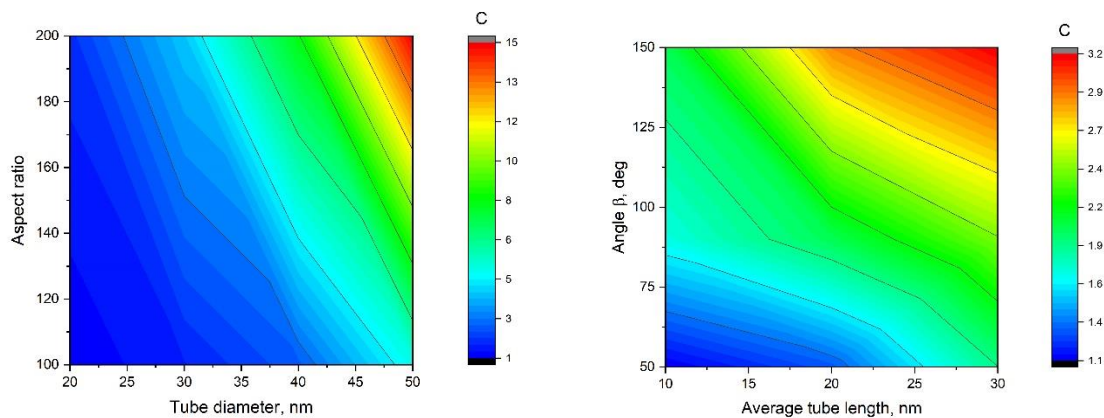


Рис. 3.17. Двовимірні графіки, що демонструють вплив варіацій подвійних параметрів на критичну об'ємну частку: взаємозв'язок між середнім діаметром нанотрубки та співвідношенням сторін (ліворуч) і між середньою довжиною нанотрубки та кутом орієнтації

Дійсно, одним із критичних міркувань при використанні програмного підходу для моделювання розподілу нанотрубок у нанокompозитах є припущення про ідеальний випадковий розподіл. На практиці реальність може бути складнішою, і фактичний розподіл нанотрубок частіше за все відхиляється

від ідеалізованого уявлення. У реальних нанокompозитних системах нанотрубки можуть демонструвати агломерацію, що призводить до утворення пучків або кластерів, що призводить до неоднорідного розподілу в об'ємному матеріалі.

Незважаючи на відхилення від ідеального випадкового розподілу, програмний підхід пропонує цінну інформацію про поведінку нанокompозитів. Це дозволяє досліджувати тенденції та загальні властивості, підкреслюючи, як система реагує на зміни параметрів нанотрубок, рівнів навантаження та кутів орієнтації. Моделювання на основі програмного забезпечення залишається важливим для отримання фундаментальних знань і оптимізації дизайну нанокompозитів, навіть якщо дослідники визнають і працюють над вирішенням проблем, пов'язаних із розподілом нанотрубок у реальному світі.

Висновки до розділу 3

1. Розроблене програмне забезпечення призначене для комп'ютерного моделювання електричної провідності системи карбонових нанотрубок. Основною метою комп'ютерних експериментів було вивчення впливу геометричних параметрів нанотрубок на загальну провідність системи. Окрема увага була приділена аналізу складності системи в термінах кількості рівнянь та ефективності розрахунку. У цьому відношенні було досліджено, як кількість вузлів мережі випадкових резисторів збільшується з кількістю елементів системи.
2. В результаті проведених розрахунків електропровідності за перколяційним підходом була розроблена модель складної системи з твердотілими нанотрубками у діелектричному середовищі, яка адекватно відображає властивості реального нанокompозиту на основі вуглецевих нанотрубок. Зміна основних параметрів моделі призводить до фізично обґрунтованих змін у характеристиках системи в цілому, що відображається в результатах комп'ютерних експериментів. Перенесення заряду в такій моделі забезпечується завдяки ефекту тунельної провідності, який відіграє ключову роль у електричних взаємодіях.

3. Комп'ютерні симуляції системи з урахуванням обмежуючих кутів показали, що ймовірність формування провідного шляху суттєво залежить від орієнтації нанотрубок, а для значних концентрацій орієнтованих нанотрубок максимальний поріг перколяції спостерігається для елементів довжиною 2-3 мкм. Симуляції доводять можливість контролю над орієнтацією нанотрубок у гібридних композитах за допомогою зовнішніх полів, таким чином, вказуючи на можливість динамічного керування їхніми електричними властивостями.
4. Шляхом розрахунків для моделі, у якій передбачено можливість вигину нанотрубки, а відношення довжини до діаметру становить 120, показано, що об'ємна частка нанотрубок, при якій існує провідний шлях, становить 0,31%.
5. Результати, отримані за допомогою програмного забезпечення, дають цінну інформацію про явища перколяції та можуть допомогти в розробці та оптимізації матеріалів на основі нанотрубок для застосування у сенсорній електроніці та при одеранні вогнетривких покриттів.

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ЇХ ВОГNETРИВКІСТЬ

4.1. Електронно-мікроскопічні дослідження наноконпозитів на основі полімерів

Сформовані композитні плівкові наноструктури спершу вивчалися за допомогою високороздільного СЕМ. Підбір режиму та енергії електронів дозволив отримати достатньо чіткі зображення індивідуальних ОБНТ (рис. 4.1).

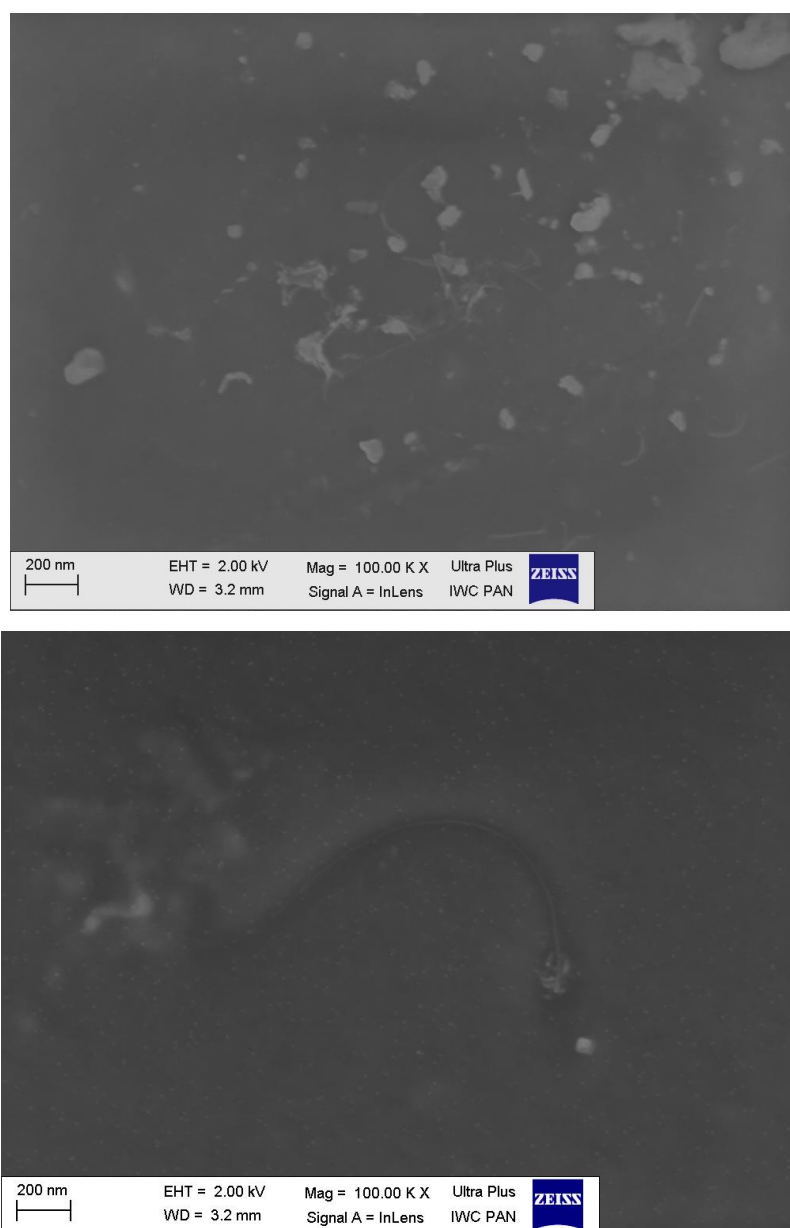


Рис. 4.1. СЕМ зображення окремої ОБНТ усередині наноконпозиту (12 мас. %
ОБНТ + PEDOT:PSS)

СЕМ дослідження також показали, що агрегація нанотрубок усередині полімеру більше властива композитам на основі БВНТ. На рис. 4.2 показано типові скупчення багатостінкових нанотрубок у структурі композиту з концентрацією нанонаповнювача 16 мас. %.

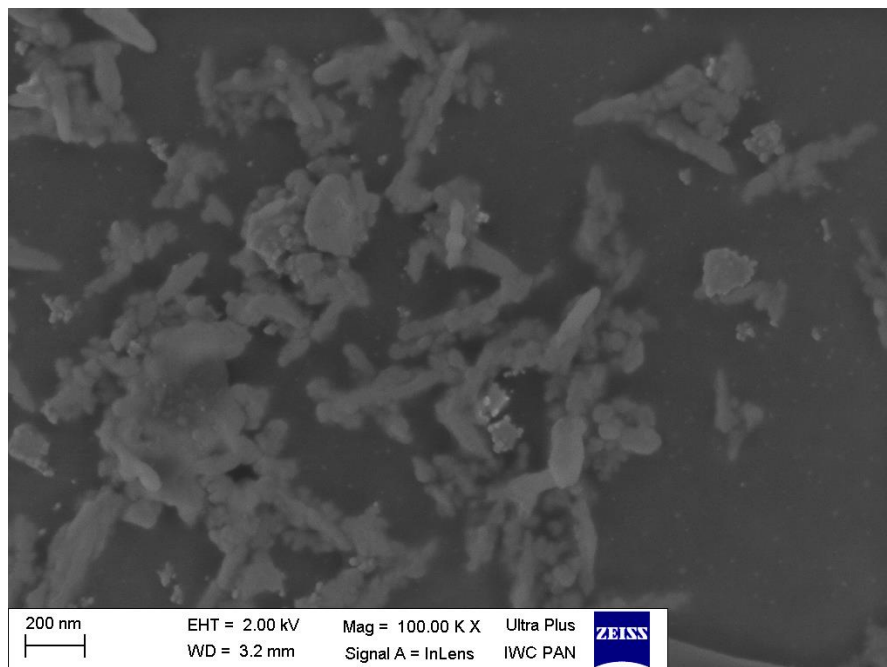


Рис. 4.2. СЕМ зображення скупчення БВНТ усередині нанокompозиту (12 мас. % БВНТ + PEDOT:PSS)

Структурні дослідження полімеру (PEDOT:PSS), нанокompозитів та систем «полімер-вуглецеві нанотрубки» з різним вмістом одностінкових (та багатостінкових нанотрубок (MWCNT) проводилися з допомогою високороздільного скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) ZEISS Ultra Plus, обладнаного двома системами для детектування вторинних електронів. При дослідженні підбиралися відповідні режими та енергії електронів, що дозволило отримати достатньо чіткі зображення.

Мікроструктура поверхні плівки PEDOT:PSS при різних збільшеннях зображена на рис. 4.3. Видно, що структура поверхні є досить неоднорідною, зустрічаються як поодинокі краплі, так і агломерати різних форм та розмірів.

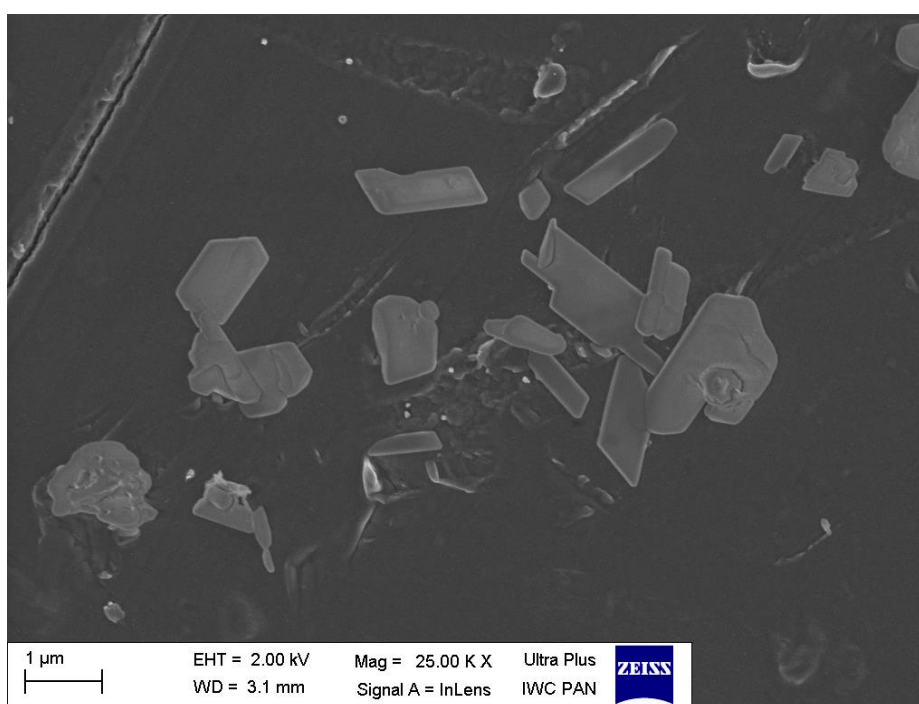
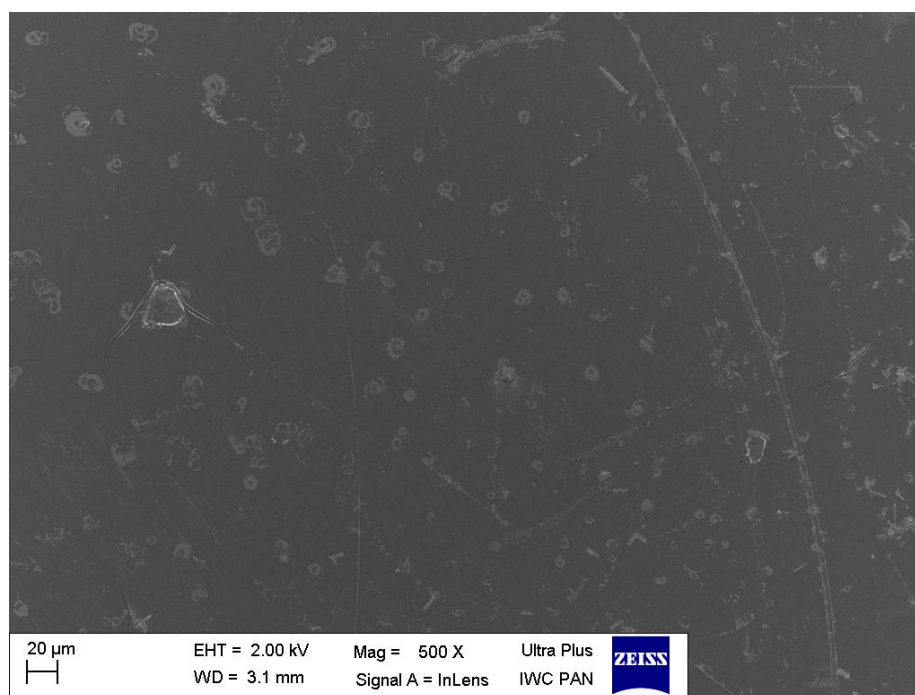


Рис. 4.3. Мікроструктура PEDOT:PSS при різних збільшеннях

Для випадку введення одностінкових нанотрубок (SWCNT) у полімерну матрицю з концентрацією 12 мас.% спостерігається локальне формування провідних шляхів з нанотрубок (рис. 4.4).

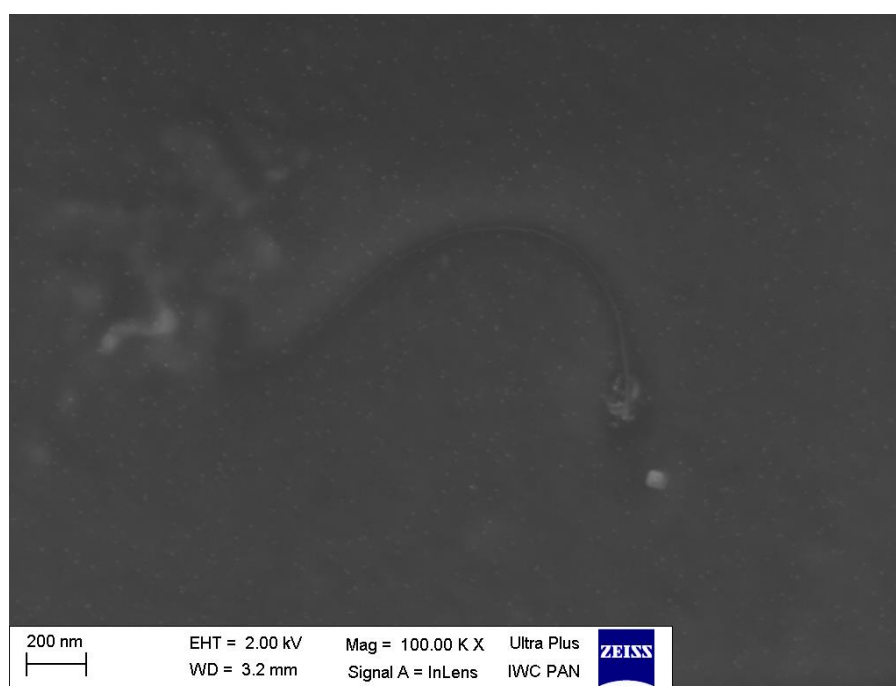
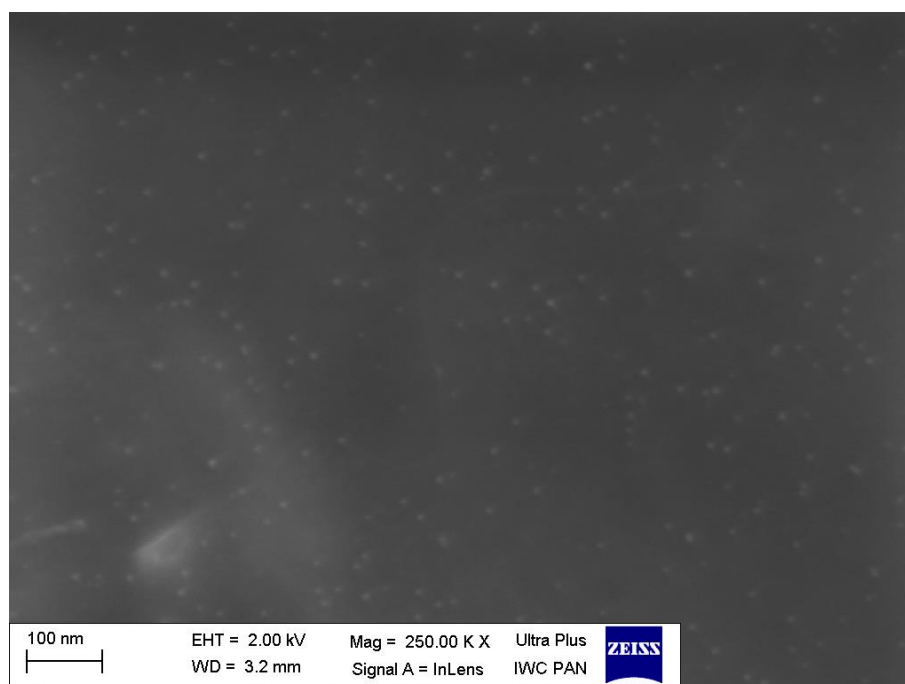


Рис. 4.4. Мікроструктура PEDOT:PSS з вмістом одностінкових нанотрубок SWCNT 12 мас.% при різних збільшеннях

При додаванні 12 мас.% багатостінкових нанотрубок (MWCNT) у полімерну матрицю характерна їх агломерація у середині полімеру та формування нерівномірно розподілених кластерних доріжок (рис. 4.5).

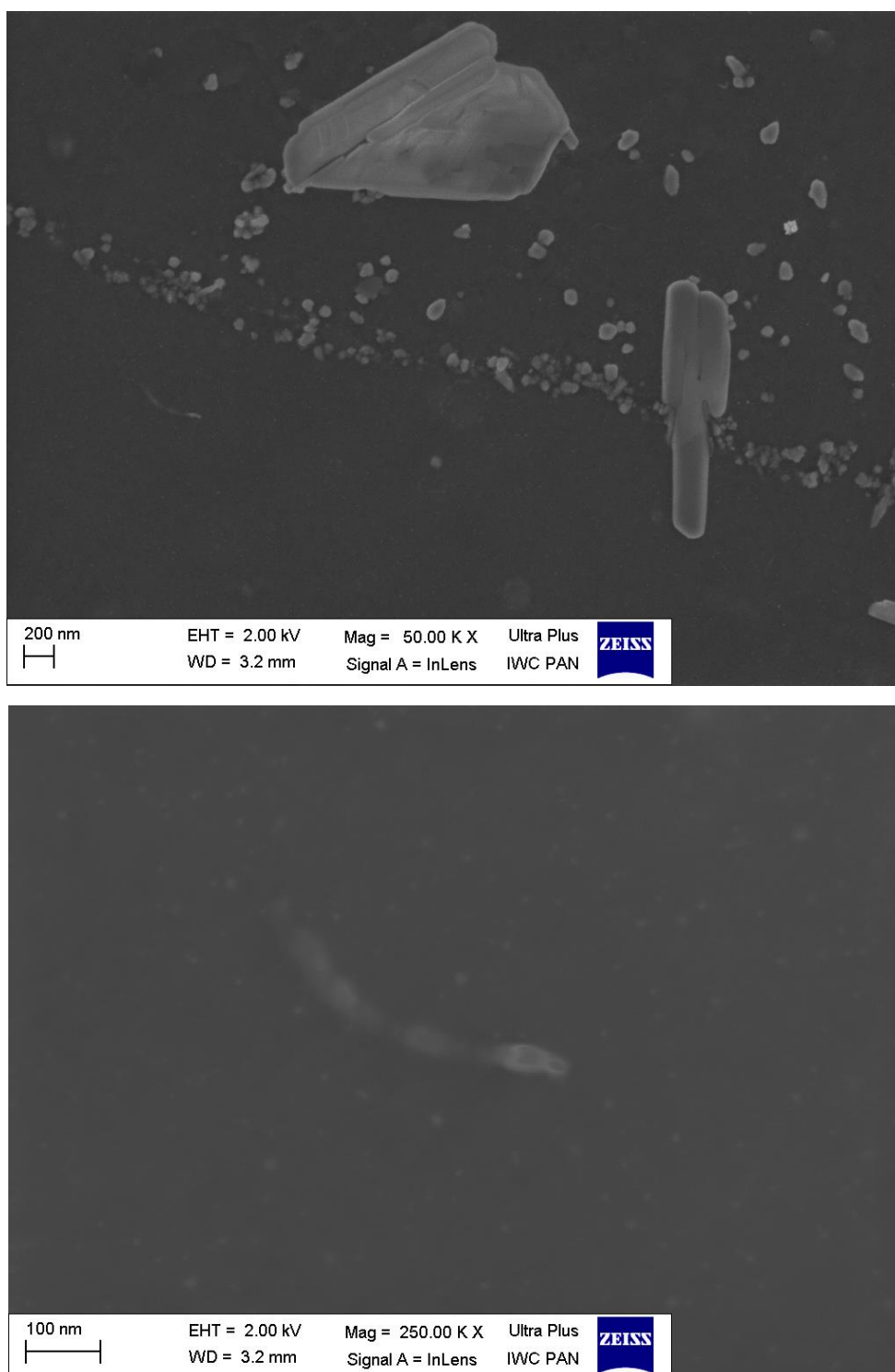


Рис. 4.5. Мікроструктура PEDOT:PSS з вмістом багатостінкових нанотрубок MWCNT 12 мас.% при різних збільшеннях

Методом скануючої електронної спектроскопія підтверджено сильну тенденцію утворення клубків нанотрубок, особливо у випадку багатостінкових

нанотрубок. Знайдено локальні фрагменти електропровідної мережі, утвореної нанотрубками [115,116].

4.2. Вплив температури на електричні властивості нанокompозитів

Як зазначалося в розділі 2, композитні структури «полімер-вуглецеві нанотрубки» плівки отримували з водної суспензії (1%) полі-3,4, етилдіоксітіофену, стабілізованого поверхневоактивною аніонною речовиною. Одноштовкові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) з середнім діаметром біля 1 нм і багатштовкові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) з середнім зовнішнім діаметром 65 нм та середній внутрішнім діаметром біля 10 нм були використані як нанопаповнювачі.

Суспензія, описана вище, змішувалася з полімерним розчином PEDOT:PSS та витримувалася в ультразвуковому змішувачі протягом 4 год. Після обробки суміш наносилася на скляну підкладку шляхом центрифугування протягом 15 хв. Остаточне формування композитних плівок на основі PEDOT:PSS та вуглецевих нанотрубок відбувалося при сушінні при кімнатній температурі протягом 48 год. Товщина отриманих плівок становила близько 20 мкм. Змінюючи концентраційне співвідношення між розчином PEDOT:PSS та масовою часткою нанотрубок, отримували плівки з різною концентрацією нанопаповнювача (12 мас.% і 16 мас.%).

Електричні контакти наносилися на поверхню плівки з допомогою струмопровідного клею «Контактол» з протилежних боків зразка (копланарна геометрія), відстань між контактами становила 3 мм.

Електричні вимірювання були проведені з використанням RLC-метра E7-20, який вимірює імпеданс в діапазоні від 10^5 до 10^9 Ом, при цьому амплітуда гармонічного сигналу збудження може змінюватися від 40 мВ до 1 В. Такий діапазон напруг забезпечує лінійність вимірів для широкого класу матеріалів. Дослідження виконувалися у частотному діапазоні від 25 Гц до 1 МГц. Температурні експерименти проводилися з використанням спеціального

кріостату оснащеного кріохолодильником закритого циклу DE-202A. Функції регулювання температури забезпечував регулятор температури Cryocon 32.

З метою з'ясування механізмів провідності було виміряно імпеданс зразків нанокompозитних плівок PEDOT:PSS / OBHT та PEDOT:PSS / BBHT при низькій температурі.

Температурні залежності виміряного поверхневого опору нанокompозитних плівок на основі OBHT та BBHT, виміряні на частоті 100 кГц у діапазоні температур від 50 до 200 К показані на рис. 4.6.

Загалом, на основі даних рис. 3 можна говорити про те, що поверхневий опір зразків композитних плівок PEDOT: PSS / BHT змінюється нелінійно при охолодженні. Залежності на цих рисунках розділені на два піддіпазони, оскільки існують, ймовірно, різні механізми активації провідності нижче і вище 90 К.

Спостерігається зниження поверхневого опору при зростанні концентрації BHT у полімері. Для нанокompозитних плівок з BBHT загалом характерний нижчий поверхневий опір у порівнянні з композитами на основі OBHT.

Припускаючи, що низькотемпературні механізми провідності мають активаційний характер, поверхневий опір можна представити у вигляді:

$$R_s \approx T \cdot \exp\left(\frac{eE_a}{kT}\right), \quad (4.1)$$

де e – заряд електрона, а k – постійна Больцмана. Намалювавши графік логарифму (R_s/T) як функцію оберненої температури (так званий графік Арреніуса) та застосувавши процедуру регресійного аналізу можна оцінити енергію активації з нахилу апроксимованих залежностей.

Результат такої процедури для випадку композитних структур PEDOT:PSS / OBHT показано на рис. 4.7. Тут можна виділити дві області з різною енергією активації. Збільшення концентрації OBHT та BBHT в композитах має мало

впливає на значення енергії активації нижче та вище за 90 К. Відхилення в 4 меВ пов'язано з похибкою апроксимації.

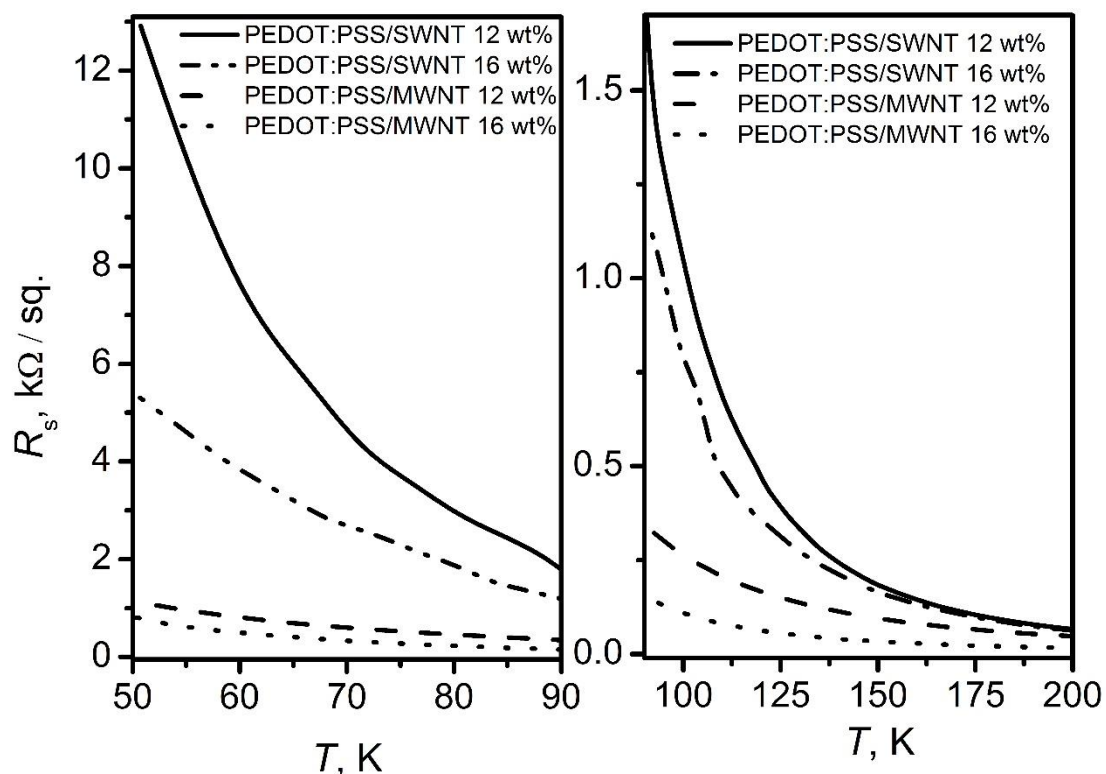


Рис. 4.6. Температурні залежності поверхневого опору нанокompозитних плівкових структур на основі ОВНТ та БВНТ (50 – 200 К)

Відомо, що в неупорядкованих матеріалах може бути реалізовано декілька механізмів провідності, які відтворюються різними ролями на різних ділянках температур. Як і в розглянутому тут експерименті, при нижчій температурі превалує механізм, який визначається певним типом електрично активних дефектів з меншою енергією активації, а вище 90 К переважає механізм, керований іншими активними дефектами. Температура переходу однакова для композитів ОВНТ та БВНТ, оскільки визначається властивостями основного матеріалу, тобто електронними параметрами самого полімеру PEDOT: PSS.

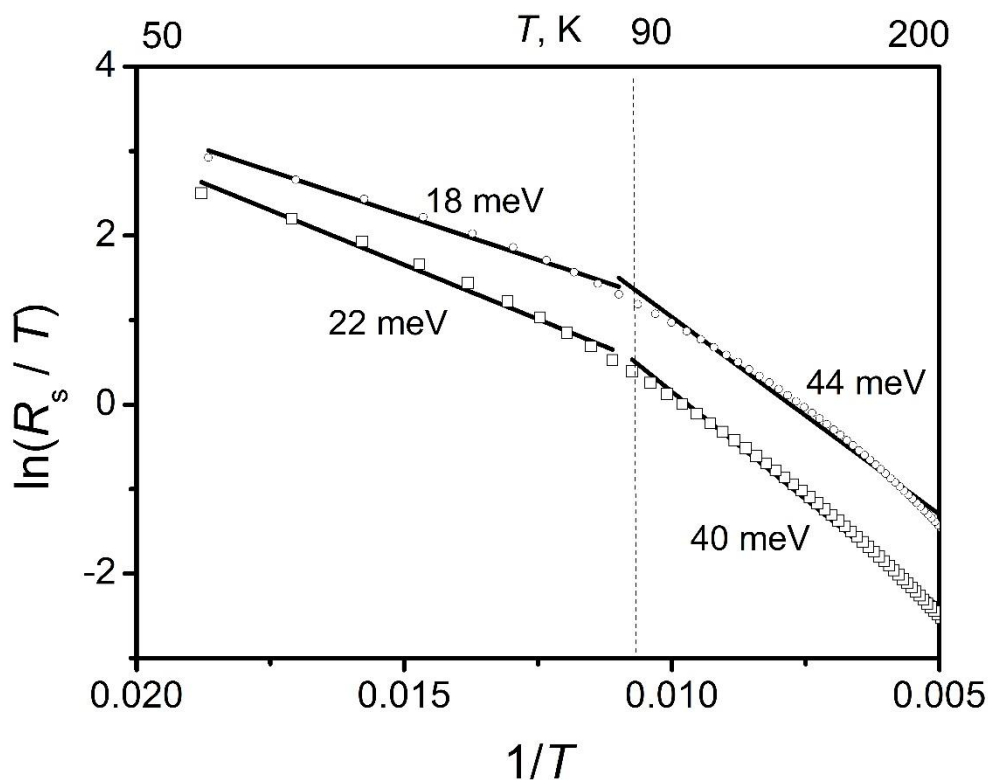


Рис. 4.7. Графіки Арреніуса для композитних плівок PEDOT:PSS / ОВНТ. Червоні овали позначають експериментальні точки для зразків з концентрацією наповнювача 12 мас. %; квадрати позначають експериментальні точки для концентрації нанонаповнювача 16 мас. %. Суцільна лінія відповідає апроксимації методом найменших квадратів

Температурні залежності виміряного поверхневого опору нанокompозитних плівок на основі ОВНТ та БВНТ, виміряні на частоті 100 на ділянці від 50 до 160 К показані на рис. 4.8.

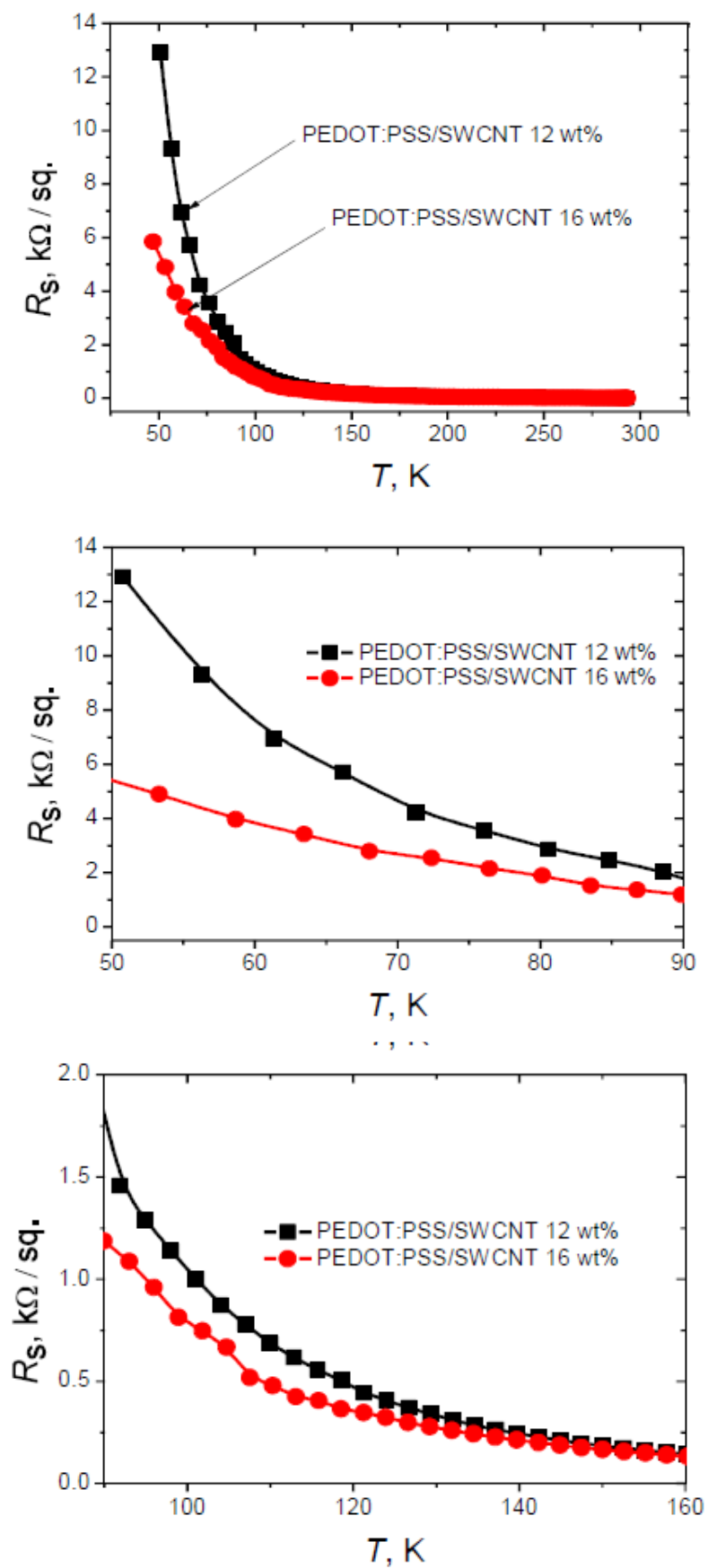


Рис. 4.8. Температурні залежності поверхневого опору R_s нанокompозитних плівкових структур на основі ОВНТ та БВНТ (50 – 160 К)

Рис. 4.9 демонструє, як змінюється поверхневий опір зразків композитних гібридних плівок PEDOT: PSS/ВНТ від температури 160 К до 200 К.

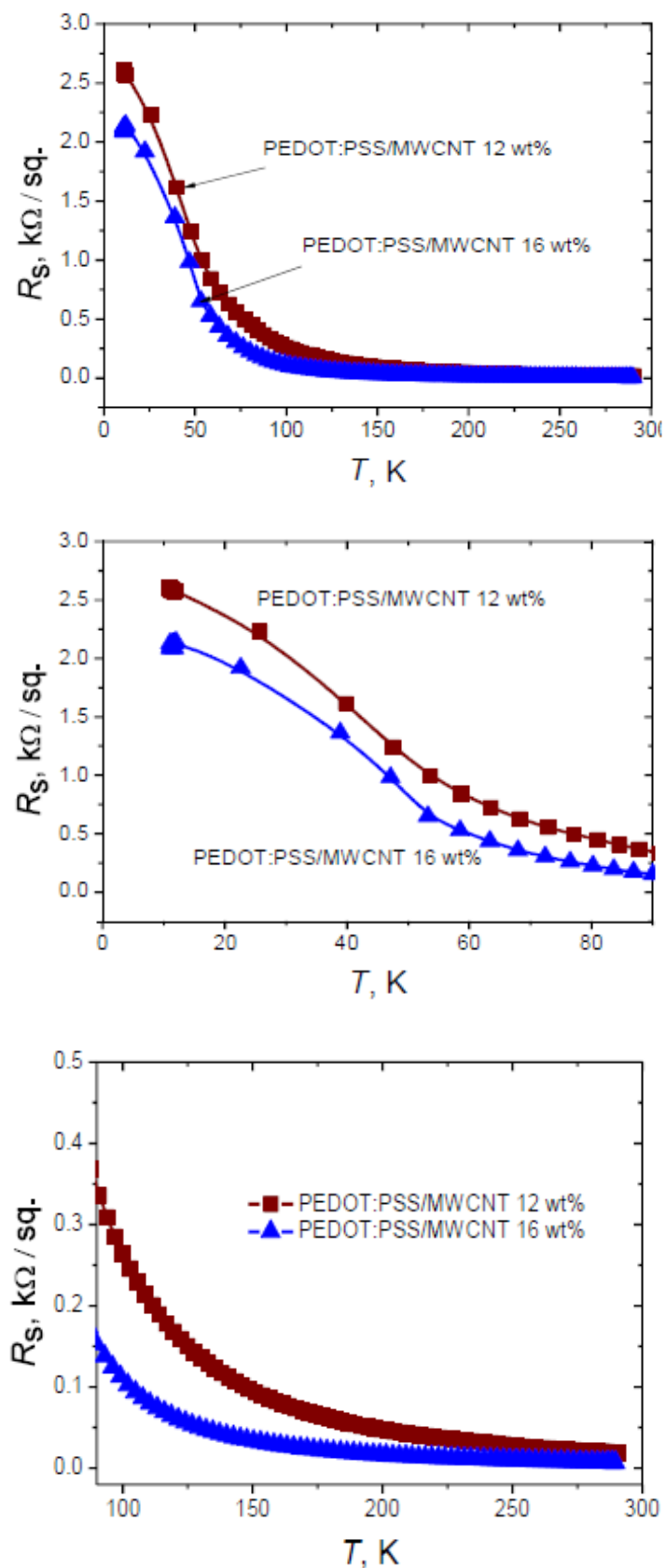


Рис. 4.9. Температурні залежності поверхневого опору R_s нанокompозитних плівкових структур на основі ОВНТ та БВНТ (160 – 200 К)

Загалом, на основі даних рис. 4.8. та рис. 4.9. можна стверджувати, що поверхневий опір зразків композитних плівок PEDOT:PSS/ВНТ змінюється нелінійно при охолодженні. Спроба апроксимувати температурну залежність поверхневого опору на усій ділянці вимірювань з використанням суми двох експоненційних функцій (підбір параметрів здійснювався за алгоритмом Левенберга-Маркуардта) не дала задовільного результату. З урахуванням цього, залежності на цих рисунках розділені на два піддіпазони, оскільки існують, ймовірно, різні механізми активації провідності нижче і вище 90 К.

Спостерігається зниження поверхневого опору при зростанні концентрації ВНТ у полімері. Для нанокомпозитних плівок з БВНТ загалом характерний нижчий поверхневий опір у порівнянні з композитами на основі ОВНТ.

Результат оцінки енергії активації з нахилу апроксимованих залежностей для випадку композитних структур PEDOT:PSS / ОВНТ показано на рис. 4.10.

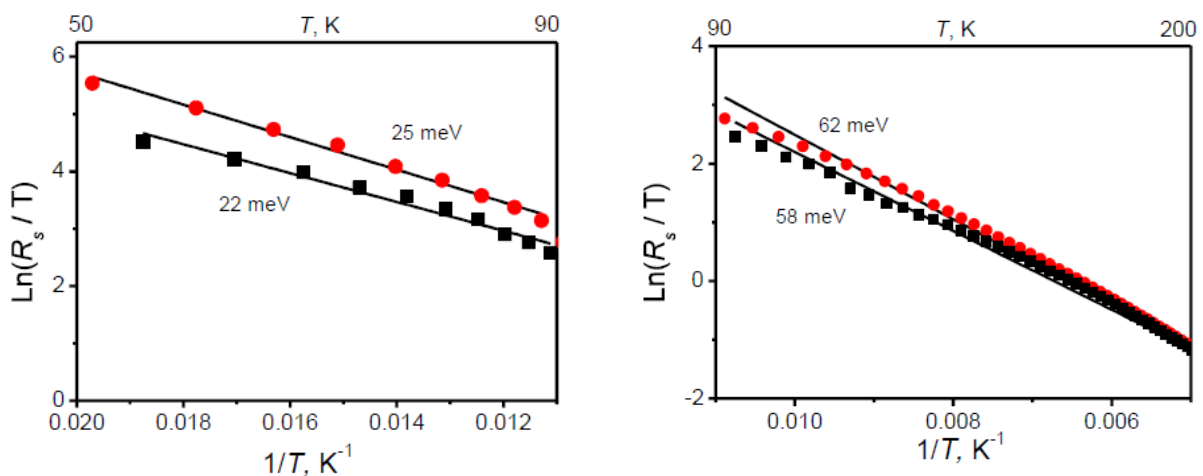


Рис. 4.10. Графіки Арреніуса для композитних плівок PEDOT:PSS/ОВНТ.

Овали позначають експериментальні точки для зразків з концентрацією наповнювача 12 мас.%; квадрати позначають експериментальні точки для концентрації нанонаповнювача 16 мас.%. Суцільні лінії відповідають апроксимації методом найменших квадратів

Графіки, побудовані для визначення енергії активації у випадку композитних структур PEDOT:PSS / БВНТ, показано на рис. 4.11.

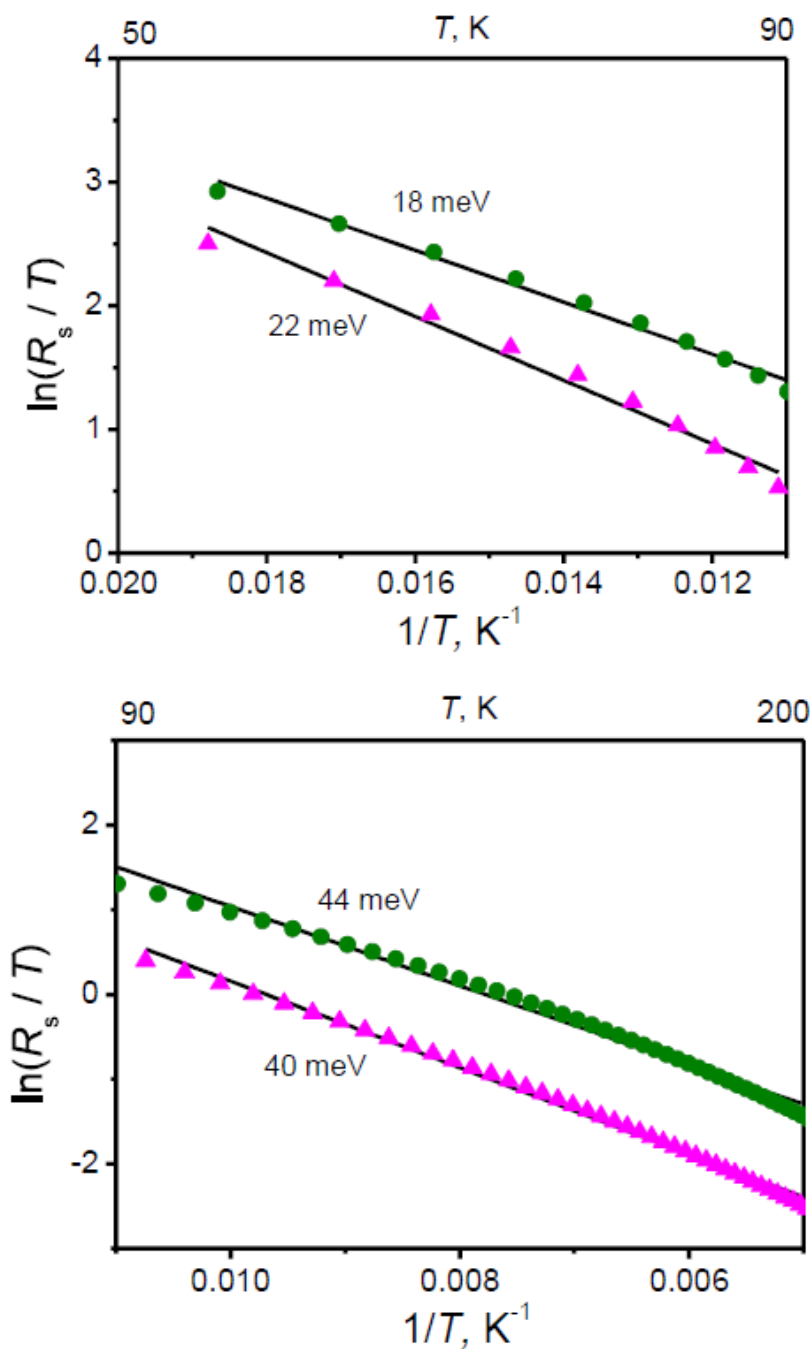


Рис. 4.11. Графіки Арреніуса для композитних плівок PEDOT:PSS/БВНТ. Овали позначають експериментальні точки для зразків з концентрацією наповнювача 12 мас.%; трикутники позначають експериментальні точки для концентрації нанонаповнювача 16 мас.%. Суцільна лінія відповідає апроксимації методом найменших квадратів

На рис. 4.10 та рис. 4.11. можна виділити два регіони з різною енергією активації. Збільшення концентрації ОВНТ та БВНТ в композитах має мало

впливає на значення енергії активації нижче та вище за 90 К. Відхилення в 4 меВ зумовлено похибкою апроксимації.

Відомо, що в неупорядкованих матеріалах може бути реалізовано декілька механізмів провідності, які відтворюються різними ролями на різних ділянках температур. Як і в розглянутому тут експерименті, при нижчій температурі превалує механізм, який визначається певним типом електрично активних дефектів з меншою енергією активації, а вище 90 К переважає механізм, керований іншими активними дефектами. Температура переходу однакова для композитів ОБНТ та БВНТ, оскільки визначається властивостями основного матеріалу, тобто електронними параметрами самого полімеру PEDOT: PSS.

Порівняння графіків Ареніуса для композитних плівок PEDOT: PSS/БВНТ та PEDOT: PSS/ОБНТ зображено на рис. 4.12.

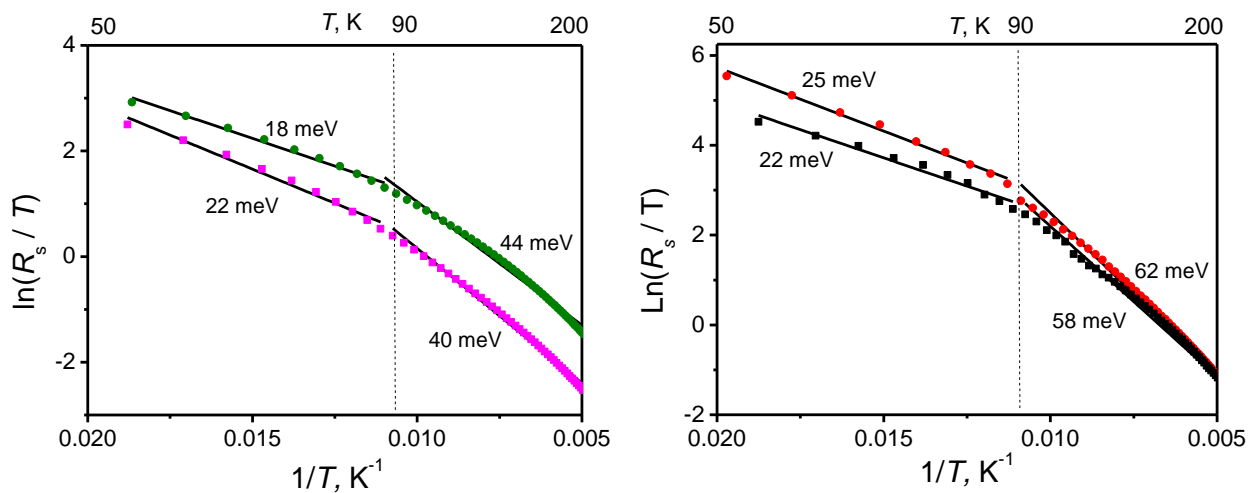


Рис. 4.12. Порівняння графіків Ареніуса для гібридних композитів PEDOT:PSS/БВНТ та PEDOT:PSS/ОБНТ. Кола позначають експериментальні точки для концентрації нанонаповнювача 12 мас.%. Трикутники позначають експериментальні точки для для концентрації нанонаповнювача 16 мас.%.
 Суцільні лінії відповідають лінійному припасуванню

Таким чином, досліджено електричний опір композиційні плівки PEDOT:PSS з різними наповненням одно- та багатостінкових нанотрубок за допомогою вимірювань провідності. Показано, що композити з

багатостінковими нанотрубками демонструють менший опір при тих самих температурах, що і композити з одностінковими нанотрубками.

4.3. Вивчення частотних характеристик нанокompозитних систем за різних температур

Значна кількість робіт орієнтована на вивчення взаємодії зовнішніх полів із структурами на основі PEDOT:PSS, а та залежності електричних параметрів від частоти. Однак характер зміни провідності та діелектричних властивостей таких композитів на ділянці низьких температур недостатньо вивчений. При цьому інформація про вплив нанопоповнювача на параметри композитів, такі як тангенс втрат або діелектрична проникність, є ключовою для функціональних застосувань цих матеріалів.

Як вже зазначалося вище, хаотично дисперговані у діелектричному середовищі нанотрубки можуть утворювати провідні мережі, що визначають електричні властивості композитної системи у цілому. Як правило, вже досить низька концентрація вуглецевих нанотрубок значно змінює поведінку системи, оскільки нанотрубки мають витягнуту форму з великим відношенням довжини до діаметру.

Крім цього, ряд інших параметрів, таких як хіральність та/або опір переходу між окремими нанотрубками, суттєво впливають на граничні властивості нанокompозитних шарів. Характеристики таких шарів можна покращити завдяки контролю дисперсії та орієнтації нанотрубок. Тому, для доповнення результатів проведеного комп'ютерного моделювання мереж нанотрубок існує необхідність у експериментальному аналізі електричних властивостей нанокompозитів з включеннями ОВНТ або та БВНТ – двох типів нанотрубок, які характеризуються високою структурною досконалістю.

Для вивчення відмінностей у електричних характеристиках одержаних зразків досліджували імпеданс. На основі показів приладу, який фіксує абсолютне значення імпедансу зразка і фазового кута між прикладеною напругою і струмом через зразок (див. розділ 2), обчислювали дійсну та уявну

частини імпедансу. Вимірювання проводили при кімнатній температурі, після чого зразки охолоджували у гелієвому кріостаті до температури 40 К. На рис. 4.13, рис. 4.14 та рис. 4.15 показано дійсну частину латерального імпедансу $Re(Z)$ як функцію частоти на ділянці від 1 кГц до 1 МГц для зразків полімерів без будь-якого нанонаповнювача, а також для зразків з 12 мас.% вмістом ОВНТ та БВНТ. Результати одержані за різних температур.

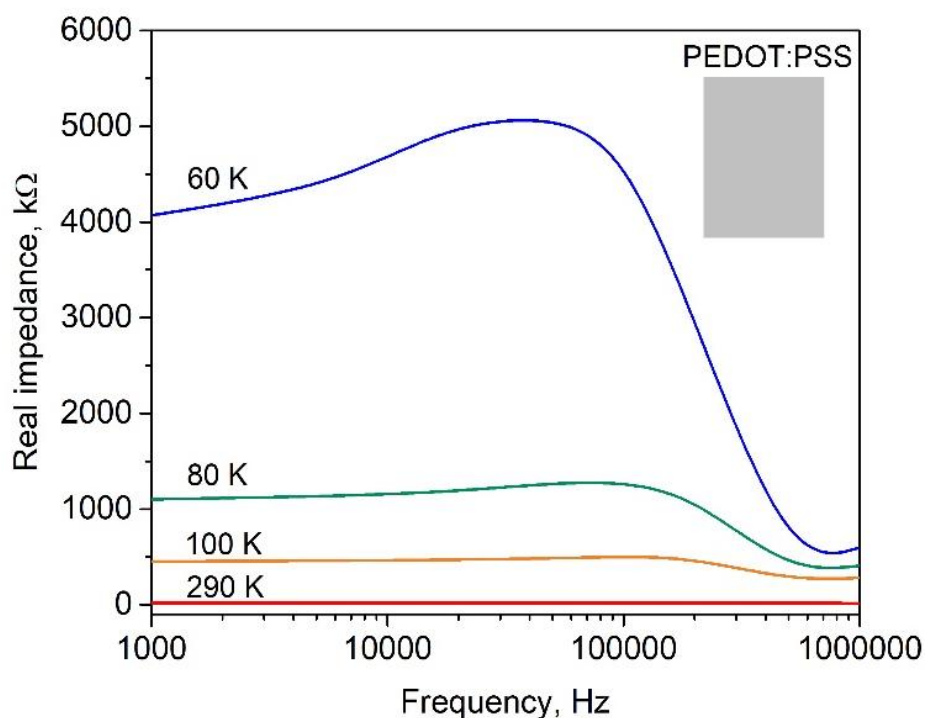


Рис. 4.13. Реальна частина імпедансу як функція від частоти для рідних температур для шарів чистого PEDOT:PSS.

Як і очікувалося, найменший імпеданс композитів на основі PEDOT: PSS реєструється при кімнатній температурі. Зміни $Re(Z)$ з температурою і частотою вказують на те, що дисперсія нанотрубок недостатньо хороша для формування перколяційної мережі, а провідність реалізується завдяки полімерним властивостям. Такі припущення підтверджуються результатами скануючої електронної мікроскопії, за допомогою якою вдалося виявити нерівномірно розподілені клубки нанотрубок.

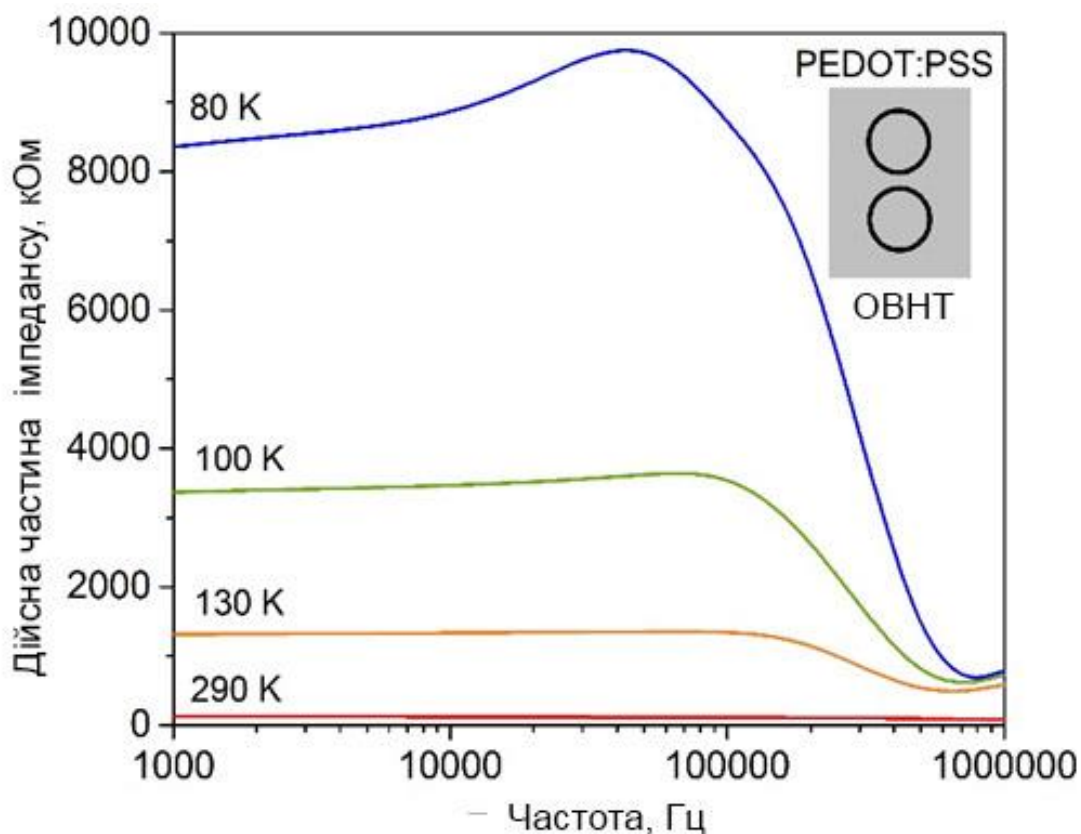


Рис. 4.14. Дійсна частина імпедансу як функція від частоти при різних температурах для композитних шарів PEDOT:PSS – 0

Показано, що усі досліджувані зразки демонструють найнижчий латеральний опір (найвищу провідність) при кімнатній температурі, а при охолодженні відбувається зменшення електропровідності. Загальна тенденція полягає у тому, що $\text{Re}(Z)$ дещо збільшується з частотою від 1 кГц до деякої порогової частоти, а потім швидко спадає. Ця порогова частота для зразків PEDOT:PSS та PEDOT:PSS/OBHT становить близько 100 кГц і є нижчою для композитних шарів з БВНТ.

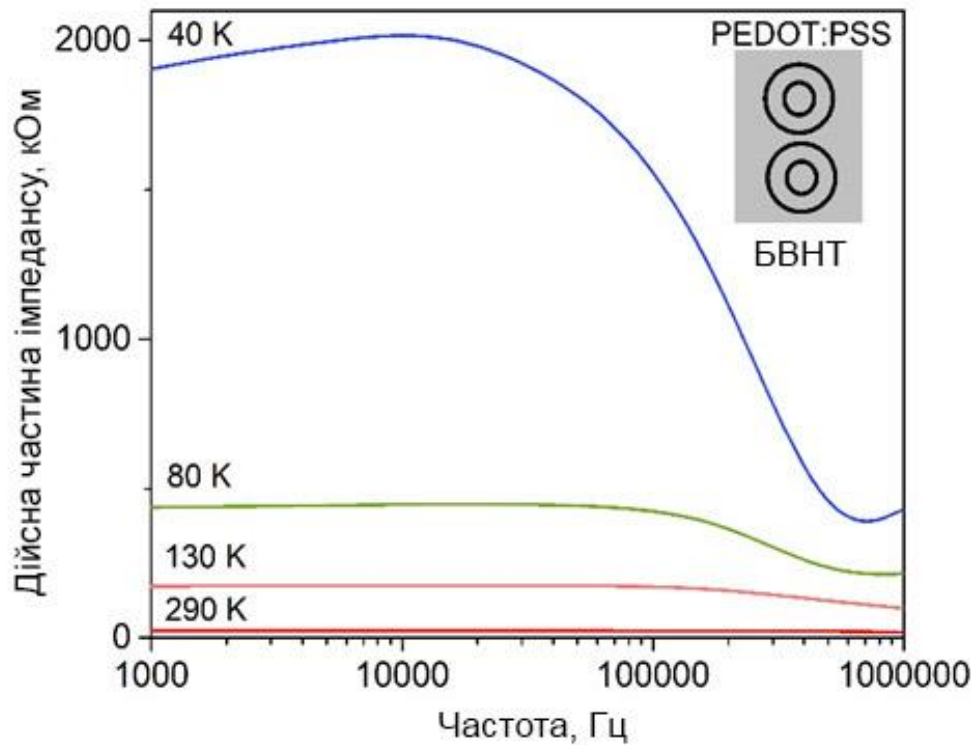


Рис. 4.15. Дійсна частина імпедансу як функція частоти при різних температурах для композитних шарів PEDOT:PSS – БВНТ

Найпомітніший температурний вплив на дійсну частину імпедансу композитних шарів полімер/нанотрубки на фіксовані частоті полягає у тому, що $\text{Re}(Z)$ різко зростає, починаючи з певної температури, яка відрізняється для зразків з різним складом. Для чистого полімеру це відбувається вже при 80... 90 К і нижче 60 К $\text{Re}(Z)$ майже виходить за межі вимірюваного діапазону. Для шарів, наповнених ОВНТ збільшення імпедансу є поступовим і ця тенденція ще більш виражена для композитів, наповнених БВНТ. В останньому випадку достовірні вимірювання можна виконувати навіть при температурах до 40 К.

Така специфічна температурна поведінка електричних властивостей може бути наслідком зміни вмісту додаткових складників у нанокompозиті. У зразках з нанотрубками умови для зберігання залишкових складників потенційно відрізняються від умов у чистому полімері через структурні зміни, до яких призводять специфічний нанонаповнювач. Тому для «активації» прихованого складника у різних зразках потрібна різна температура. Це припущення додатково підтверджується тим фактом, що зразки з БВНТ показують

повільніший ріст реального імпедансу із зниженням температури і загалом мають найвищу провідність при найнижчих вимірних температурах. Залежності дійсної частини імпедансу від температури у режимі охолодження для різних нанокompозитних шарів зображені на рис. 4.16.

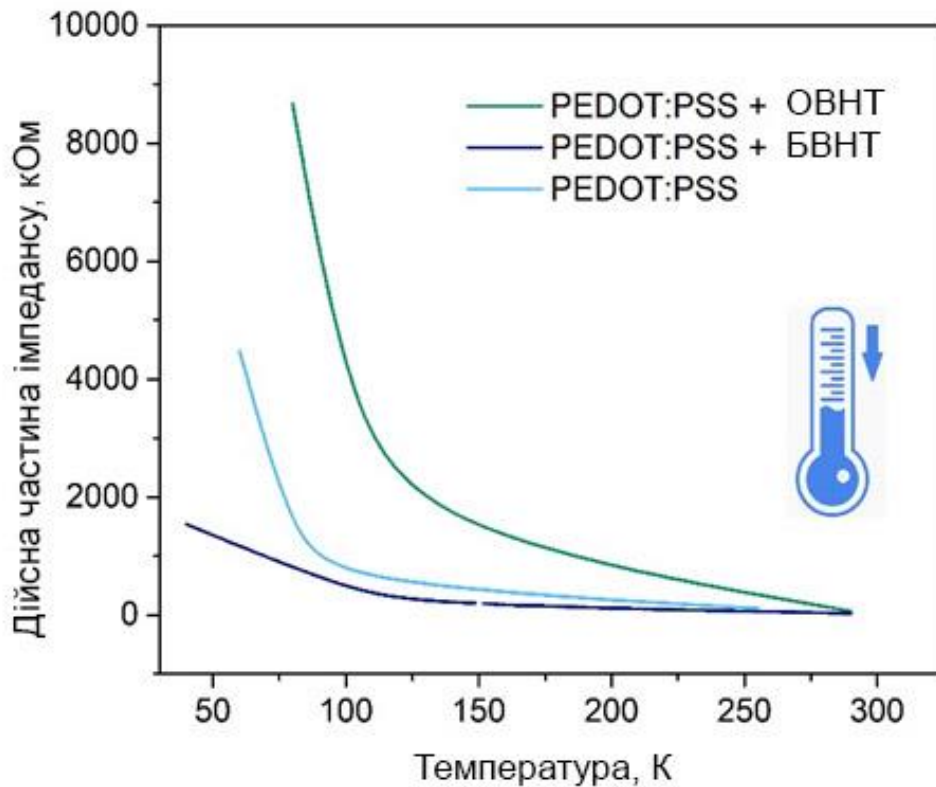


Рис. 4.16. Залежність реального імпедансу одержаних шарів від температури при частоті 100 кГц (режим охолодження). Суцільні криві є результатом інтерполяції вимірних температурних точок

Як видно з рис. 4.16 для усіх зразків має місце характерна квазіекспоненціальна зміна імпедансу з температурою. Також встановлено, що залежність температури від імпедансу виявляє гістерезис під час охолодження та нагрівання у процедурі вимірювання.

Таким чином, систематичні електричні дослідження одержаних нанокompозитних шарів у широкому частотному та температурному діапазоні продемонстрували, що наповнення OBHT та BBHT приводить зміни температурної залежності бічного імпедансу полімерних шарів, ймовірно, через структурні зміни, які впливають на процес активації залишкового складника.

4.4. Вплив низьких температур на електричні властивості наноккомпозитів на основі полімерів

Також були проведені дослідження впливу частоти і, що є найважливішим, температури на питомий електричний опір мікрометрових плівок PEDOT:PSS, підсилених багатошаровими вуглецевими нанотрубками на ділянці температур 10...300 К.

Як зазначалося у розділі 2, режими охолодження та нагріву електричних вимірювань реалізовано за допомогою функцій контролера температури Cryocon 32 від Cryogenic Control Systems Inc. Електричні вимірювання змінного струму на різних частотах проводились автоматизованим RLC-метром E7-20 від ТзОВ «ЗАПАДПРИБОР», який дозволяє реєструвати активні та реактивні опори від 10^5 до 10^9 Ом. Сигналом збудження змінного струму була стандартна синусоїда, напругою 1 В.

На рис. 4.17 зображені температурні залежності опорів шару чистого PEDOT:PSS без додавання вуглецевих нанотрубок, виміряні в режимі змінного струму при частотах 10 кГц і 100 кГц.

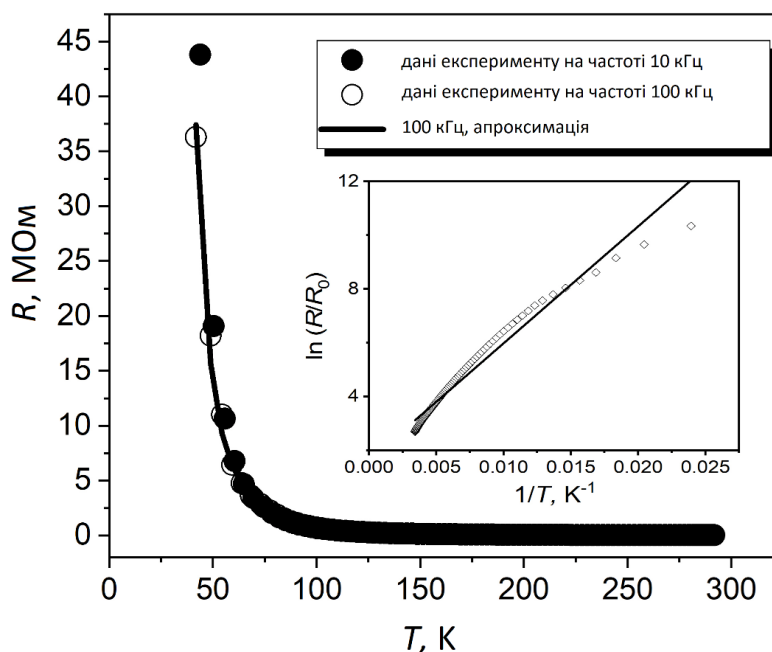


Рис. 4.17. Криві залежності опору від температури для тонких шарів чистого PEDOT:PSS, виміряні на частоті 10 кГц і 100 кГц. Вставка демонструє спробу апроксимації даних для 100 кГц залежністю Арреніуса

Результати розрахунків вказують на те, що коли $n=3$, що відповідає тривимірному випадку, модель стрибкової провідності виражає нереально великі значення T_0 . Натомість відмінна узгодженість між експериментальними даними та моделлю досягається з $n=2$ (суцільна лінія), що вказує на кілька можливих механізмів, таких як стрибкова провідність між найближчими сусідами, тунельний транспорт або електрон-електронна кулонівська взаємодія. Остання характерна для низьких температур. Для $n=2$ модель дає значення $T_0 = 4483$ К, що близько до значення 4210 К, яке отримано для 30 нм тонких плівок PEDOT:PSS. З рис. 4.18 очевидно, що провідність не слідує простій залежності термічної активації Арреніуса, тому, швидше за все, існує комбінація кількох внесків, що визначає залежність R від T при низьких температурах.

З рис. 4.18 (правий графік) видно, що додавання багатостінкових вуглецевих нанотрубок майже не змінює опір (або провідність) шарів PEDOT:PSS в діапазоні від 10 до 300 К при вимірювання на частоті 10 кГц.

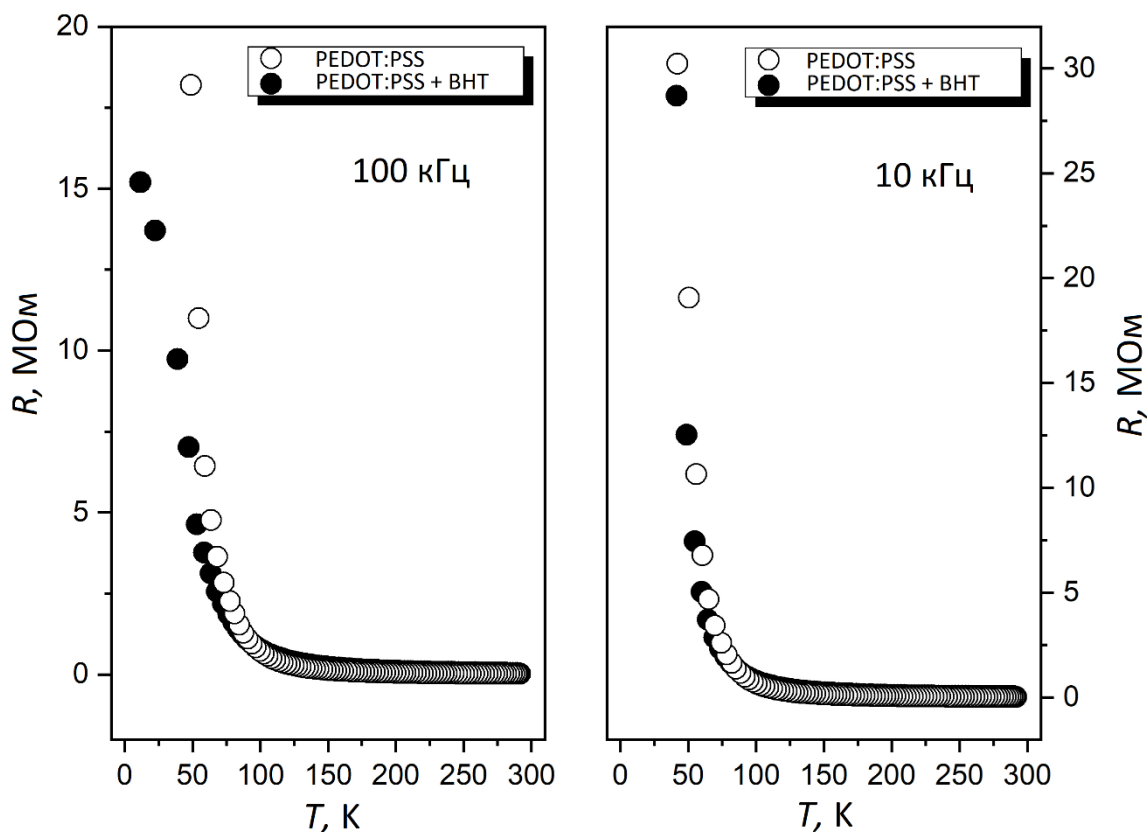


Рис. 4.18. Залежність опору від температури для шарів чистого PEDOT:PSS і PEDOT:PSS, зміцненого багатостінковими вуглецевими нанотрубками

Значніший ефект спостерігався при вимірюванні на частоті 100 кГц. У цьому випадку залежність опору від температури для зразка PEDOT:PSS, армованого багат шаровими вуглецевими нанотрубками, суттєво відхиляється від описаної рівнянням (4.1). Помітна нелінійність спостерігається в нижній частині температурного діапазону вимірювання. Хоча все ще потрібно шукати відповідний механізм, щоб пояснити таку нелінійну поведінку, проте загальне зниження опору можна пояснити покращеною когерентністю транспортування заряду. У випадку композиту PEDOT:PSS та багат шарових вуглецевих нанотрубок очікується насичення, відповідне певному максимальному значенню опору, оскільки при низьких температурах досягається межа рухливості.

Іншою цікавою особливістю є температурний гістерезис, що спостерігається для легованих вуглецевими нанотрубками шарів PEDOT:PSS у циклах вимірювання охолодження-нагрівання. Вимірювання в циклах охолодження та нагрівання проводилися на частоті 50 кГц, де нелінійна поведінка не виражена, а отже не сприяє виникненню такого ефекту (рис. 4.19).

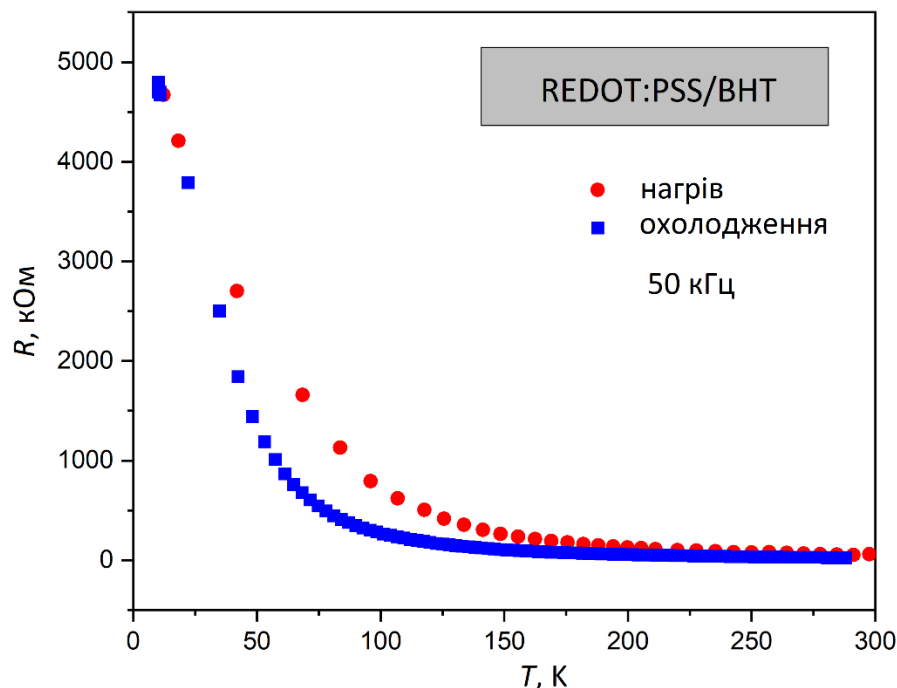


Рис. 4.19. Температурні залежності опору шару PEDOT:PSS/ багат шарові вуглецеві нанотрубки, виміряного при 50 кГц в режимах охолодження та нагріву

Гістерезис, ширина якого становить близько 100 К, може виникати через повільний характер процесів розширення/скорочення об'єму в структурі PEDOT:PSS, модифікованої нанотрубками з високим співвідношенням сторін.

Таким чином, бічний опір композитних шарів PEDOT:PSS і PEDOT:PSS/багатошарові вуглецеві нанотрубки збільшується нелінійно при охолодженні від кімнатної температури до 10 К. Відносно невелика зміна опору спостерігається при охолодженні від кімнатної температури до 100 К, але виникає швидке збільшення опору при зниженні температури до 10 К. Шари, що містять багатошарові нанотрубки, зазвичай виявляють нижчий опір порівняно з чистими зразками PEDOT:PSS, при цьому ефект більш виражений на вищих частотах. Загалом отримані експериментальні результати та їх моделювання свідчать про можливість одночасної реалізації декількох механізмів провідності за низьких температурах.

Спостережувана температурна поведінка опору PEDOT:PSS узгоджується з одновимірною моделлю стрибкової провідності, що говорить на користь можливого часткового внеску тунельної провідності, а також механізму термічної активації та, можливо, кулонівської електрон-електронної взаємодії.

Ефект додавання нанотрубок до полімерної матриці також призводить до гістерезису опору, виміряного в циклах нагрівання–охолодження, який, ймовірно, стимулюється різницею в коефіцієнтах теплового розширення матриці та наповнювача, а також повільними процесами, що визначаються ці коефіцієнти.

4.5. Аналіз імпедансу композитів PEDOT:PSS/CNT нижче порогу перколяції

Проаналізовано електричний відгук полімерних шарів PEDOT:PSS з вбудованими одностінними вуглецевими нанотрубками в кількостях, які гіпотетично повинні бути достатніми для перколяції. На практиці, через недостатньо однорідний розподіл ВНТ та потенційно інших ефектів взаємодії полімер-ВНТ, досліджувані зразки демонструють доперколяційний тип електричної реакції змінного струму. На основі зібраних даних імпедансу

запропоновано та обговорено моделі еквівалентних схем, що описують процеси провідності в цих матеріалах. Такий аналіз проводиться для зразків нанокompозитів з різною концентрацією вбудованих нанотрубок.

Спектроскопія електричного імпедансу була використана як інструмент для вивчення того, як нанокompозит PEDOT:PSS/CNTs поводить себе під впливом електричного збудження змінним струмом у режимі «нижче перколяції». Спектри імпедансу на ділянці від 100 Гц до 1 МГц отримували з допомогою аналізатора Keysight E4990A, здатного вимірювати абсолютне значення імпедансу зразка в діапазоні від 10^{-1} до 10^9 Ом з похибкою менше 1%.

Електричний аналіз, який включав підгонку зібраних даних імпедансу на основі еквівалентної схеми та оцінку відповідних параметрів, проводився за допомогою EIS Spectrum Analyzer, яка є окремою програмою для аналізу та моделювання спектрів імпедансу.

Морфологічний аналіз за допомогою скануючої електронної мікроскопії вказує на утворення ізольованих пучків всередині полімерної матриці. На рис. 4.20 показані окремі просторово розділені агрегати, що підтверджує низьку ймовірність зв'язку між сусідніми пучками. З'єднання можуть бути реалізовані або через прямий контакт між окремими трубками, або через тунелювання, коли нанотрубки знаходяться на відстані тунелювання.

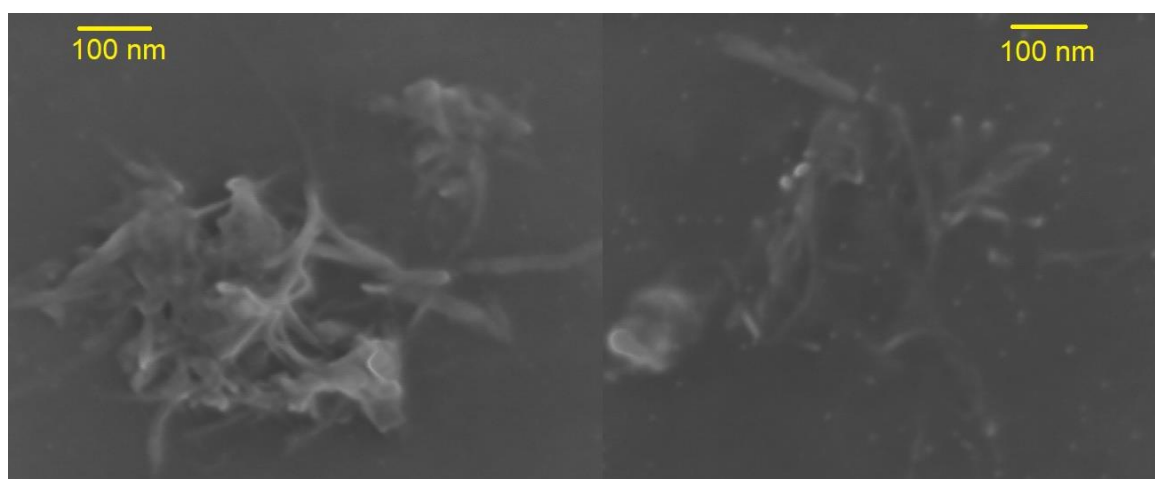


Рис. 4.20. SEM зображення окремих пучків ВНТ всередині шару PEDOT/PSS

SEM-зображення при різних збільшеннях дозволяють ідентифікувати контури окремих нанотрубок з довжиною та діаметром, які знаходяться в межах діапазону,

зазначеного постачальником. З'єднані між собою нанотрубки, очевидно, утворюють будівельні блоки провідної мережі; однак відсутність однорідного розподілу не дозволяє повністю встановити чіткий провідний шлях.

Такий же висновок впливає з електричних вимірювань, проведених при кімнатній температурі, оскільки отримані значення дійсного та уявного імпедансу на частотах до 1 МГц є репрезентативними для неперколяційної системи. Спектр імпедансу зразка LC показаний на рис. 4.21 разом із запропонованою моделлю еквівалентної схеми.

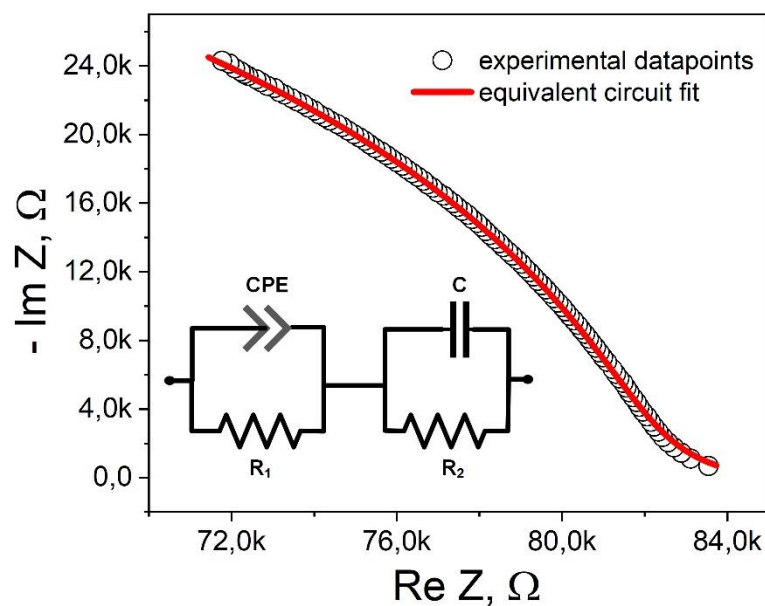


Рис. 4.21. Спектр електричного імпедансу LC наноконполиту, результат моделювання та відповідна еквівалентна схема

Запропонована модель припускає наявність двох відмінних особливостей, які можна віднести до полімерної провідності та межі полімер/нанотрубка. Перша особливість відображена в моделі підсхемою R1-CPE, де CPE позначає елемент постійної фази або недосконалий конденсатор, що відповідає ємності $(1,86 \pm 0,01) \times 10^{-7}$ Ф (похибка 0,7%) з ефективним значенням $n=0,34$ і R1 – опір рівний 14760 ± 44 Ом (похибка 0,3%). Другий характеризується паралельною підсхемою R2-C, де C оцінюється як $(8,34 \pm 0,02) \times 10^{-13}$ Ф (похибка 0,2%) і R2 = 70075 ± 21 Ом (похибка 0,05%). Порядок величини значення ємності вказує на те, що процеси провідності, ймовірно, пов'язані з масивом полімеру.

Збільшення концентрації нанонаповнювача не змінює кардинально особливості спектрів імпедансу, в основному впливаючи на рівень електропровідності та незначно змінюючи його частотну залежність. На рис. 4.22 наведено спектр електричного імпедансу зразка нанокompозиту НС.

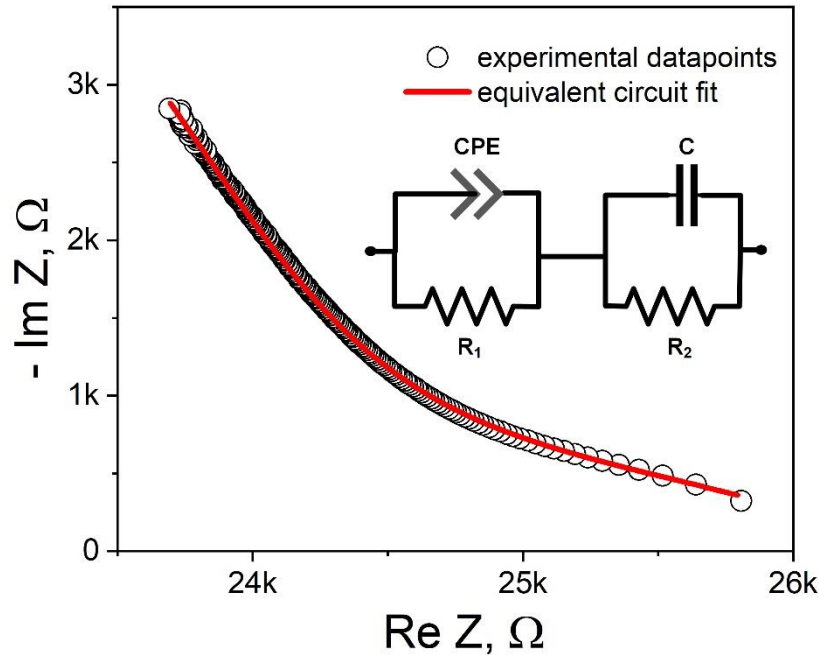


Рис. 4.22. Спектри електричного імпедансу нанокompозиту НС, результат моделювання та відповідна еквівалентна схема

Як видно зі значень на дійсній осі графіка на рис. 4.22, активний опір падає більш ніж у три рази відносно активного опору на рис. 4.21. Спектр можна підібрати з високою точністю використовуючи той самий підхід та еквівалентну схему, що й у випадку зразка LC нанокompозиту. Процедура підгонки дає наступні значення відповідних параметрів: ємність CPE – $(1,26 \pm 0,01) \times 10^{-6}$ Ф, $n=0,35$, $R_1=4354 \pm 10$ Ом, $C=(7,47 \pm 0,02) \times 10^{-13}$ Ф, і $R_2=22144 \pm 2$ Ом.

Розраховані підгонкові криві (червоні лінії на рис. 4.21 та рис. 4.22) і невеликі абсолютні похибки показують, що однакові моделі з дещо різними значеннями параметрів добре описують електричні реакції як зразків LC, так і НС. Модель вказує на те, що шлях провідності, пов'язаний з інтерфейсом полімер-ВНТ, має нижчий опір, ніж об'ємний полімер. Зміна параметрів для моделей LC і НС є розумною – опір зменшується для більшої концентрації нанотрубок із зростанням

середньої кількості меж CNT-полімер. Ємність інтерфейсу зменшується зі збільшенням концентрації нанопоповнювача (і загальної провідності), тоді як зміна об'ємної ємності дуже мала [125].

4.6. Вплив радіаційного випромінювання на електричні властивості нанокомпозитів

Відомо, що можливість макроагрегації/ущільнення нанотрубок у механічно стійких структурах з певною геометрією відкриває шлях до створення екрануючих та зондувальних матеріалів з широким застосуванням [126]. Прикладами таких нанокомпозитних структур є епоксидні смоли, армовані різними наноструктурами, які інтенсивно вивчалися впродовж останнього десятиліття, або нанотрубки, включені у провідні полімери зі спряженим ланцюжком. Особливі електричні властивості полімерів та споріднених нанокомпозитів робить їх придатними для застосування при виявленні хімічних чи біологічних агентів і, зокрема, для чутливих елементів іонізуючого випромінювання. Технологія проектування радіаційного нанокомпозитного давача відносно проста і недорога. Для того, щоб елементи давачів були ефективними, слід детально дослідити вплив дози опромінення на провідність нанокомпозитів для визначення оптимальних параметрів елементів, зокрема, концентрації нанопоповнювача тощо.

Розглянемо вплив іонізуючого випромінювання на електричний відгук гібридних PEDOT: PSS/багатостінкових нанокомпозитних структур.

Структури PEDOT:PS/CNTs для експериментів з радіаційним опроміненням одержували шляхом змішування 1,5% водної суспензії полімеру PEDOT:PSS з багатостінковими нанотрубками (CNT) (обидва компоненти фірми Sigma-Aldrich Co, США).

Вимірювання питомого електричного опору при кімнатній температурі проводилися за методикою, описаною в розділі 2 на ділянці 25 Гц - 1 МГц. Величина тестового сигналу становила 25 мВ.

При дослідженні впливу іонізуючого бета-і гамма-випромінювання на наносистеми PEDOT:PSS-CNT використовувався ізотоп ^{226}Ra [127] з активністю

0,1 мКі. Розпад ^{226}Ra з імовірністю 3.28 % приводить до випромінювання γ -променів із середньою енергією ~ 0.19 МеВ. Одержане β -випромінювання має середню енергію ~ 0.17 МеВ. Геометрія експерименту опромінення зображена на рис. 4.23. Зразок розташовували на відстані 0,6 м від джерела випромінювання, тому не було необхідності враховувати α -частинки, які зазвичай поглинаються вже після проходження декількох сантиметрів у повітрі. Дозування радіації оцінювали з урахуванням часу експозиції [127].

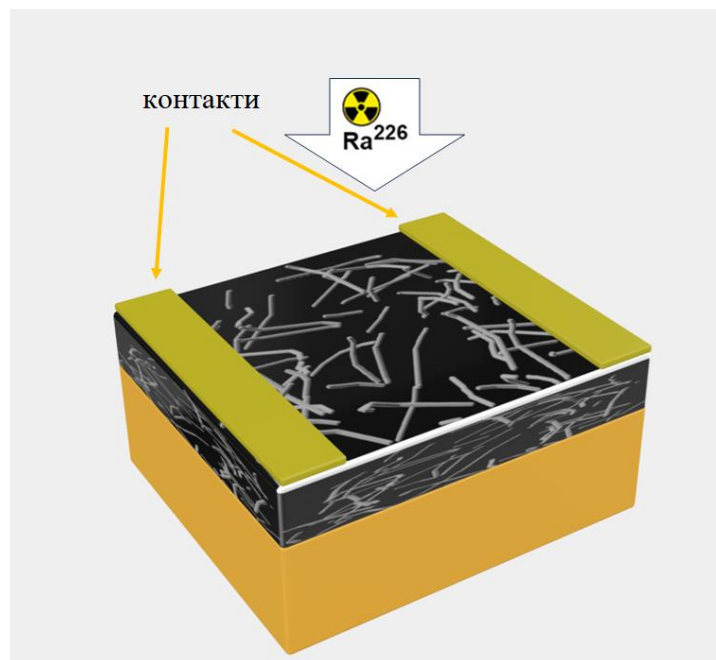


Рис. 4.23. Схема експерименту з опромінення гібридних нанокомпозитних зразків γ -квантами від джерела ^{226}Ra

Опір еталонного зразка PEDOT:PSS (без додавання нанотрубок) для різних доз поглиненого випромінювання як функція частоти показано на рис. 4.24.

Неопромінений зразок має опір вище 28 кОм на ділянці частот від постійного струму до 100 кГц. Цей опір падає до 25 кОм при збільшенні частоти до 1 МГц. Після 30-хвилинного опромінення опір у низькочастотному діапазоні збільшується приблизно на 2 кОм, а ефект після 30 додаткових хвилин опромінення подвоюється. Беручи до уваги, що нижче 100 кГц провідність PEDOT:PSS майже незалежна від частоти, можна змодельовати вимірювальну систему як простий активний опір R_{poly} .

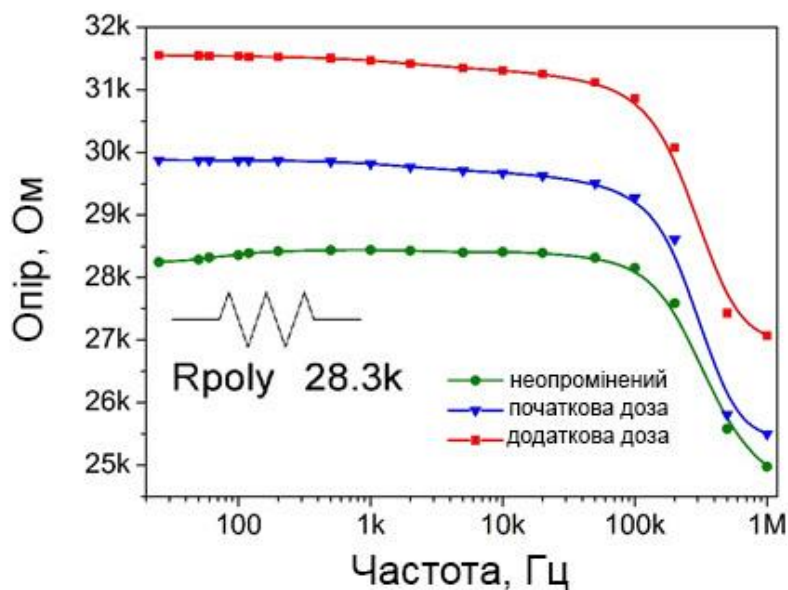


Рис. 4.24. Опір чистого PEDOT:PSS як функція від частоти для різних доз поглинутої радіації

На рис. 4.25 відображені показані залежності опору від частоти композитів PEDOT:PSS з нанотрубками. Найпомітніший ефект полягає у тому, що значення низькочастотного опору падає до 4,7 кОм для неопроміненого зразка.

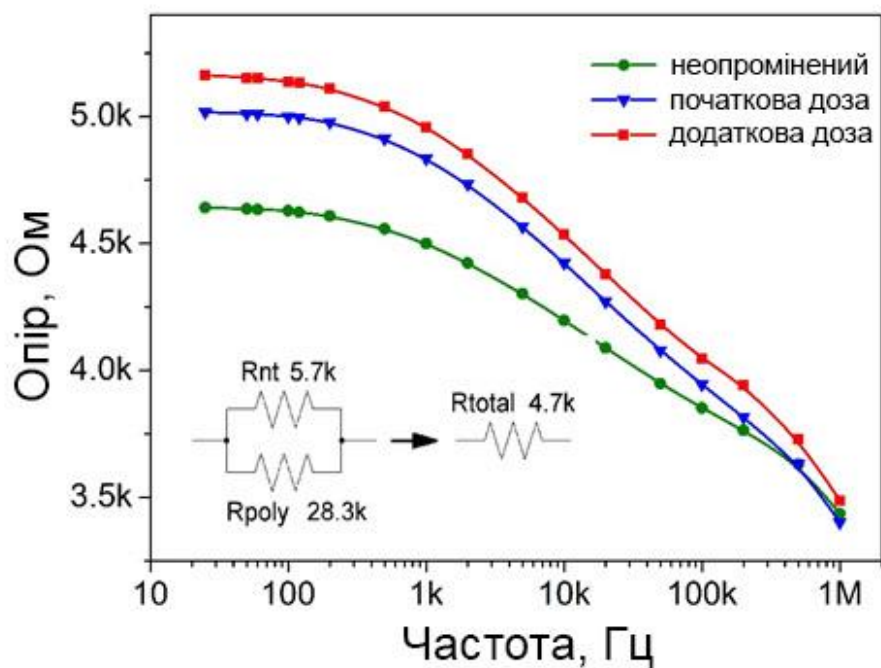


Рис. 4.25. Залежність опору композиту PEDOT:PSS з додаванням ВНТ як функція від частоти для різних доз поглинутої радіації

Електропровідні властивості полімерів є дещо схожими до неорганічних напівпровідників, то ж зниження опору, ймовірно, зумовлені металевими властивостями вуглецевих нанотрубок. Якщо припустити, що нанотрубки створюють паралельний провідний шлях разом з полімерною структурою, то загальний низькочастотний опір композиту PEDOT:PSS/CNT можна змоделювати як суму опору R_{poly} , пов'язаного з полімерною матрицею, та опору R_{nt} , який виникає від нанотрубок. Знаючи цей загальний низькочастотний опір з експерименту (4,7 кОм) та виконуючи обчислення для двох паралельних резисторів, одержимо значення 5,7 кОм для R_{nt} .

На основі даних з рис. 4.26 можна зробити висновок, що зі збільшенням кількості нанотрубок у полімері спостерігається зниження опору отриманих нанокompозитів.

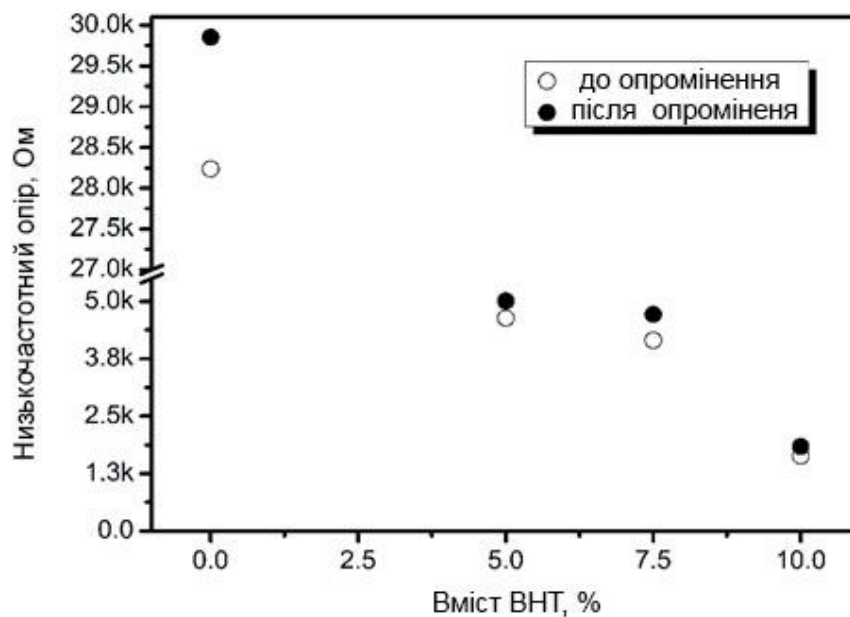


Рис. 4.26. Залежність низькочастотного опору від вмісту нанотрубок до і після поглинання гама-квантів

Для підтвердження експериментальних результатів було виконане чисельне моделювання. Полімерну матрицю, що містить нанотрубки, було представлено у вигляді тривимірного паралелепіпеда з електродами, розташованими на протилежних сторонах структури. Випадковим чином

розміщені провідні нанотрубки у формі циліндрів заповнювали простір всередині матриці. Провідний шлях алгоритму пошуку базувався на теорії графів. Розрахунки виконувалися з використанням обчислювальних ресурсів, запропонованих у [128]. Результати розрахунків дозволяють візуалізувати об'ємний розподіл нанотрубок та виділити провідні шляхи (рис. 4.27). Мінімальна об'ємна частка нанотрубок, необхідна для того, щоб композит став електропровідним, відома як поріг перколяції, складає приблизно 1%, що менше за експериментально встановлений поріг. Ця різниця може бути пояснена кількома факторами, включаючи наближеність моделі. (наприклад, обмежена кількість елементів у системі порівняно з кількістю нанотрубок у макророзмірних експериментальних зразках) або умови диспергування нанотрубок під час одержання зразків.

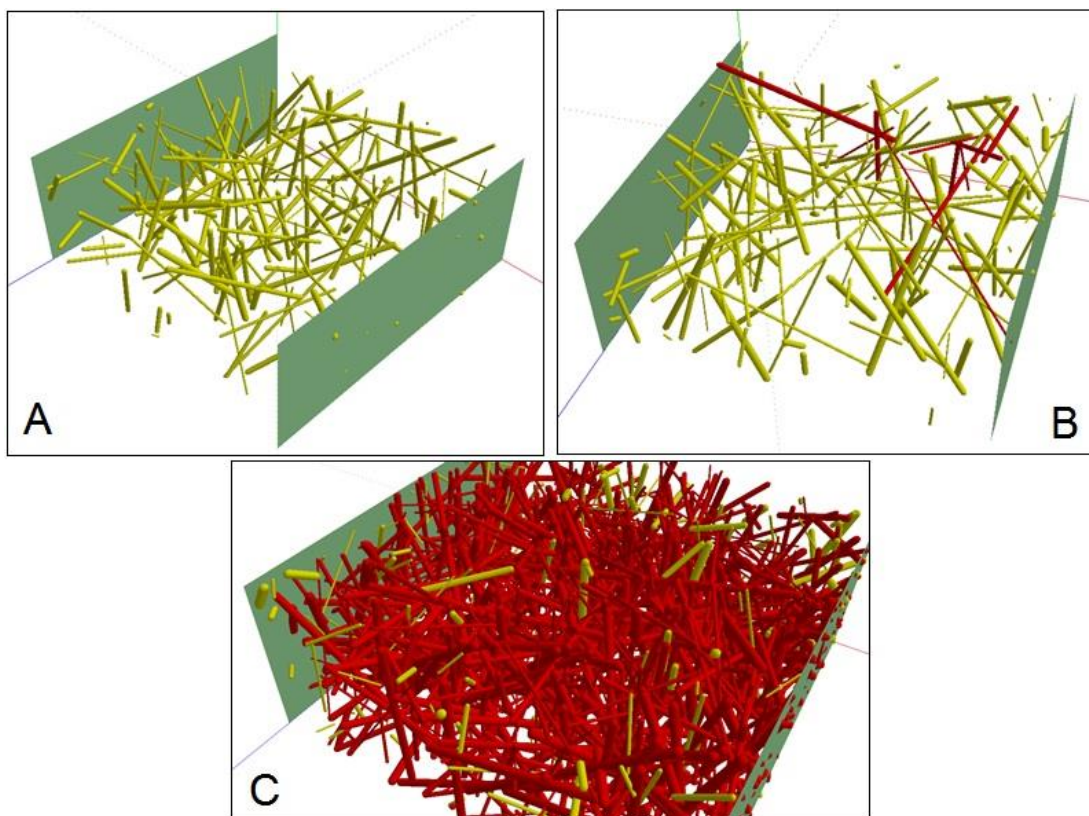


Рис. 4.27. Комп'ютерне моделювання розподілу нанотрубок у полімері. А – відсутність провідного шляху; В – один провідний шлях; С – декілька провідних шляхів

З рис. 4.25 та рис. 4.26 видно, що одночасний вплив β - та γ -випромінювання від джерела ^{226}Ra збільшує опір композиту PEDOT:PSS – BHT. Такі трансформації зумовлені одночасними змінами в R_{nt} та R_{poly} . Припустимо, що лише R_{poly} зазнає впливу випромінювання. Після поглинання початкової дози радіації, загальний опір композиту R_{nt} залишається сталим на рівні 5,7 кОм, як вказано раніше. Цей опір знаходиться паралельно до R_{poly} , який складає 30 кОм, згідно з синьою кривою на рис. 4.25. Як результат, загальний опір становить 4,8 кОм, що менше за експериментально зафіксоване значення в 5 кОм, як видно на рис. 4.25 (синя крива). Отже, дане припущення є некоректним, і необхідно розглядати радіаційно-індуковані зміни одночасно в R_{nt} та R_{poly} .

Однією з можливих причин збільшення опору R_{poly} може бути радіаційно стимульоване руйнування полімерних ланцюгів і паралельні процеси з'єднання у полімері. Розрив полімерних ланцюгів внаслідок іонізуючого випромінювання сприяє перенесенню заряду через π -електронні системи, що може призводити до зниження електропровідності гібридної системи. З іншого боку, утворення незавершених зв'язків з некомпенсованими валентними електронами може сприяти "зшиванню" полімеру. Ці зміни є незворотніми, і ступінь їх впливу залежить від дози опромінення і структури полімеру.

Для вивчення процесів у системі нанокompозит-полімер, досліджено температурну залежність провідності змінного струму нанокompозитів PEDOT:PSS/BHT. Результати вимірювань у діапазоні температур 80...330 К зображено на рис. 4.28.

Як правило, провідність змінного струму має тенденцію до збільшення при нагріванні. Для нижчих температур це збільшення, в основному, є лінійним. Складнішою є поведінка на ділянці 230–300 К. Спостережувані особливості можуть бути пов'язані з рівнями захоплення нерівноважних носіїв заряду, які існують на межі розділу полімеру та нанотрубок. Рівні захоплення впливають на перенесення заряду в системі π -електронних з'єднань, що, в свою чергу, відповідає за електричні властивості електропровідних полімерів. Таким чином, у досліджуваних гібридних композитах PEDOT:PSS/BHT носії, що інжектуються

з електродів, а також термічно стимульовані, можуть сприяти процесам електропровідності.

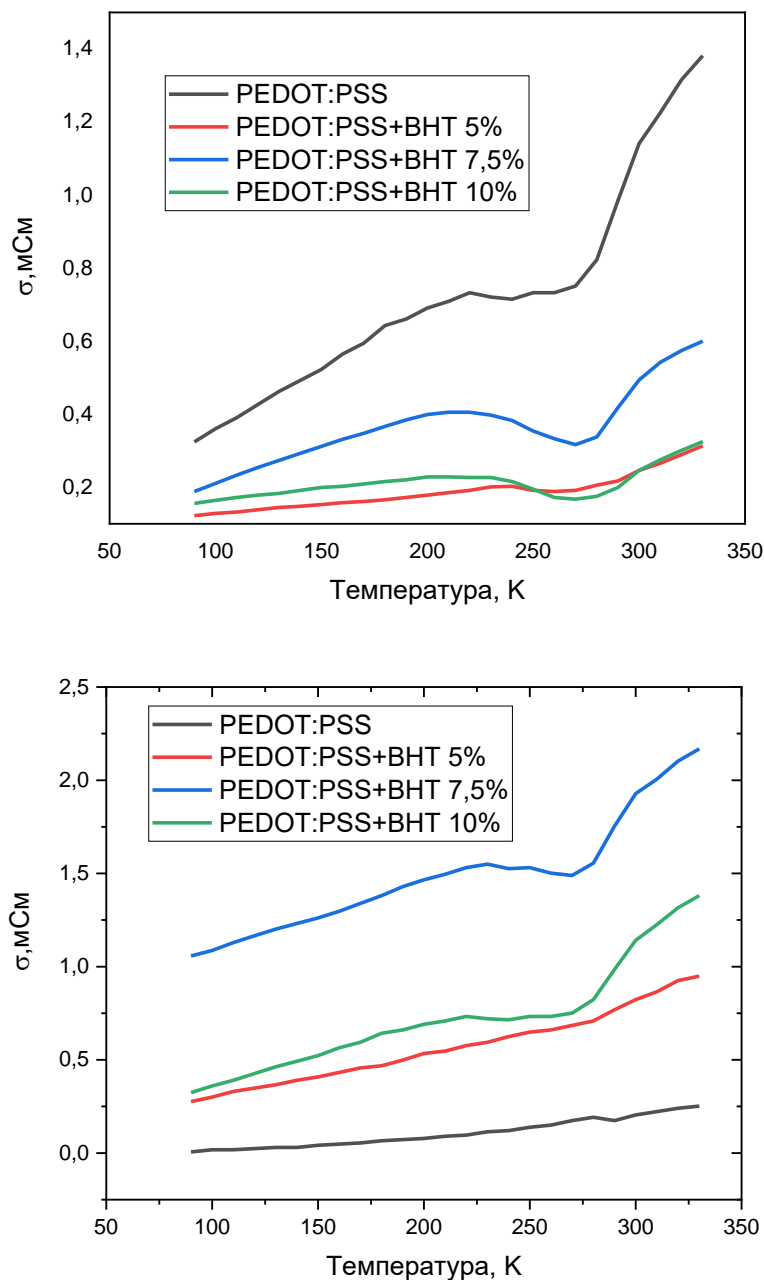


Рис. 4.28. Температурна залежність електричної провідності композитів PEDOT:PSS/BHT на фіксованій частоті 1МГц

Радіаційні дефекти, які створюються в композитах PEDOT: PSS/BHT після поглинання дози випромінювання, призводять до створення рівнів захоплення. Температурні залежності, зображені на рис. 4.28, підтверджують внесок носіїв, термічно відірваних від цих рівнів, в межах температури 230–260 К.

Таким чином, синтезовано нанокompозити, які містять полі (3,4-етилендіокситіофен)-полі (стиролсульфонат) та багатостінкові вуглецеві нанотрубки. Показано, що електричні властивості цих композитів демонструють високу чутливість до дозування β - і γ -випромінювання. Додавання провідних нанотрубок дозволяє знизити опір при збереженні і навіть покращенні властивостей радіаційної чутливості. Радіаційно-індуковані зміни відбуваються як у вихідній полімерній матриці, так і в нанотрубках [127].

4.7. Дослідження термічних властивостей, які визначають вогнестійкість нанокompозитів

Чисті зразки полімеру слугують базовим рівнем для порівняння зі зразками, які мають домішки нанонаповнювача. Вимірювання теплопровідності чистого полімеру дозволяє визначити, наскільки ефективним є додавання нанотрубок у покращенні термічних властивостей. Чистий полімер зазвичай має нижчу теплопровідність, що обмежує його використання у високотемпературних умовах або там, де потрібне ефективне розсіювання тепла. Для порівняння із чистим полімером у експерименті було задіяно різні типи зразків (рис. 4.29).

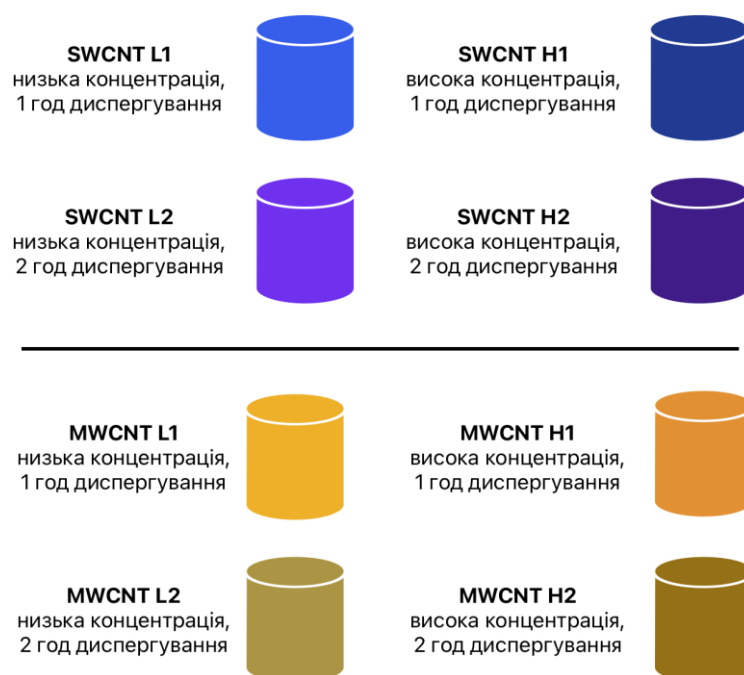


Рис. 4.29. Систематизація типів вимірюваних зразків з вказанням ідентифікаційної мнемоніки

Зразки з низкою концентрацією визначені як такі, що містять 0,5 % нанотрубок в полімері, а зразки з високою концентрацією – 2.5% нанотрубок.

Перш за все, вивчалися особливості зразків різними типами та різними концентраціями нанонаповнювача. Додатково, аналізувались також відмінності для зразків з різними часами диспергування, тобто тривалості періоду, протягом якого карбонові нанотрубки змішуються з полімерною основою для утворення нанокompозиту. Цей процес зазвичай проводиться з використанням механічних методів, таких як ультразвукове змішування, механічне перемішування або інші техніки, що забезпечують рівномірний розподіл нанотрубок у матриці.

Завдяки своїй високій теплопровідності, зразки полімерів з додаванням одностінкових вуглецевих нанотрубок можуть ефективніше розсіювати тепло, запобігаючи локальному перегріву і таким чином покращуючи вогнетривкість полімерів у цілому. Проте, оскільки нанотрубки можуть утворювати захисний вуглецевий шар при високих температурах, який перешкоджає потенційному поширенню полум'я, то багатостінкові нанотрубки можуть мати позитивний ефект у тому сенсі, що вони формують більш товстий і стійкий вуглецевий шар при високих температурах, що забезпечує додатковий захист від полум'я і підвищує вогнетривкість полімеру.

4.7.1. Ефективність при різних ступенях дисперсії

Якісна дисперсія SWCNT в полімерній матриці може забезпечити рівномірний розподіл тепла і покращення вогнетривких властивостей. Достатня дисперсія MWCNT також покращує теплові і механічні властивості полімеру, але ефективність може бути дещо нижчою у порівнянні з SWCNT. Для глибшого аналізу впливу дисперсії на термічні властивості полімерів з домішками нанотрубок різних типів, було проведено порівняльні виміри зразків SWCNT L1, SWCNT L2, MWCNT L1, MWCNT L2.

На рис. 4.30 представлені зображення, отримані за допомогою інфрачервоної термічної камери, які демонструють процес нагрівання зразка полімерного нанокompозиту з вуглецевими нанотрубками. Ці зображення

вказують на наявність градієнта температури під час експерименту, коли нагрів відбувається знизу і є типовим для усієї серії експериментів, що описуються у цьому розділі.

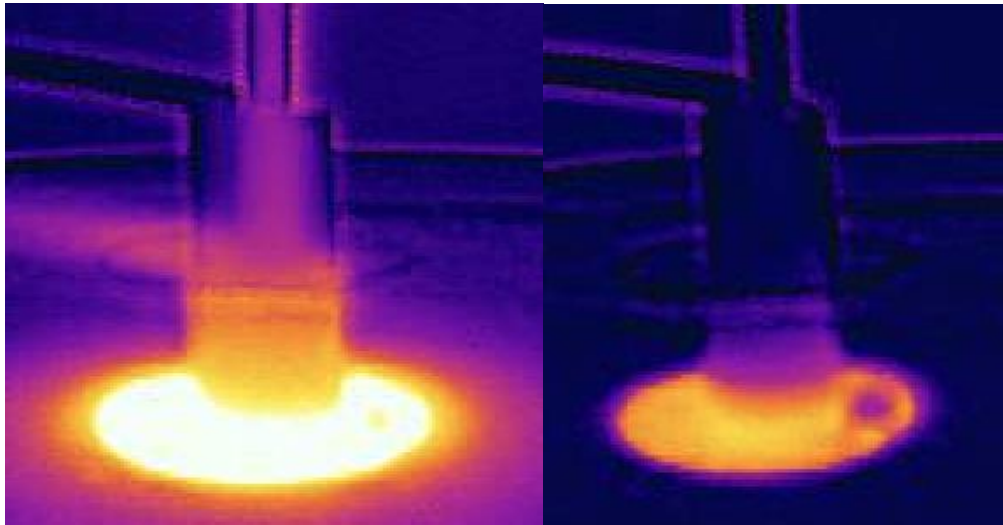


Рис. 4.30. Інфрачервона мапа розподілу тепла у циліндричному зразку епоксидного нанокompозиту. Праворуч - рання стадія нагріву, ліворуч - середня стадія нагріву

З рис. 4.30 видно, що нижня частина зразка у момент фотографування значно гарячіша, що підтверджується яскравим жовто-білим кольором, який відповідає вищій температурі. В міру віддалення від джерела нагріву температура знижується, що проявляється у зміні кольору до фіолетового.

Нагрівання знизу формує тепловий градієнт вздовж вертикальної осі зразка. Такий підхід дозволяє оцінити теплопровідність матеріалу і визначити, як ефективно тепло розподіляється по всьому його об'єму. Вищі температури в нижній частині свідчать про те, що тепло активно поглинається і поширюється від джерела нагріву вгору вздовж зразка.

У правій частині рис. 4.30. зафіксовано стан нагрівання зразка полімерного нанокompозиту на більш ранній стадії. На відміну від зображення ліворуч, градієнт температури менш виражений. Менша різниця температур між нижньою та верхньою частинами зразка демонструє, що матеріал ще не досягнув рівноважного стану теплопередачі. На цьому етапі можна спостерігати більш

концентровану теплову зону біля джерела нагріву, що є типовим для початкових етапів нагрівання перед тим, як тепло рівномірно розподілиться вздовж зразка.

На рис. 4.31 представлено температурний профіль зразка нанокompозиту з низькою концентрацією одностінкових карбонових нанотрубок та часом диспергування 1 годину (SWCNT L1) під час процесів нагрівання та охолодження.

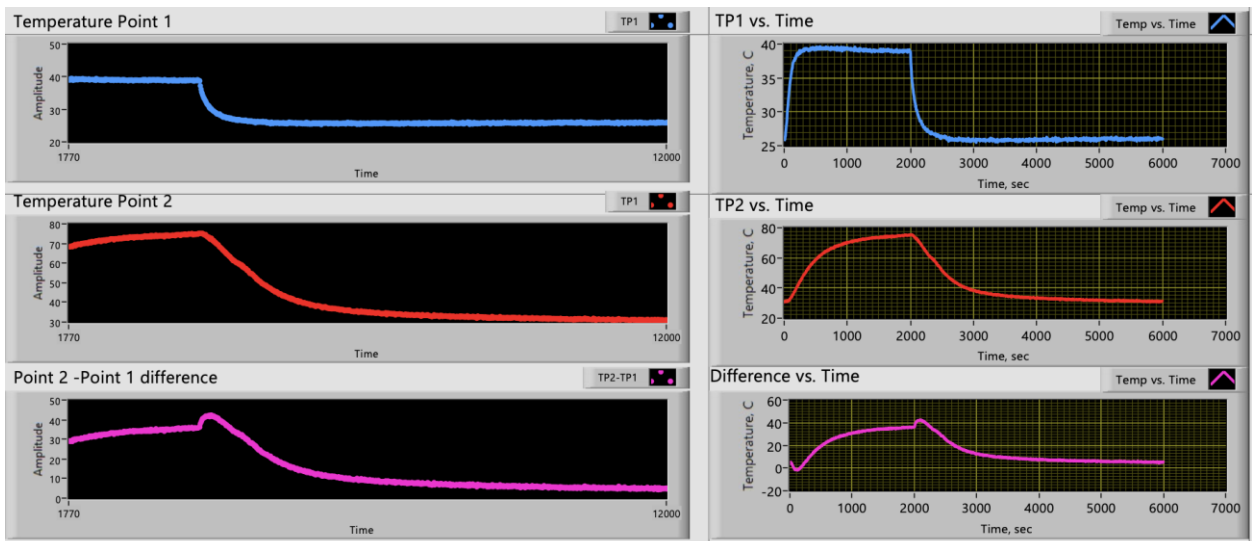


Рис. 4.31. Температурний профіль зразка нанокompозиту з низькою концентрацією одностінкових карбонових нанотрубок та часом диспергування 1 год (SWCNT L1) під час нагрівання та охолодження

Температура у нижній частині зразка підвищується до приблизно 75°C за перші 2000 секунд при увімкненому нагрівачі. Після припинення нагрівання ця температура поступово знижується до кімнатного рівня. Температура у верхній частині зразка досягає максимуму приблизно 40°C за час нагрівання, та повертається до кімнатного рівня з більш вираженим експоненціальним спадом. Різниця температур досягає максимуму близько 60°C за 2000 секунд, після чого поступово знижується до близько 10°C . Висока температура в нижній частині зразка вказує на ефективну передачу тепла від нагрівача до полімерної матриці з нанотрубками, тоді як стабільна температура в верхній частині свідчить про добру ізоляцію і стабільність матеріалу.

Результати експерименту для зразків, синтез яких проводили із більшим часом диспергування показано на рис. 4.32. Загалом, ці зразки демонструють покращену теплову стабільність та розподіл тепла у порівнянні із зразками серії L1 (див. мнемоніку на рис. 4.29), для яких час диспергування був вдвічі менший.

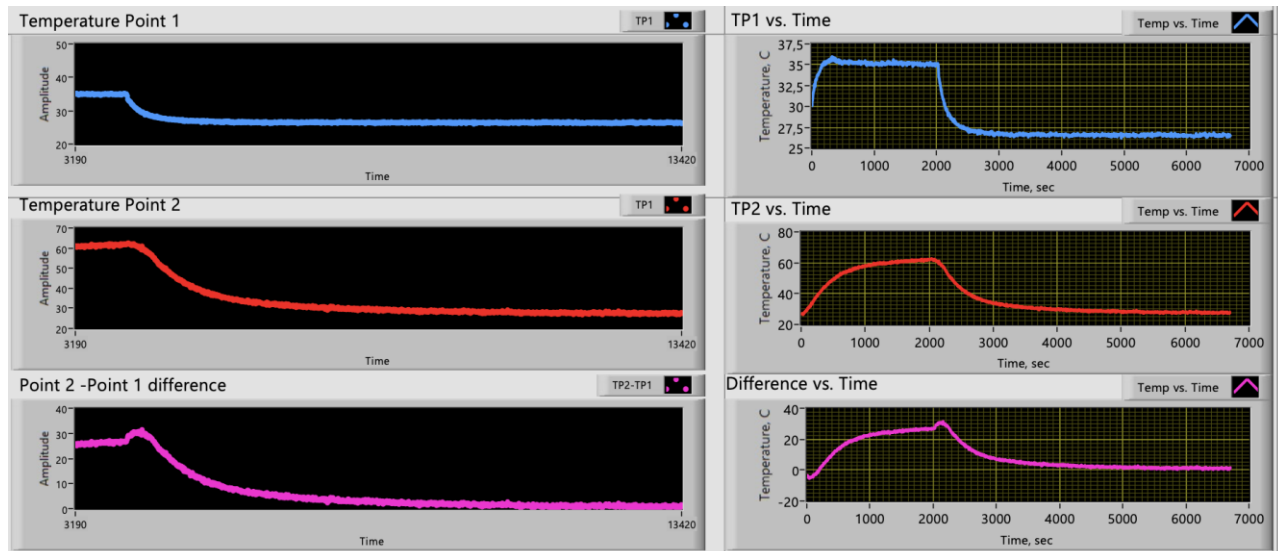


Рис. 4.32. Температурний профіль зразка нанокompозита з низькою концентрацією одностінкових карбонових нанотрубок та часом диспергування 2 год (SWCNT L2) під час нагрівання та охолодження

Це може бути пов'язано з кращим ступенем дисперсії одностінкових вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці і, відповідно, зміненими тепловими властивостями композиту. Більший час досягнення максимальних температур у поточному зразку може вказувати на більш стабільний тепловий профіль, що є бажаним для матеріалів, призначених для вогнетривких застосувань.

Для кращого розуміння цієї тенденції було проведено дослідження впливу часу диспергування при синтезі епоксидних нанокompозитів з домішками багатостінкових нанотрубок на їхні термічні властивості. Рис. 4.33 демонструє результати отримані для зразків, синтез яких проводився з часом диспергування 2 години.

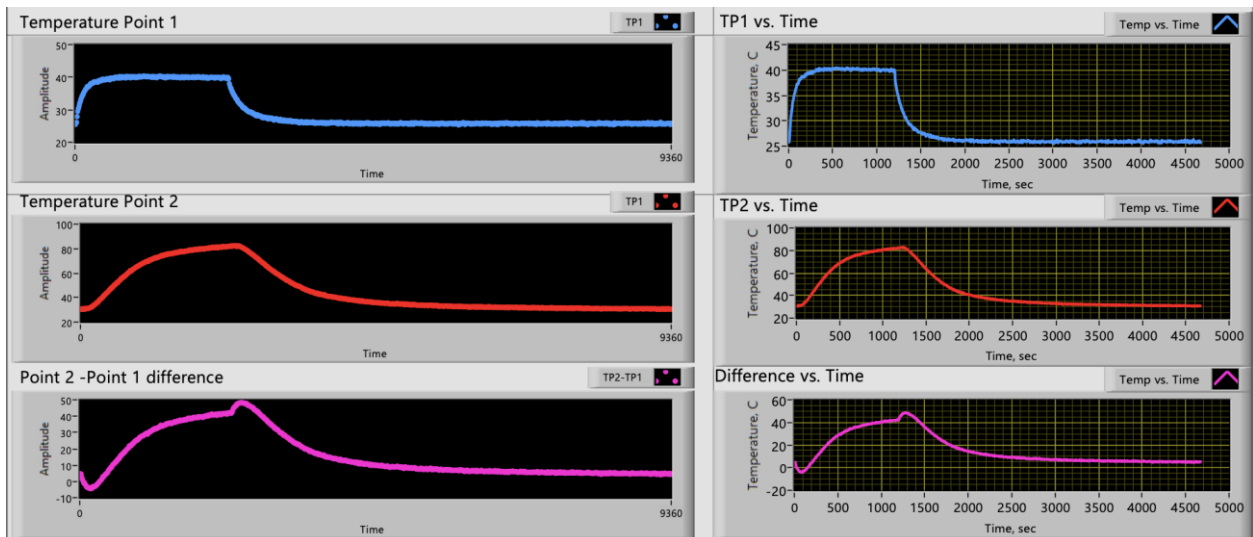


Рис. 4.33. Температурний профіль зразка нанокompозита з домішками багатостінкових карбонових нанотрубок та часом диспергування 1 год у режимах нагрівання та охолодження

Для зразків, в яких час диспергування становив одну годину, спостерігається температура в точці TP2 (основа зразка) спочатку швидко зростає, досягаючи піку близько 80°C , і поступово спадає до стабільного рівня. Температура в точці TP1 (верхня частина зразка) має іншу динаміку, зростаючи до піку близько 40°C , після чого повільно спадає і стабілізується. Різниця між температурними точками TP2 і TP1 досягає максимального значення близько 50°C і поступово нівелюється до нуля після закінчення охолодження і відновлення термічної рівноваги.

Аналіз температурної поведінки полімерного нанокompозиту з додаванням багатостінкових вуглецевих нанотрубок і часом диспергування 2 години (рис. 4.34) вказує на певні відмінності.

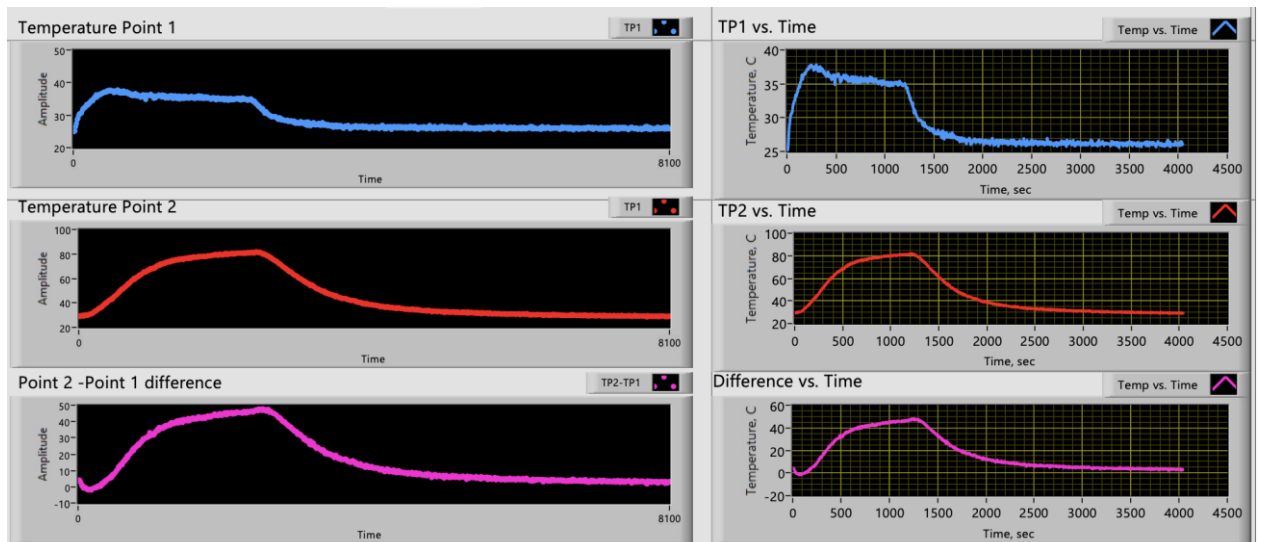


Рис. 4.34. Температурний профіль зразка нанокompозита з домішками багатостінкових карбонових нанотрубок та часом диспергування 2 год у режимах нагрівання та охолодження

При збільшенні часу диспергування до двох годин температурні графіки мають дещо іншу динаміку. Температура в точці TP1 досягає піку близько 38°C , після чого спадає і стабілізується на вихідному рівні. Температура в точці TP2 зростає до піку в околі 80°C , а при охолодженні поступово знижується до стабільного рівня. Різниця між температурними точками TP2 і TP1 має максимальне значення близько 55°C і поступово знижується до нуля.

Порівняльний аналіз цих результатів вказує на те, що збільшення часу диспергування нанотрубок позитивно впливає на тепловий профіль зразка, що підтверджується більш високими піковими значеннями температури в точках вимірювання і більш повільним спадом температури після досягнення піку. Це також узгоджується з результатами для одностінкових вуглецевих нанотрубок, де збільшення часу диспергування покращувало тепловий профіль зразка з точки зору вогнетривкості. У даному випадку, для багатостінкових вуглецевих нанотрубок, збільшення часу диспергування також сприяє кращому розподілу нанотрубок в полімерній матриці, що призводить до покращення теплопровідності та більш рівномірного розподілу температури.

Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення часу диспергування нанотрубок є важливим фактором для покращення термічних властивостей полімерних нанокомпозитів. Це особливо важливо для застосувань, де необхідні високі термічні характеристики та вогнетривкість матеріалу. Ці результати також підкреслюють важливість контролю за ступенем дисперсії та якістю матеріалу при розробці полімерних композитів з підвищеними вогнетривкими властивостями.

4.7.2. Співставлення термічних відкликів полімерів з додаванням одностінкових та багатостінкових нанотрубок

Аналізуючи результати експериментів з реєстрації термічного відклику епоксидного нанокомпозиту з додаванням одностінкових (SWCNT L1, H1) та багатостінкових (MWCNT L1, H1) вуглецевих нанотрубок та з однаковими іншими умовами синтезу, зокрема ідентичним часом диспергування наноаповнювача, можна виділити декілька важливих особливостей.

На рис. 4.35 представлено термічний відклик епоксидного нанокомпозиту з низькою концентрацією одностінкових нанотрубок (SWCNT L1).

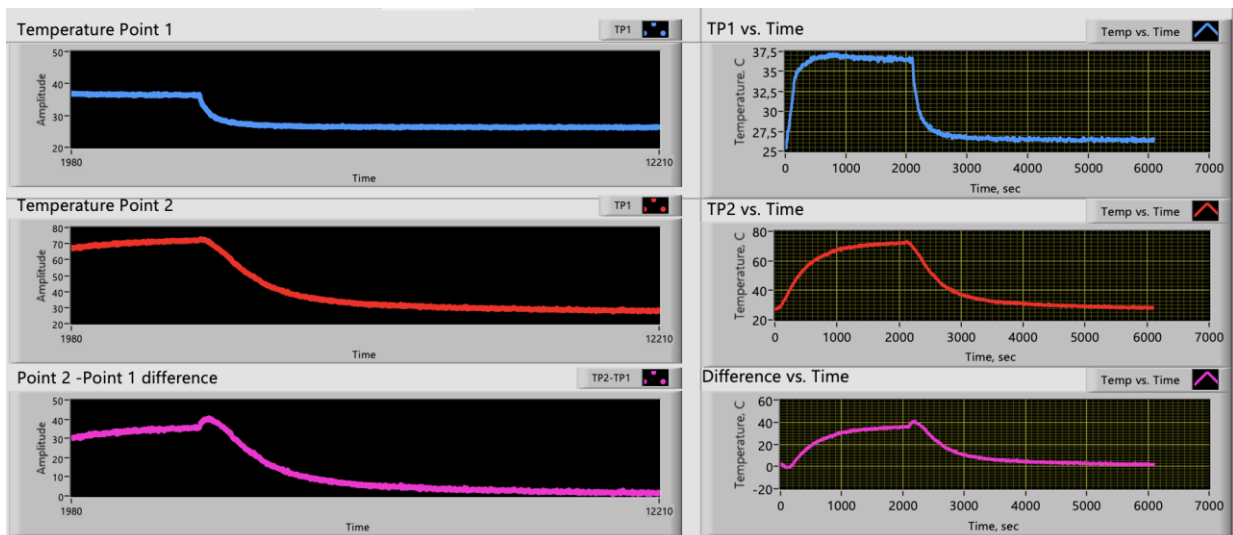


Рис. 4.35. Термічний відклик записаний для зразка нанокомпозита з домішками одностінкових вуглецевих нанотрубок (SWCNT L1)

Температура у верхній точці зразка (TP1) зростає до пікових значень близько 35 °C і поступово знижується до стабільного рівня. Температура в

нижній точці (TP2) досягає пікових значень близько 70°C , поступово знижуючись до базового рівня. Різниця температур між точками TP2 та TP1 досягає максимального значення близько 40°C і при охолодженні поступово зникає.

На рис. 4.36 представлено термічний відклик епоксидного нанокompозиту з багатостінковими нанотрубками (MWCNT). Температура у верхній точці (TP1) зростає до пікових значень близько 38°C і поступово знижується до стабільного рівня. Температура в нижній точці (TP2) досягає пікових значень близько 80°C і також поступово знижується до стабільного рівня. Різниця температур між точками TP2 та TP1 досягає максимального значення близько 50°C і поступово зникає з охолодженням до кімнатної температури.

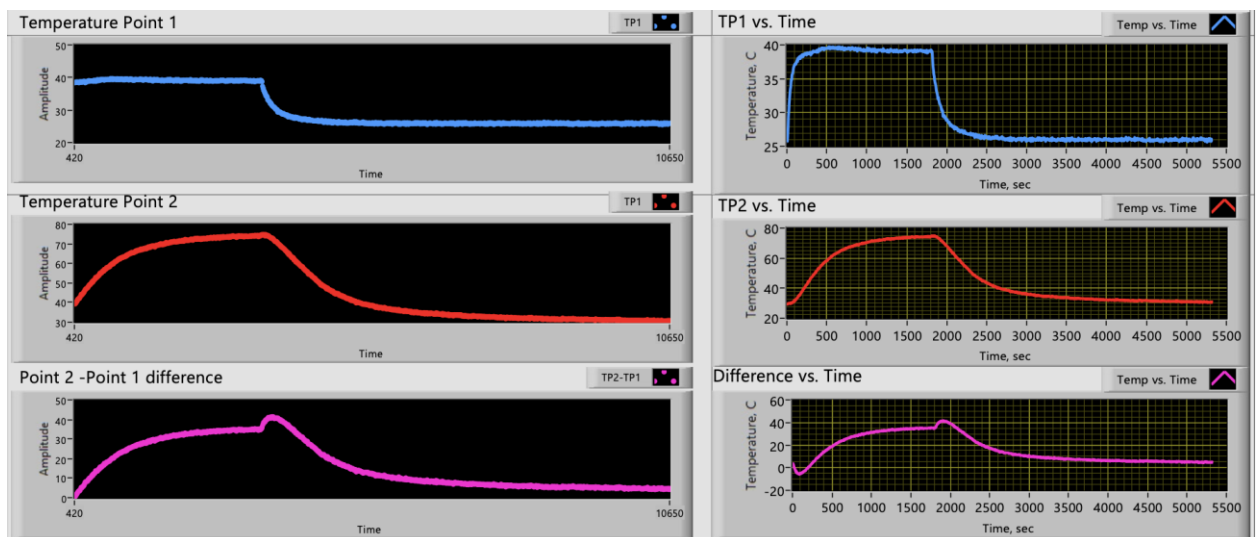


Рис. 4.36. Термічний відклик записаний для зразка нанокompозиту з домішками одностінкових вуглецевих нанотрубок (MWCNT L1)

Основні відмінності між термічним відкликом цих двох нанокompозитів полягають у більш високих пікових значеннях температури для нанокompозитів MWCNT порівняно зі SWCNT. Це свідчить про те, що багатостінкові нанотрубки мають кращу теплопровідність, що дозволяє зразку більш ефективно відводити тепло. Зростання пікових температур вказує на те, що MWCNT можуть забезпечити більш рівномірний розподіл тепла та знижувати локальні перегреви.

Щодо прогнозованої вогнетривкості, можна очікувати, що нанокompозити MWCNT матимуть кращу вогнетривкість завдяки більшій кількості графенових шарів (а отже, і більшій площі теплопередачі), що підвищує їхню загальну теплопровідність. Це дозволяє їм ефективніше розподіляти тепло по всьому об'єму композиту, знижуючи ризик локальних перегрівів, які можуть призвести до займання.

Взаємодія між багатостінковими нанотрубками та полімерною матрицею може сприяти утворенню більш жорсткої та стійкої структури. Нанотрубки можуть створювати міцний каркас, який підсилює механічні властивості полімеру і перешкоджає розширенню теплових тріщин. Це покращує термічну стабільність та стійкість композиту MWCNT до високих температур. Ще одним фактором є те, нанотрубки можуть утворювати бар'єри для тепла та газів, що утворюються під час термічного розкладу полімеру. Це обмежує доступ кисню до внутрішніх шарів матеріалу, тим самим знижуючи ймовірність займання. Багатостінкові нанотрубки, завдяки своїй структурі, можуть забезпечити більш ефективний бар'єрний ефект порівняно з одностінковими нанотрубками, а крім того, мають більшу поверхню для взаємодії з полімерною матрицею, що може сприяти кращому розподілу наповнювача і формуванню міцнішого зв'язку між нанотрубками та полімером. Це покращує однорідність матеріалу і його термічні властивості.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено електричний опір композиційні плівки PEDOT:PSS з різними наповненням одно- та багатостінкових нанотрубок за допомогою вимірювань електропровідності. Показано, що композити з багатостінковими нанотрубками демонструють менший опір при тих самих температурах, що і композити з одностінковими нанотрубками. Методом СЕМ підтверджено тенденцію утворення клубків нанотрубок, особливо у випадку БВНТ. Знайдено локальні фрагменти електропровідної мережі, утвореної нанотрубками.

2. Систематичні електричні дослідження одержаних нанокompозитних шарів у широкому частотному та температурному діапазоні продемонстрували, що наповнення ОВНТ та БВНТ приводить зміни температурної залежності латерального імпедансу полімерних шарів, ймовірно, через структурні зміни, які впливають на процес видалення залишкових складників.
3. Спостережувана температурна поведінка опору PEDOT:PSS узгоджується з одновимірною моделлю стрибкової провідності, що говорить на користь можливого часткового внеску тунельної провідності, а також механізму термічної активації та, можливо, кулонівської електрон-електронної взаємодії. Ефект додавання нанотрубок до полімерної матриці також призводить до гістерезису опору, виміряного в циклах нагрівання–охолодження, який, ймовірно, стимулюється різницею в коефіцієнтах теплового розширення матриці та наповнювача, а також повільними процесами, що визначаються ці коефіцієнти.
4. Показано, що електричні властивості цих композитів демонструють високу чутливість до дозування β - і γ -випромінювання. Додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу, що робить їх придатними для отримання активних елементів сенсорів радіації.
5. Встановлено, що полімерні епоксидні нанокompозити з додаванням багатостінкових нанотрубок мають більшу здатність до розсіювання тепла, покращену механічну міцність і бар'єрні властивості, що робить їх більш вогнетривкими порівняно з композитами серії SWCNT. Однак, для остаточного підтвердження цих висновків необхідні додаткові експериментальні дослідження, зокрема тестування на вогнетривкість та поведінку матеріалів у реальних умовах підвищених температур.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну науково-прикладну задачу комплексного дослідження нанокompозитів з підвищеною вогнезахисною ефективністю для сенсорної електроніки. В результаті виконання роботи було одержано такі основні результати:

1. У ході досліджень одержано зразки епоксидних нанокompозитів та нанокompозитів на основі PEDOT з різним вмістом одностінкових та багатостінкових вуглецевих нанотрубок та проведено детальний аналіз морфологічних відмінностей цих зразків, який показав, що зразки з одностінковими нанотрубками мають рівномірніший розподіл нанотрубок у полімерній матриці, тоді як зразки з багатостінковими нанотрубками демонструють тенденцію до утворення клубків та агломератів. Ці морфологічні відмінності мають вплив на електричні та теплові властивості композитів.

2. Розроблено та апробовано автоматизовану установку та відповідні методики для вимірювання електричних характеристик та термічного відгуку полімерів з додаванням нанорозмірних наповнювачів, таких як одностінкові та багатостінкові вуглецеві нанотрубки. Проведено налаштування апаратної складової та програмно забезпечення для досягнення оптимальних параметрів експлуатації цих установок, максимальної точності та відтворюваності результатів імпедансних та термічних вимірювань

3. Використано алгоритми комп'ютерної симуляції перколяційних процесів у рамках запропонованої у роботі 3D моделі нанокompозиту, що дозволяє рогнозувати електропровідність та термічні властивості нанокompозитів та сприяє оптимізації процесів синтезу та підбору параметрів вогнетривких матеріалів для сенсорної електроніки. Показано, що при відстані тунелювання у межах 1,5-3 нм провідність нанокompозиту досягає 50 См/м при об'ємній концентрації нанотрубок 2%. Збільшення відношення довжини нанотрубок до діаметра до 120, дозволяє досягнути провідності 90 См/м при концентрації не більшій за 0,05%.

4. Вивчено температурну залежність електричних властивостей полімерних нанокомпозитів у широкому діапазоні температур. Показано, що додавання вуглецевих нанотрубок змінює температурну залежність латерального імпедансу полімерних шарів. Виявлено ефект гістерезису опору, який обумовлений різницею в коефіцієнтах теплового розширення між полімерною матрицею та наповнювачем. Побудовано еквівалентну електричну схему заміщення на основі експериментальної імпедансної спектроскопії на ділянці частот від 100 Гц до 1 МГц, у якій ємність елемента постійної фази зростає від $1,86 \times 10^{-7}$ Ф для концентрації нанотрубок 0,5% та до $1,26 \times 10^{-6}$ Ф для концентрації нанотрубок 2,5%.

5. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок підвищує електропровідність нанокомпозитів та їхню чутливість до β - і γ -випромінювання, що робить їх перспективними для застосування в умовах радіаційного впливу, а також те, що епоксидні нанокомпозити з багатостінковими вуглецевими нанотрубками демонструють покращену здатність до розсіювання тепла та підвищені бар'єрні властивості, що забезпечує їхню вогнестійкість порівняно з композитами на основі одностінкових нанотрубок. Радіаційні дефекти, які створюються після поглинання дози випромінювання, призводять до створення рівнів захоплення, що вивільняються і дають внесок у електропровідність нанокомпозитів у межах температур 230-260 К.

6. Запропоновано автоматизований підхід до дослідження термічного профілю циліндричних зразків нанокомпозитів. Методика програмованого нагрівання, охолодження та запису температури в різних точках зразка дозволила детально вивчити тепловий відгук і розподіл тепла у нанокомпозитах. У рамках цього підходу, показано відмінності для нанокомпозитів з різними параметрами, які проявляються в умовах перепаду температур і термічних навантажень, що є ключовим для їхньої подальшої інтеграції в сенсорні системи та застосування в конфігураціях з підвищеною пожежостійкістю. Показано, що для теплового профілю зразків з часом диспергування нанотрубок 2 год характерною є пікова різниця температур у 55 °С, тоді як для зразків з часом

диспергування нанотрубок 1 год така різниця не перевищує 50 °С. На основі порівняльного аналізу динаміки передачі тепла оцінено, що збільшення часу диспергування на 1 год покращує вогнетривкість на 15%, а заміна одностінкових вуглецевих нанотрубок на багатостінкові при інших ідентичних умовах покращує вогнетривкість кінцевого нанокомпозиту на 25%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Zhuang, S., Lee, E. S., Lei, L., Nunna, B. B., Kuang, L., & Zhang, W. (2016). Synthesis of nitrogen-doped graphene catalyst by high-energy wet ball milling for electrochemical systems. *International Journal of Energy Research*, 40(15), 2136-2149. <https://doi.org/10.1002/er.3595>
2. Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120203.01>
3. Lyu, H., Gao, B., He, F., Ding, C., Tang, J., & Crittenden, J. C. (2017). Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 9568-9585. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02170>
4. Ostermann, R., Cravillon, J., Weidmann, C., Wiebcke, M., & Smarsly, B. M. (2011). Metal–organic framework nanofibers via electrospinning. *Chemical Communications*, 47(1), 442-444. <https://doi.org/10.1039/C0CC02271C>
5. Kumar, P. S., Sundaramurthy, J., Sundarrajan, S., Babu, V. J., Singh, G., Allakhverdiev, S. I., & Ramakrishna, S. (2014). Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation. *Energy & environmental science*, 7(10), 3192-3222. <https://doi.org/10.1039/C4EE00612G>
6. Du, P., Song, L., Xiong, J., Li, N., Xi, Z., Wang, L., Jin, D., Guo, S., & Yuan, Y. (2012). Coaxial electrospun TiO₂/ZnO core–sheath nanofibers film: Novel structure for photoanode of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 78, 392-397. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.034>
7. Pimpin, A., & Srituravanich, W. (2012). Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. *Engineering journal*, 16(1), 37-56.
8. Szabó, Z., Volk, J., Fülöp, E., Deák, A., & Bársony, I. (2013). Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11(1), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2012.06.009>
9. Kuo, W., Shiu, Y., Cho, H., & Chen, P. (2003). Fabrication of Large-Area

Periodic Nanopillar Arrays for Nanoimprint Lithography Using Polymer Colloid Masks. *Advanced Materials*, 15(13), 1065-1068. <https://doi.org/10.1002/adma.200304824>

10. Yin, Y., Gates, B., & Xia, Y. (2000). A Soft Lithography Approach to the Fabrication of Nanostructures of Single Crystalline Silicon with Well-Defined Dimensions and Shapes. *Advanced Materials*, 12(19), 1426-1430. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1426::AID-ADMA1426>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1426::AID-ADMA1426>3.0.CO;2-B)

11. Xu, K., & Chen, J. (2020). High-resolution scanning probe lithography technology: a review. *Applied Nanoscience*, 10(4), 1013-1022.

12. Matsumoto, R., Adachi, S., Sadki, E. H. S., Yamamoto, S., Tanaka, H., Takeya, H., & Takano, Y. (2020). Maskless patterning of gallium-irradiated superconducting silicon using focused ion beam. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(3), 677-682. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00781>

13. Garg, V., Mote, R. G., & Fu, J. (2020). Facile fabrication of functional 3D micro-nano architectures with focused ion beam implantation and selective chemical etching. *Applied Surface Science*, 526, 146644. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146644>

14. Ayyub, P., Chandra, R., Taneja, P., Sharma, A. K., & Pinto, R. (2001). Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperatures. *Applied Physics A*, 73, 67-73. <https://doi.org/10.1007/s003390100833>

15. Son, H. H., Seo, G. H., Jeong, U., Shin, D. Y., & Kim, S. J. (2017). Capillary wicking effect of a Cr-sputtered superhydrophilic surface on enhancement of pool boiling critical heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 113, 115-128. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.055>

16. Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2013). Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(17-18), 2468-2483. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.013>

17. Munoz-Garcia, J. (2009). L. Vázquez, R. Cuerno, JA Sánchez-García, M. Castro, R. Gago, Toward Functional Nanomaterials.

18. Nam, J. H., Jang, M. J., Jang, H. Y., Park, W., Wang, X., Choi, S. M., & Cho, B. (2020). Room-temperature sputtered electrocatalyst WSe₂ nanomaterials for hydrogen

evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 47, 107-111.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.027>

19. Nie, M., Sun, K., & Meng, D. D. (2009). Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber. *Journal of applied physics*, 106(5). <https://doi.org/10.1063/1.3211326>

20. Zhang, D., Ye, K., Yao, Y., Liang, F., Qu, T., Ma, W., Yang, B., Dai, Y., & Watanabe, T. (2019). Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber. *Carbon*, 142, 278-284.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.062>

21. Lieber, C. M., & Chen, C. (1993). Preparation of Fullerenes and Fullerene-Based Materials. *Solid State Physics*, 48, 109-148. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60578-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60578-0)

22. Jones, J., Malcolm, R., Thomas, K., & Botrell, S. (1995). The anode deposit formed during the carbon-arc evaporation of graphite for the synthesis of fullerenes and carbon nanotubes. *Carbon*, 34(2), 231-237. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00162-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00162-5)

23. Liang, F., Tanaka, M., Choi, S., & Watanabe, T. (2017). Formation of different arc-anode attachment modes and their effect on temperature fluctuation for carbon nanomaterial production in DC arc discharge. *Carbon*, 117, 100-111.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.084>

24. Liang, F., Shimizu, T., Tanaka, M., Choi, S., & Watanabe, T. (2012). Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure. *Diamond and Related Materials*, 30, 70-76.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.09.004>

25. Li, N., Wang, Z., Zhao, K., Shi, Z., Gu, Z., & Xu, S. (2010). Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*, 48(5), 1580-1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.055>

26. Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., ... & Cheng, H. M. (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS nano*, 3(2), 411-417.

<https://doi.org/10.1021/nn900020u>

27. Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, 11(20), 3805-3821.

28. Zhang, J., Chaker, M., & Ma, D. (2017). Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 489, 138-149. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.050>

29. Ismail, R. A., Mohsin, M. H., Ali, A. K., Hassoon, K. I., & Erten-Ela, S. (2020). Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 119, 113997. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.113997>

30. Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T. A., Szymanski, Z., & Stobinski, L. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. *Physica Status Solidi (b)*, 252(8), 1860-1867. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451614>

31. Duque, J. S., Madrigal, B. M., Riascos, H., & Avila, Y. P. (2019). Colloidal Metal Oxide Nanoparticles Prepared by Laser Ablation Technique and Their Antibacterial Test. *Colloids and Interfaces*, 3(1), 25. <https://doi.org/10.3390/colloids3010025>

32. Su, S. S., & Chang, I. (2018). Review of production routes of nanomaterials. *Commercialization of nanotechnologies—a case study approach*, 15-29.

33. Park, H., Reddy, D. A., Kim, Y., Lee, S., Ma, R., & Kim, T. K. (2017). Synthesis of ultra-small palladium nanoparticles deposited on CdS nanorods by pulsed laser ablation in liquid: role of metal nanocrystal size in the photocatalytic hydrogen production. *Chemistry—A European Journal*, 23(53), 13112-13119. <https://doi.org/10.1002/chem.201702304>

34. Jones, A. C., & Hitchman, M. L. (Eds.). (2009). *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Royal society of chemistry.

35. Shah, K. A., & Tali, B. A. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates.

Materials Science in Semiconductor Processing, 41, 67-82.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>

36. Ago, H. (2015). CVD growth of high-quality single-layer graphene. *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes: Devices and Applications*, 3-20.

37. Machac, P., Cichon, S., Lapcak, L., & Fekete, L. (2020). Graphene prepared by chemical vapour deposition process. *Graphene Technology*, 5, 9-17.
<https://doi.org/10.1007/s41127-019-00029-6>

38. Wu, Q., Wongwiriyan, W., Park, J., Park, S., Jung, S. J., Jeong, T., Lee, S., Lee, Y. H., & Song, Y. J. (2016). In situ chemical vapor deposition of graphene and hexagonal boron nitride heterostructures. *Current Applied Physics*, 16(9), 1175-1191.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.04.024>

39. Wu, X., Lu, G. Q. M., & Wang, L. (2011). Shell-in-shell TiO₂ hollow spheres synthesized by one-pot hydrothermal method for dye-sensitized solar cell application. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3565-3572.

40. Cao, S., Zhao, C., Han, T., & Peng, L. (2016). Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of the WO₃ nanofibers. *Materials Letters*, 169, 17-20. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.053>

41. J. Li, Q. Wu and J. Wu, *Handbook of Nanoparticles*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 1–28

42. Chen, A., & Holt-Hindle, P. (2010). Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3767-3804.
<https://doi.org/10.1021/cr9003902>

43. Meng, L., Wang, B., Ma, M., & Lin, K. (2016). The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, 1-2, 63-83. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>

44. Dong, Y., Du, X., Liang, P., & Man, X. (2020). One-pot solvothermal method to fabricate 1D-VS₄ nanowires as anode materials for lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107883. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107883>

45. Jiang, Y., Peng, Z., Zhang, S., Li, F., Liu, Z., Zhang, J., Liu, Y., & Wang, K. (2018). Facile in-situ Solvothermal Method to synthesize double shell ZnIn₂S₄

nanosheets/TiO₂ hollow nanosphere with enhanced photocatalytic activities. *Ceramics International*, 44(6), 6115-6126. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.244>

46. Chai, B., Xu, M., Yan, J., & Ren, Z. (2018). Remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution over MoS₂ nanosheets loaded on uniform CdS nanospheres. *Applied Surface Science*, 430, 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.292>

47. Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. J. M. H. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.

48. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(6), 2336-2361. <https://doi.org/10.3390/ijms11062336>

49. Parashar, M., Shukla, V. K., & Singh, R. (2020). Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5), 3729-3749. <https://doi.org/10.1002/jssc.201301143>

50. Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18-30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>

51. Escobar, C. (2014). Effect of the sol-gel route on the textural characteristics of silica imprinted with Rhodamine B. *Journal of Separation Science*, 37(7), 868-875. <https://doi.org/10.1002/jssc.201301143>

52. Liu, Y., Goebel, J., & Yin, Y. (2013). Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2610-2653.

53. Li, W., & Zhao, D. (2013). An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications*, 49(10), 943-946.

54. Poolakkandy, R. R., & Menamparambath, M. M. (2020). Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides. *Nanoscale Advances*, 2(11), 5015-5045.

55. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710-712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>

56. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... & Schlenker, J. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
57. Liu, J., Yang, T., Wang, D., Lu, G. Q., Zhao, D., & Qiao, S. Z. (2013). A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres. *Nature Communications*, 4(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3798>
58. Lv, R., Cao, C., Zhai, H., Wang, D., Liu, S., & Zhu, H. (2004). Growth and characterization of single-crystal ZnSe nanorods via surfactant soft-template method. *Solid State Communications*, 130(3-4), 241-245. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.01.030>
59. Martins, L., Alves Rosa, M. A., Pulcinelli, S. H., & Santilli, C. V. (2010). Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(1-2), 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.006>
60. Tang, T., Zhang, T., Li, W., Huang, X., Wang, X., Qiu, H., & Hou, Y. (2019). Mesoporous N-doped graphene prepared by a soft-template method with high performance in Li-S batteries. *Nanoscale*, 11(15), 7440-7446.
61. Szczeńśniak, B., Choma, J., & Jaroniec, M. (2020). Major advances in the development of ordered mesoporous materials. *Chemical communications*, 56(57), 7836-7848.
62. Yamauchi, Y., & Kuroda, K. (2008). Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Template Approach. *Chemistry – An Asian Journal*, 3(4), 664-676. <https://doi.org/10.1002/asia.200700350>
63. Hurst, S. J., Payne, E. K., Qin, L., & Mirkin, C. A. (2006). Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(17), 2672-2692. <https://doi.org/10.1002/anie.200504025>
64. Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update.

Arabian Journal of Chemistry, 5(4), 397-417.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>

65. Henderson, W., & Mucalo, M. R. (2018). A Review of The Lesser-Studied Microemulsion-Based Synthesis Methodologies Used for Preparing Nanoparticle Systems of The Noble Metals, Os, Re, Ir and Rh. *Materials*, 12(12), 1896. <https://doi.org/10.3390/ma12121896>

66. Nguyen, T. D. (2013). From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. *Nanoscale*, 5(20), 9455-9482.

67. Yi, S., Dai, F., Zhao, C., & Si, Y. (2017). A reverse micelle strategy for fabricating magnetic lipase-immobilized nanoparticles with robust enzymatic activity. *Scientific Reports*, 7(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10453-4>

68. Carola EC and Mariaenrica F (2012) Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials* 5: 2960–2980.

69. Motaung TE, Luyt AS, Saladino ML, Martino DC and Caponett E (2012) Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer Letters* 6(11): 871–881.

70. Masoud SM and Davood G (2011) Polymeric nanocomposite materials. In *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites* (Reddy B (ed.)). InTech, Janeza Trdine 9, Rijeka, Croatia, pp. 501–520.

71. Akhavana A, Sheikh N and Beteshobabrud R (2010) Polymethylmethacrylate/silver nanocomposite prepared by g-ray. *Journal of Nuclear Science and Technology* (50): 80–84.

72. Zhu CL, Chou SW, He SF, Liao WN and Chen CC (2007) Synthesis of core/shell metal oxide/polyaniline nanocomposites and hollow polyaniline capsules. *Nanotechnology* 18: 275604.

73. Garton A (1992) *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*. Hanser, New York, NY, USA.

74. Ghezelbash Z, Ashouri D, Mousavian S, Hossein GA and Rahnema Y (2012) Surface modified Al₂O₃ in fluorinated polyimide/Al₂O₃ nanocomposites: synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science* 35(6): 925–931.

75. Yan X, Itoh T, Kitahama Y et al. (2012) A Raman spectroscopy study on single-wall carbon nanotube/ polystyrene nanocomposites: mechanical compression transferred from the polymer to single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* 116(33): 17897–17903.

76. Lambert JB and Mazzola EP (2004) *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: an Introduction to Principles, Applications and Experimental Methods*. Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, USA.

77. Tavares MIB, Nogueira RF, San Gil RAS and Silva NM (2004) NMR evaluation of composites and nanocomposites obtained by employing polypropylene and clay. *Annals of Magnetic Resonance* 3(1–2): 42–44.

78. Goldstein JI and Yakowitz H (1975) *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*. Plenum Press, New York, NY, USA.

79. Ebrahimi-Kahrizsangi R, Kalani MK and Torabi O (2015) An investigation on the mechanochemical behavior of the Ca-C-Cu₂O-WO₃ quaternary system to synthesize the Cu-WC nanocomposite powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 54: 75–81.

80. Salavati NM, Ghanbari D and Davar F (2009) Synthesis of different morphologies of bismuth sulfide nanostructures via hydrothermal process in the presence of thioglycolic acid. *Journal of Alloys and Compounds* 488: 442–447.

81. Salavati NM, Ghanbari D and Davar F (2010) Shape selective hydrothermal synthesis of tin sulfide nanoflowers based on nanosheets in the presence of thioglycolic acid. *Journal of Alloys and Compounds* 492: 570–575.

82. Morgan AB and Wilkie CA (2007) *Flame Retardant Polymer Nanocomposite*. Wiley, Hoboken, NJ, USA.

83. Shah V (1998) *Handbook of Plastic Testing Technology*, 2nd edn. Wiley-Interscience Publication, Hoboken, NJ, USA.

84. Mutnuri, B. (2006). *Thermal conductivity characterization of composite materials*. West Virginia University.

85. Kozak, J., Rajurkar, K. P., & Chandarana, N. (2004). Machining of low electrical conductive materials by wire electrical discharge machining (WEDM). *Journal of*

Materials Processing Technology, 149(1-3), 266-271.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.055>

86. Ghanbarian, B., & Cheng, P. (2016). Application of continuum percolation theory for modeling single-and two-phase characteristics of anisotropic carbon paper gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 307, 613-623.

87. Lemoult, G., Shi, L., Avila, K., Jalikop, S. V., Avila, M., & Hof, B. (2016). Directed percolation phase transition to sustained turbulence in Couette flow. *Nature Physics*, 12(3), 254-258.

88. Privman, V., & Švrakić, N. (1989). Directed models of polymers, interfaces and clusters: scaling and finite-size properties.

89. Knežević, D., & Knežević, M. (2016). Semi-directed percolation in two dimensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 444, 560-565.

90. Grimaldi, C., Maeder, T., Ryser, P., & Strässler, S. (2003). Piezoresistivity and conductance anisotropy of tunneling-percolating systems. *Physical Review B*, 67(1), 014205.

91. Chatterjee, A. P. (2014). Percolation in polydisperse systems of aligned rods: A lattice-based analysis. *The Journal of chemical physics*, 140(20).

92. Kale, S., Sabet, F. A., Jasiuk, I., & Ostoja-Starzewski, M. (2016). Effect of filler alignment on percolation in polymer nanocomposites using tunneling-percolation model. *Journal of Applied Physics*, 120(4).

93. Silva, J., Ribeiro, S., Lanceros-Mendez, S., & Simões, R. (2011). The influence of matrix mediated hopping conductivity, filler concentration, aspect ratio and orientation on the electrical response of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 71(5), 643-646.

94. White, S. I., DiDonna, B. A., Mu, M., Lubensky, T. C., & Winey, K. I. (2009). Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of axial alignment. *Physical Review B*, 79(2), 024301.

95. Wu, K., Xue, Y., Yang, W., Chai, S., Chen, F., & Fu, Q. (2016). Largely enhanced thermal and electrical conductivity via constructing double percolated filler network in polypropylene/expanded graphite–Multi-wall carbon nanotubes ternary

composites. *Composites Science and Technology*, 130, 28-35.

96. Wie, J., & Kim, J. (2019). Thermal conductivity enhancement derived from poly (methyl methacrylate)-grafted carbon nanotubes in poly (methyl methacrylate)/polystyrene blends. *Polymers*, 11(8), 1347.

97. Gangopadhyay, R., & De, A. (2000). Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. *Chemistry of materials*, 12(3), 608-622. <https://doi.org/10.1021/cm990537f>

98. Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2-30. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.006>

99. Zeng, X., Xu, X., Shenai, P. M., Kovalev, E., Baudot, C., Mathews, N., & Zhao, Y. (2011). Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(44), 21685-21690. <https://doi.org/10.1021/jp207388n>

100. Ruoff, R. S., Qian, D., & Liu, W. K. (2003). Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes rendus. Physique*, 4(9), 993-1008. DOI: 10.1016/j.crhy.2003.08.001

101. Jiang, R., Yi, B., Wei, Q., He, Z., Sun, Z., Yang, J., & Hua, W. (2024). Study on the mechanism of carbon nanotube-like carbon deposition in tar catalytic reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Environmental Management*, 362, 121349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121349>

102. Bokobza, L. (2007). Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer*, 48(17), 4907-4920. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.046>

103. Roy, S., & Singha, N. R. (2017). Polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: Strategies, challenges and future prospects. *Membranes*, 7(3), 53. <https://doi.org/10.3390/membranes7030053>

104. Zhang, M., & Li, J. (2009). Carbon nanotube in different shapes. *Materials today*, 12(6), 12-18. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70176-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70176-2)

105. Simoneau, L. P., Villeneuve, J., & Rochefort, A. (2015). Electron percolation in realistic models of carbon nanotube networks. *Journal of Applied Physics*, 118(12). <https://doi.org/10.1063/1.4931676>
106. Mensah, B., Kim, H. G., Lee, J. H., Arepalli, S., & Nah, C. (2015). Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 6(4), 211-238. <https://doi.org/10.1080/19475411.2015.1121632>
107. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Applied Physics A*, 72, 573-580. <http://dx.doi.org/10.1007/s003390101005>
108. 108 Wang, X., Kalali, E. N., Wan, J. T., & Wang, D. Y. (2017). Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 69, 22-46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.001>
109. 109 Martins, M. S., Scharrel, B., Magalhães, F. D., & Pereira, C. M. C. (2017). The effect of traditional flame retardants, nanoclays and carbon nanotubes in the fire performance of epoxy resin composites. *Fire and Materials*, 41(2), 111-130. <https://doi.org/10.1002/fam.2370>
110. 110 Zhang, S., Lu, C., Gao, X. P., Huang, X. H., Cao, C. L., & Yao, D. H. (2019). Synergistic flame-retarded effect between carbon nanotubes and ammonium polyphosphate in Nylon6 and Nylon6/polystyrene blends. *Fire and Materials*, 43(4), 401-412. <https://doi.org/10.1002/fam.2712>
111. 111 Chen, J., & Han, J. (2019). Comparative performance of carbon nanotubes and nanoclays as flame retardants for epoxy composites. *Results in Physics*, 14, 102481. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102481>
112. 112 Wang, Q., Su, D. S., & Wang, D. Y. (2020). Carbon nanotube/epoxy composites for improved fire safety. *ACS Applied Nano Materials*, 3(5), 4253-4264. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00423>
113. 113 Zhang, Y., Hu, Y., Wang, J., Tian, W., Liew, K. M., Zhang, Y., & Wang, B. (2018). Engineering carbon nanotubes wrapped ammonium polyphosphate for enhancing mechanical and flame retardant properties of poly (butylene

- succinate). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 115, 215-227. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.020>
114. Xue, C. H., Wu, Y., Guo, X. J., Liu, B. Y., Wang, H. D., & Jia, S. T. (2020). Superhydrophobic, flame-retardant and conductive cotton fabrics via layer-by-layer assembly of carbon nanotubes for flexible sensing electronics. *Cellulose*, 27, 3455-3468. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03013-z>
115. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyy, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2023). Low temperature electrical behavior of PEDOT: PSS polymer composites reinforced with single/multi-walled carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 756(1), 94-100. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2115743>
116. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyy, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2022). Impedance analysis of PEDOT:PSS/CNT composites below percolation threshold. *Applied Nanoscience*. 12(1), 1263-1266. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01810-x>
117. Wang, Y., Shan, J. W., & Weng, G. J. (2015). Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling. *Journal of Applied Physics*, 118(6). <https://doi.org/10.1063/1.4928293>
118. Berhan, L., & Sastry, A. M. (2007). Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. *Physical Review E*, 75(4), 041120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.041120>
119. Zhydenko, I., Klym, H. (2022). Simulation of the tunneling conductivity in refractory nanotube/dielectric composite systems. *Electronics and information technologies*. 19, 26-37. <https://doi.org/10.30970/eli.19.2>
120. Zhydenko I., Klym H. (2023). Simulating field-induced percolation in a three-dimensional array of straight nanotubes. *Electronics and information technologies*, 24, 3-12. <http://dx.doi.org/10.30970/eli.24.1>
121. Cai, Y., Chen, Z., Wang, S., Chen, J., Hu, B., Shen, C., & Wang, X. (2023). Carbon-based nanocomposites for the elimination of inorganic and organic pollutants through sorption and catalysis strategies. *Separation and Purification*

- Technology, 308, 122862. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122862>
122. Pal, G., & Kumar, S. (2016). Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube–polymer composites. *Progress in Aerospace Sciences*, 80, 33-58. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.12.001>
123. Gong, S., Zhu, Z. H., Li, J., & Meguid, S. A. (2014). Modeling and characterization of carbon nanotube agglomeration effect on electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 116(19). <https://doi.org/10.1063/1.4902175>
124. Wang, Q., Dai, J., Li, W., Wei, Z., & Jiang, J. (2008). The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites. *Composites science and technology*, 68(7-8), 1644-1648. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.024>
125. Karbovnyk I., Klym H., Piskunov S., Popov A. A., Chalyy D., Zhydenko I., Lukashevych D. (2020). The impact of temperature on electrical properties of polymer-based nanocomposites. *Low Temperature Physics*, 2020, 46(12), p. 1231-1234. <https://doi.org/10.1063/10.0002479>
126. Nambiar, S., & Yeow, J. T. (2011). Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1825-1832. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.09.046>
127. Zhydenko I., Klym H. (2023). Radiation-induced alterations in the electrical characteristics of PEDOT:PSS/CNT nanocomposites. *Electronics and information technologies*, 23, 3-13. <http://dx.doi.org/10.30970/eli.23.1>
128. Sun, L., Wang, J., & Bonaccorso, E. (2010). Nanoelectronic properties of a model system and of a conjugated polymer: a study by Kelvin probe force microscopy and scanning conductive torsion mode microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(15), 7161-7168. <https://doi.org/10.1021/jp1008797>

**ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації
та відомості про апробацію результатів дисертації**

Публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

26. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2022). Impedance analysis of PEDOT:PSS/CNT composites below percolation threshold. *Applied Nanoscience*. 12(1), 1263-1266. (індексуються у Scopus, кuartиль Q1).

<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01810-x>,

<https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-021-01810-x>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

27. Karbovnyk, I., Klym, H., Piskunov, S., Popov, A. A., Chalyu, D., Zhydenko I., Lukashevych, D. (2020). The impact of temperature on electrical properties of polymer-based nanocomposites. *Low Temperature Physics*, 2020, 46(12), p. 1231-1234. (індексуються у Scopus, кuartиль Q3).

<https://doi.org/10.1063/10.0002479>, <https://pubs.aip.org/aip/ltp/article-abstract/46/12/1231/252722/The-impact-of-temperature-on-electrical-properties?redirectedFrom=fulltext>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень електричних властивостей нанокмполитів, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

28. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., & Lukashevych, D. (2023). Low temperature electrical behavior of PEDOT: PSS polymer composites reinforced with single/multi-walled carbon nanotubes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 756(1), 94-100. (індексуються у Scopus, кuartиль Q4).

<https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2115743>,

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421406.2022.2115743>

Особистий внесок здобувача: участь у експериментах з низькотемпературних досліджень електричних властивостей нанокмпозитів, опрацювання результатів досліджень, обговорення одержаних результатів, підготовка статті до друку.

29. Zhydenko, I., Klym, H. (2022). Simulation of the tunneling conductivity in refractory nanotube/dielectric composite systems. *Electronics and information technologies*. 19, 26-37. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<https://doi.org/10.30970/eli.19.2>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/3794>

Особистий внесок здобувача: моделювання тунельної провідності у нанокмпозитах, наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, написання статті.

30. Zhydenko I., Klym H. (2023). Radiation-induced alterations in the electrical characteristics of PEDOT:PSS/CNT nanocomposites. *Electronics and information technologies*, 23, 3-13. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<http://dx.doi.org/10.30970/eli.23.1>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/3968>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів радіаційних досліджень наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками, участь у інтерпретації результатів, написання статті.

31. Zhydenko I., Klym H. (2023). Simulating field-induced percolation in a three-dimensional array of straight nanotubes. *Electronics and information technologies*, 24, 3-12. (фахове видання України за спеціальністю 171 - Електроніка).

<http://dx.doi.org/10.30970/eli.24.1>,

<http://publications.lnu.edu.ua/collections/index.php/electronics/article/view/4339>

Особистий внесок здобувача: розроблення моделі перколяції нанотрубок у діелектричній матриці, реалізація 3D моделювання, написання статті.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

32. Karbovnyk, I., Olenych, Y., Klym, H., Bolesta, I., Lukashevych, D., Chalyu, D., & Zhydenko, I. (2019). SEM and electrical studies of carbon nanotube reinforced PEDOT:PSS layers. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 16-18 April 2019, Kyiv, Ukraine, 344-347.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO.2019.8783638>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8783638/>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів мікроструктурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

33. Karbovnyk, I., Klym, H., Lukashevych, D., Chalyu, D., & Zhydenko, I. (2020). Electrical behavior of single/multi-walled carbon nanotubes composites. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 22-24 April 2020, Kyiv, Ukraine, 351-354.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088783>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9088783>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

34. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., & Chalyu, D. (2022). Influence of radiation on the electrical properties of nanocomposites. *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 10-14 October 2022, Kyiv, Ukraine, 274-277.

<http://dx.doi.org/10.1109/ELNANO54667.2022.9927074>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9927074>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень електричного опору наноструктурованих полімерних шарів з нанотрубками, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

35. Zhydenko, I., Klym, H., Chalyy, D., & Karbovnyk, I. (2022). Modeling of percolation effect in arrays of curved nanotubes. *2022 IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET)*, 22-26 February 2022, Lviv-Slavske, Ukraine, 829-832.

<http://dx.doi.org/10.1109/TCSET55632.2022.9767063>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9767063>

Особистий внесок здобувача: моделювання перколяції у нанокompозитах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

36. Zhydenko, I., Klym, H., Chalyy, D., & Karbovnyk, I. (2023). Electrical and structural properties of PEDOT:PSS polymer matrices reinforced with carbon nanotubes. *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 10-15 September, Bratislava, Slovakia, NSS13-1-4.

<http://dx.doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310870>,

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10310870>

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

37. Karbovnyk, I., Lukashevych, D., Chalyy, D., Olenych, I., Klym, H., Zhydenko, I. (2019). Electrical and structural properties of PEDOT:PSS polymer composites reinforced with single/multi-walled carbon nanotubes. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2019)*, 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine, 226.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

38. Lykashevych, D., Zhydenko I., Chalyy, D. Karbovnyk, I., Klym, H. (2019). Study of electrical behavior of polymer-nanotubes composites. *Abstracts of the*

Eighteenth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, 42.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

39. Karbovnyk, I. Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., Lukashevych, D. (2020). Single/multi-walled nanotubes composites studied at low temperatures. *Proceedings of the Tenth International Conference "Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials" dedicated to the memory of Oleh Parasyuk and Iwan Kityk (RNAOPM-2020)*, Lutsk–Lake «Svityaz'», Ukraine, 25-29 June 2020, 71.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів низькотемпературних досліджень електричних властивостей нанокмпозитів, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

40. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Lukashevych, D., Zhydenko, I. (2020). Impedance analysis of PEDOT:PSS/CNT composites below percolation threshold. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2020)*, 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine, 195.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

41. Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D., Zhydenko, I., Lukashevych, D. (2021). Nanocomposite structures for radiation sensing and shielding. *Abstracts of the International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021)*, 25-27 August 2021, Lviv, Ukraine, 202.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

42. Zhydenko, I., Chalyu, D., Karbovnyk, I., Klym, H. (2022). PEDOT:PSS polymer matrices reinforced with carbon nanotubes: electrical and structural

properties. *Abstracts of the 10th International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022, 220.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів електричних досліджень, аналіз результатів структурних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

43. Zhydenko, I., Karbovnyk, I., Klym, H., Chalyu, D. (2022). Influence of frequency and temperature on electrical resistivity of polymer-based nanocomposites. *Abstracts of the 10th International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*, Lviv, Ukraine, 25-27 August, 2022, 221.

Особистий внесок здобувача: участь у постановці експериментів, опрацювання результатів експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

44. Karbovnyk, I., Zhydenko, I., Chalyu, D., Klym, H. (2022). Structural and electrical study of PEDOT:PSS nanocomposites before and after irradiation. *International Conference 2022 E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 19-22 September, 2022. M.P.36.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів дослідження радіаційних впливів на нанокмпозити, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

45. Zhydenko, I., Chalyu, D., Klym, H., Karbovnyk, I. (2022). Thermo-physical properties of epoxy resin reinforced by single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Abstracts of the Twentieth Young Researchers’ Conference - Materials Science and Engineering*, November 30 – December 2, 2022, Belgrade, Serbia, 48.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокмпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

46. Zhydenko, I., Klym, H. (2023). Impedance studies of PEDOT:PSS/CNTs nanocomposites. *Abstracts of the Young scientists conference on semiconductor physics «Lashkaryov's readings»*, April 4-5, 2023, Kyiv, Ukraine, 12.

Особистий внесок здобувача: опрацювання результатів експериментальних досліджень, проведення імпедансного аналізу, обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

47. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Enhancing the thermo-physical characteristics of epoxy resin through single- and multi-walled carbon nanotube reinforcement. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2023)*, Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023, 231.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокмпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

48. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Simulating the formation of conductive networks in composites containing nanotubes. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2023)*, Bukovel, Ukraine, 16-19 August, 2023, 236.

Особистий внесок здобувача: моделювання перколяції у нанокмпозитах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

49. Zhydenko, I., Klym, H., Karbovnyk, I., Chalyu, D. (2023). Enhanced thermo-physical properties of epoxy resin with carbon nanotube reinforcements. *International Conference 2023 E-MRS Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 18-21 September, 2023, 24_1467.

Особистий внесок здобувача: постановка та проведення експериментальних дослідження термофізичних властивостей нанокмпозитів, опрацювання результаті та обговорення одержаних результатів, апробація матеріалів на конференції.

50. Zhydenko, I., Klym, H. (2024). Parametric modelling of conductivity in percolating nanotube networks. *Young scientists conference on semiconductor physics «Lashkaryov's readings-2024»*, 3-4 April, 2024, Kyiv, Ukraine, 45.

Особистий внесок здобувача: моделювання провідності у нанокompозитах наповнених нанотрубками, інтерпретація результатів, апробація матеріалів на конференції.

ДОДАТОК Б. Акти впровадження та використання



А К Т використання наукових результатів дисертації Жиденка Іллі Володимировича, представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Комісія у складі: голови комісії – начальника науково-дослідної частини д.т.н., с.н.с. Небесного Р.В. та членів комісії - завідувача кафедри СКС Кочана Р.В., професора кафедри СКС Клим Г.І., професора кафедри СКС Колодія З.О., доцента кафедри СКС Гонсьор О.Й. цим актом підтверджують, що результати дисертації Жиденка І.В., зокрема:

- методологію аналізу характеристик провідності нанокompозитів за допомогою моделювання еквівалентних схем;
- методологію експериментального дослідження нанокompозитів під дією температурних впливів;
- алгоритми та методи аналізу явища перколяції у тривимірній системі нанотрубок використано у науково-дослідній роботі, фінансованій Міністерством освіти і науки України, що виконується на кафедрі СКС і включено до звіту: "Оптимізовані нанокompозити та сенсорні структури для оборонних систем контролю безпеки та виявлення загроз" (№ держ. реєстру 0122U000807)

Одержані автором результати використано:

- при моделюванні характеристик провідності нанокompозитів;
- при розробленні апаратно-програмних засобів дослідження нанокompозитів під дією температурних впливів;
- при розробленні програмних засобів для моделювання явища перколяції у тривимірній системі нанотрубок.

Голова комісії:

начальник
науково-дослідної частини
д.т.н., ст. досл.

Роман НЕБЕСНИЙ

Члени комісії:

Завідувач кафедри СКС
професор кафедри СКС
професор кафедри СКС
доцент кафедри СКС

Роман КОЧАН

Галина КЛИМ

Зеновій КОЛОДІЙ

Оксана ГОНСЬОР



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
Львівська політехніка

Олег ДАВИДЧАК

21.03. 2024 р.

А К Т
про впровадження у навчальний процес результатів дисертації
Жиденка Ілля Володимировича

Цей акт складено про те, що результати дисертації Жиденка Іллі Володимировича впроваджено у навчальний процес кафедри «Спеціалізовані комп'ютерні системи» Національного університету «Львівська політехніка».

Впровадження результатів дисертації полягає в їхньому використанні при викладанні навчальних дисциплін як окремих розділів лекційних курсів, так і в циклах лабораторних робіт.

Зокрема для викладання дисципліни «Спеціалізовані мікро- наносенсорні системи» для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр», що навчаються за спеціальністю 123 «Комп'ютерна інженерія (освітня програма «Спеціалізовані комп'ютерні системи»), використано такі результати:

- принципи побудови мультисенсорних систем з нанокompозитів з наповнювачами;
- архітектурні рішення для побудови сенсорних систем.

У лекційному курсі «Сучасні нанотехнології в електроніці» для аспірантів, що навчаються за спеціальністю 123 «Комп'ютерна інженерія», використано такі результати:

- методи аналізу явища перколяції у тривимірній системі нанотрубок;
- технологічні особливості одержання нанокompозитів для сенсорних застосувань в електроніці.

Завідувач кафедри СКС
д.т.н., професор

Роман КОЧАН

Професор кафедри СКС
д.т.н., професор

Галина КЛИМ

Професор кафедри СКС
д.т.н., професор

Зеновій КОЛОДІЙ