

Фізика нанорозмірних вуглецевих систем

1. Методи отримання нанорозмірних вуглецевих структур (фулеренів, вуглецевих нанотрубок, графенів та графеноподібних структур) (питання 11).

Для отримання нанорозмірних карбонових структур використовують два різних підходи, які, в свою чергу, реалізуються різними методами. Деякі з методів є загальними і можуть бути використані для отримання різних нанокарбонових структур, інші методи застосовують для отримання тільки деяких визначених нанокарбонових матеріалів.

I Утворення нанокарбонових структур з атомів карбону при випаровуванні графіту.

Графіт будь-яким способом розігрівають до температури сублімації (~ 3915 K), після цього сублімований графіт у вигляді окремих атомів карбону чи фрагментів шестикутників з двох – трьох атомів карбону десублімується у вигляді фулеренів, одностінних чи багатостінних вуглецевих нанотрубок.

Вперше даний підхід був реалізований для отримання фулеренів. В 1990 році В. Кратчмер запропонував метод отримання фулеренів шляхом виділення їх з осаду, який утворюється при випаровуванні графітових електродів в електричній дузі. Цей метод дозволив отримувати фулерени в кількостях, достатніх для проведення їхніх всебічних досліджень.

Реакційна камера являє собою мідний кожух у вигляді циліндру висотою 15 см та діаметром 8 см (1). В середині камери знаходять мідні стержні (2). Камера і стержні охолоджуються водою. Мідні стержні тримають електроди: нерухомий катод у вигляді плоского диску (3) діаметром $\sim (8 - 12)$ мм та рухомий анод (4) у вигляді стержня

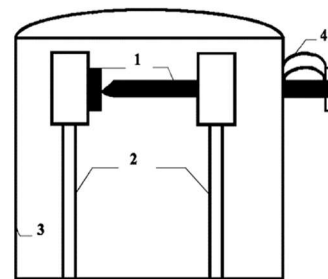


Рис. 1. Реакційної камери Кратчмера для отримання фулеренів

діаметром ~ 6 mm. Для того, щоб між анодом і катодом весь час підтримувалася стала відстань $\sim (2 - 3)$ мм, анод притискається за допомогою пружини (5).

Реакційна камера заповнена гелієм під тиском 100 тор. Випаровування графітових електродів відбувається при проходженні через них змінного струму частотою 60 Гц та силою (100-200) А. Напруга між графітовими електродами в електричній дузі складає $\sim (10 - 20)$ В. Відстань між графітовими електродами і, відповідно, жорсткість пружини, яка притискає анод до катоду, підбираються таким чином, щоб основна частина потужності локалізувалася в проміжку між анодом і катодом. В електричній дузі, в основному, випаровується графітовий анод, швидкість випаровування складає ~ 10 г/год. В результаті після декількох годин горіння електричної дуги внутрішня поверхня мідної камери покривається карбоновим осадом. Після цього реакційна камера охолоджується, карбоновий осад з внутрішньої поверхні камери збирається та кип'ятиться в толуолі протягом ~ 3 годин. Отримана в результаті такого кип'ятіння темно-коричнева рідина випаровується в обертальному випаровувачі, внаслідок чого утворюється чорний порошок, маса якого складає приблизно 10% від маси зібраного карбонового осаду. Отриманий порошок містить фулерени C60 та C70 у відношенні 10:1. Деякі технологічні параметри даного методу були вдосконалені з часом, але, в цілому, даний метод на сьогоднішній день залишається основним методом отримання фулеренів.

Спектр методів, якими реалізується даний підхід для отримання вуглецевих нанотрубок (ВНТ), є більш широким. Зокрема, це отримання ВНТ при випаровуванні графіту в електричній дузі, розігрів графіту при одночасному нагріванні та дії лазерного опромінювання (лазерно-термічний метод), розігрів графіту променевою енергією (Промєнєве нагрівання), мікрохвильове нагрівання та інші.

Електро-дуговий метод є історично першим, найбільш простим з погляду реалізації і одним з найбільш розповсюджених методів отримання ВНТ. В даному методі графітові електроди випаровуються в електричній дузі в атмосфері інертного газу з наступною десублімацією карбону у вигляді ВНТ.

Найпростіші установки для отримання ВНТ електро-дуговим методом

подібні аналогічним установкам для отримання фулеренів і являють собою герметичну мідну камеру, в якій на мідних стержнях соосно закріплені циліндричні графітові електроди. Як правило, катод діаметром (8-12) мм є нерухомим, в той час, як анод діаметром (6-8) мм рухається. Це пов'язане з тим, що в електричній дузі в основному випаровується саме анод. Між катодом і анодом підтримується відстань ~ 1 мм. В цьому проміжку при горінні електричної дуги локалізується плазма. Напруга між катодом і анодом в електричній дузі підтримується на рівні (10-35) В, при цьому сила струму в електричній дузі складає (60-150) А, а густина струму, відповідно, ~ 150 А/см². Температура плазми в міжелектродному просторі досягає (3500 – 4200) К.

При горінні електричної дуги матеріал аноду випаровується і далі осаджується у вигляді або щільного спеченого шару чорного кольору, або легкого павутиння сірого кольору з швидкістю приблизно (20-100) мг осаду за хвилину. Обидва типи осаду містять до 30 % масових ВНТ. Тип осаду, вміст в ньому ВНТ, як і параметри структури самих ВНТ (одностінні чи багатостінні ВНТ, довжина і діаметр ВНТ) визначаються цілим набором параметрів, деякі з яких не можливо оцінити кількісно. Зокрема, на вихід і параметри ВНТ впливають умови процесу синтезу ВНТ: параметри електричної дуги (напруга, сила струму і густина струму в дузі), температура плазми, тип буферного газу, температура і швидкість його подачі, як і тиск буферного газу в реакційній камері. Крім того, параметри ВНТ залежать від особливості реакційної камери, в якій відбувається синтез: розміру камери, розмірів та форми охолоджуючих пристроїв, чистоти графітових електродів, їх геометричної форми та розмірів.

Особливістю отримання ВНТ в порівнянні з фулеренами є обов'язкове використання каталізаторів. Без використання каталізатору електро-дуговим методом можна отримати лише фулерени. Каталізатор у вигляді порошкової суміші з графітом вводять безпосередньо в анод. Найчастіше в якості каталізатора використовують перехідні метали нікель, кобальт, залізо, а також

платину та мідь, причому, як показано дослідним шляхом, біметалічні каталізатори є більш активними в порівнянні з одним металом.

Не дивлячись на конструкційну простоту методу та доступність його реалізації, електро-дуговий метод синтезу ВНТ має ряд суттєвих недоліків, основним з яких є неможливість організації неперервного процесу отримання ВНТ. Крім того, вихід ВНТ в даному методі є невисоким (до 30%). Осад, який утворюється при десублімації карбону, містить крім ВНТ у великій кількості частинки графіту, аморфного карбону, фулерени, а також частинки металу-каталізатору. ВНТ, отримані електро-дуговим методом, вимагають ретельного, багатоступеневого очищення. Велика кількість параметрів, які зумовлюють кількісний вихід та якість ВНТ, що утворюються при електро-дуговому синтезі, ускладнює моделювання процесу зародження та зростання ВНТ. На теперішній час не створено адекватної математичної моделі утворення ВНТ при електро-дуговому синтезі.

Лазерно-термічний метод (лазерна абляція графітової мішені) був вперше застосований для отримання ВНТ в 1995 році, хоча цей метод був відомий раніше і саме за допомогою такого методу були відкриті в 1985 році фулерени. Реакційна камера являє собою кварцеву трубку діаметром 2.5 см та довжиною 50 см. В камері розміщений графітовий стержень діаметром (1 – 2) см, легований каталізаторами Ni, Ni-Co, Ni-Fe, Co-Fe, Pd-Pt. Реакційну камеру розміщують в пічці і попередньо розігрівають до ~ 1500 К. Реакційна камера продувається інертним газом зазвичай, аргоном з швидкістю (0.2-2.) см/с, при цьому тиск газу в реакційній камері складає 66.5 кПа. Графітовий стержень опромінюється неодимовим лазером з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм в імпульсному режимі з частотою імпульсів 10 Гц, тривалістю імпульса 10 нс та потужністю в імпульс $\sim (1 - 2)$ кВт. Температура на поверхні графітового стержня складає ~ 3500 К. Продукти десублімації графіту, що містять ВНТ, осаджуються на мідному стержня, який охолоджується водою, а також на внутрішніх стінках реакційної камери та на зворотньому боці графітового стержня. Осад, який утворюється при лазерній абляції графітової мішені,

містить, в середньому, до (30-35)% ВНТ, ~ 20% аморфного карбону, ~ 15% графіту, ~15% фулеренів, до 10% металу-катализатору та 10% вуглеводнів. До недоліків даного методу отримання ВНТ можна віднести ті ж пункти, які були відмічені для електро-дугового отримання ВНТ. Це невеликий вміст ВНТ в кінцевому продукті, наявність значної кількості домішок, що вимагає складної, декілька стадійної очистки осаду для виділення ВНТ.

II Отримання нанокарбону методами, в яких нанокарбонові структури утворюються в результаті осадження атомів карбону при температурному розпаді карбонвмісних речовин.

Даними методами отримують, в основному, ВНТ. За складом вихідних для температурного розпаду речовин та за особливостями проведення самого процесу розпаду в цій групі виділяють два типи процесів, в результаті яких отримують ВНТ. Якщо в якості вихідної сировини використовують вуглеводні, то говорять про отримання ВНТ високотемпературним піролізом вуглеводнів. Інший метод полягає в використанні як вихідної речовини монооксиду карбону. В цьому випадку говорять про отримання ВНТ в реакції диспропорціонування монооксиду карбону.

Високотемпературний піроліз -це розпад речовин при нагріванні до високих температур в атмосфері, що не підтримує горіння, тобто, в атмосфері, що не містить кисень. Отримання ВНТ методом високотемпературного піролізу вуглеводнів аналогічно отриманню даним методом графітових матеріалів. Різниця полягає в температурних інтервалах, в яких відбувається піроліз, та в катализаторах, використання яких при отриманні ВНТ є обов'язковим. При отриманні методом піролізу ВНТ температура піролізу, зазвичай, не перевищує 1300 К, оскільки при більш високих температурах починається інтенсивне утворення аморфного карбону. Отримання волокнистого карбону методом піролізу вуглеводнів було відомо більша ста років назад: перший патент на виготовлення трубчастих форм вуглецю методом піролізу суміші метану та водню був виданий ще в 1889 році. Проте, для отримання ВНТ цей метод був

вперше застосований в 1997 році. В якості вихідної сировини при отриманні ВНТ методом піролізу вуглеводнів використовують, як правило, насичені (метан, етан, пропан, пентан), ненасичені (етилен, пропілен, ацетилен), ароматичні (бензол, нафталін, пірен) вуглеводні. Також в якості вихідної сировини можливо використання кисеньвмісних сполук, так як спирти (метанол, етанол, пропанол), кетони (ацетон), сахароза та деяких інших.

Вперше використання реакції диспропорціювання монооксиду карбону на залізному каталізаторі для отримання волокнистого карбону було запропоновано ще в 1890 році. Вуглецеві нанотрубки були вперше отримані каталітичним розпадом монооксиду карбону в 1995 році. З того часу даний метод неперервно вдосконалюється і на сьогоднішній день є найбільш поширеним методом отримання як багатостінних, так і одностінних вуглецевих нанотрубок.

Реакція диспропорціювання монооксиду карбону відбувається згідно до рівняння:



В результаті реакції диспропорціювання карбон, який в монооксиді карбону має ступінь окислення $2+$, перетворюється на чистий карбон (у вигляді впорядкованої карбонової фази (ВНТ, нанографіт)) та діоксид карбону (вуглекислий газ) з ступенем окислення $4+$. Реакція диспропорціювання СО в різних процесах може відбуватися при температурах від 700 К до 1300 К.

При низькотемпературному розпаді СО (720 К) отримують багатостінні ВНТ, параметри структури яких при однакових термодинамічних умовах проведення реакції диспропорціювання визначаються речовиною метала каталізатора.

Методом диспропорціювання монооксиду карбону отримують бездефектні одностінні ВНТ в процесах HiPco та CoMoCat . Дані методи отримання одностінних ВНТ на сьогоднішній день є найкраще розробленими і дозволяють отримувати ОВНТ в промислових масштабах.

HiPco процес (High Pressure CO) являє собою реакцію

диспропорціювання СО на нанорозмірних частинках заліза, які утворюються безпосередньо в реакційній зоні при розпаді парів карбонілу заліза ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) при температурі ~ 1300 К. В результаті НіРсо процесу отримують одностінні ВНТ діаметром $(0.7 - 1.1)$ нм (Рис. 3.24), які складають 70% осаду, що утворюється. Крім того, осад містить $\sim 20\%$ залишків частинок каталізатору – заліза та $\sim 10\%$ нетрубчастих форм карбону. Серед складнощів організації НіРсо процесу - необхідність поєднання високої температури в реакційній зоні (1300 К) та високого тиску парів карбонілу залізу (до 10 атмосфер), оскільки карбоніл залізу розпадається при нормальному тиску вже при температурі 330 К. Крім того, карбоніл заліза є пожежонебезпечною речовиною, монооксид карбону є дуже токсичним газом, що також ускладнює процес отримання ОВНТ. Також кінцевий продукт НіРсо процесу містить в достатньо великій кількості частинки заліза, що значно здорожує процес очищення ОВНТ.

В основу ще одного методу отримання одностінних ВНТ покладений процес СоМоСАТ (каталізатори кобальт та молібден). В процесі СоМоСАТ монооксид карбону розкладається за температури $(1000 - 1250)$ К та тиску ~ 5 атмосфер на псевдозрідженому шарі кобальт-молібденового порошкоподібного каталізатору. В результаті процесу СоМоСАТ утворюються одностінні ВНТ діаметром від 0.8 нм до 1.2 нм, причому, чим нижчою є температура в реакційній камері, тим меншим є діаметр ОВНТ. До переваг даного методу можна віднести більший вихід ОВНТ на одиницю маси каталізатора в порівнянні з НіРсо процесом, а також меншу токсичність і відсутність пожежонебезпеки у каталізатора. Разом з тим для ОВНТ, отриманих за методикою СоМоСАТ, дуже ускладнений процес очищення. Залишки металів-каталізаторів можуть бути видалені тільки із застосуванням фтористоводневої кислоти

Методи отримання ВНТ внаслідок температурного розпаду карбонвмісних речовин можуть бути застосовані для вирощування масивів орієнтованих ВНТ (матричний синтез ВНТ). В якості підкладинок для вирощування масивів орієнтованих ВНТ використовують поруваті мембрани з

оксиду алюмінію Al_2O_3 або молекулярні сита. Поруваті мембрани виготовляють електрохімічним окисленням чистого алюмінію. Матричний синтез є перспективним методом отримання ВНТ для такого застосування, в якому необхідно однакова орієнтація ВНТ, наприклад, при використанні ВНТ в якості катодів електронно-променевих трубок. Проте, на сьогоднішній день матричний синтез залишається дороговартісним методом за рахунок високої вартості підкладинок, їх малих розмірів, а також необхідності застосування сильних хімічних реагентів для видалення підкладинок.

Методи отримання графену та нанографітових структур

Для дослідження та практичного використання графену необхідним є отримання його у великих кількостях при мінімальних витратах. Розглянемо детальніше методи отримання графену та нанографітових структур, які на сьогоднішній день набули найбільшого поширення.

Метод механічного розшарування трьохвимірного графіту (скотч-метод) – це метод, яким були отримані перші зразки графену. Для отримання графену даним методом зразки монокристалічного гексагонального графіту (природний гексагональний графіт або високо орієнтований піролітичний графіт) щільно притирається до поверхні іншої речовини і залишає на ній окремі лусочки, серед яких трапляються лусочки, що містять один, два, три графітові шари. В якості речовини, до якої притирають графіт, найчастіше використовують оксид кремнію. Далі за допомогою атомного силового мікроскопу серед графітових лусочок на поверхні підкладинки виявляють одношарові лусочки. Даним методом отримують бездефектні зразки графену найвищої якості. Але значна трудомісткість процесу і малий вихід кінцевого продукту зумовлюють використання цього методу отримання графену виключно в лабораторних умовах для дослідницьких цілей.

Методи осадження атомів карбону при сублімації графіту, які широко використовують для отримання нанокарбонових структур, зокрема, фулеренів і вуглецевих нанотрубок. Так відомий спосіб отримання одношарового графену при осадженні атомів карбону, що випаровуються з графітових електродів в

електричній дузі, на нікелеву підкладку.

Метод отримання епітаксiального графену при термічному розпаді карбiду кремнію. Карбiд кремнію SiC, шари якого є викривленими, відпалюється при температурі ~ 1600 K в надвисокому вакуумі. При цьому відбувається сублімація кремнію з поверхневих шарів і на поверхні кристалу карбiду кремнію утворюється шар графену.

Найбільшу групу методів отримання графену та нанографітових структур складають хімічні методи. Саме хімічні методи є найбільш перспективними для виробництва графену та нанографіту в промислових масштабах, оскільки дозволяють отримувати дані матеріали у великих кількостях при найменших затратах, використовувати різні типи карбонової сировини, зокрема такої, виробництво якої також може відбуватися в промислових умовах, проводити одночасно з отриманням функціоналізацію та модифікацію поверхні графену. Серед недоліків цієї групи методів, в першу чергу, відмітимо неможливість завжди отримати саме графен, як одношарову структуру, дуже часто даними методами є можливість отримати тільки нанографітові структури з декількома графітовими шарами.

На рисунку наведені загальна схема отримання з використанням в якості сировини різних карбонових та графітових матеріалів та сполук на їх основі.

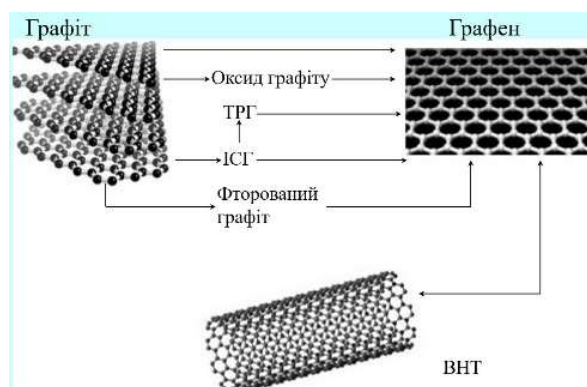


Рис. 2. Загальна схема отримання графену з різних карбонових та графітових матеріалів та сполук на їх основі

Як видно з рисунку, графен може бути отриманий як напряму з графіту,

так і з структур та сполук на основі графіту: окисленого графіту, інтеркальованого графіту, терморозширеного графіту, фторованого графіту, а також вуглецевих нанотрубок.

Хімічними методами графен отримують в рідкому середовищі. На першому етапі отримують колоїдні дисперсії на основі структур або сполук, що містять пачки графенових шарів. На другому етапі графенові пачки розщеплюють на окремі графени, долаючи сили притягання між окремим графітовими шарами та стабілізуючи окремі графени в дисперсії.

Найбільш поширений хімічний метод отримання графену та графеноподібних структур – це метод відновлення оксиду графіту. Оксид графіту є продуктом змінного складу і не являє собою хімічну сполуку. Утворюється оксид графіту при обробці вихідного графіту сильними окиснювачами, такими як розчин хлорату калію в концентрованій азотній кислоті або розчин перманганату калію в концентрованій сірчаній кислоті. В результаті такої обробки частково руйнуються ковалентні зв'язки між атомами карбону в графітових шарах, до обірваних в'язків приєднуються різноманітні кисеньвмісні функціональні групи (гідроксильні, карбоксильні, кетонів), внаслідок чого графітові шари стають гідрофільними і утворюють у воді стійкі колоїдні дисперсії. Обробку сильними окиснювачами проводять на першому етапі отримання графену. На другому етапі оксид графіту відновлюють з використанням водного розчину гідразину, гідрида натрію або розчину тетраборату натрію в сірчаній кислоті, при цьому гідразин не відновлює карбоксильні групи на кромках графітових шарів. При відновленні оксиду графіту гідрофільність графітових шарів поступово зменшується, при цьому спостерігається осадження відновлених графенових шарів. Утворений з графенових шарів осад не піддається диспергуванню навіть при застосуванні УЗ обробки, тому для попередження утворення осаду в дисперсію додають водорозчинні полімери або поверхнево активні речовини. Кінцевий продукт називають хімічно відновленим графеном.

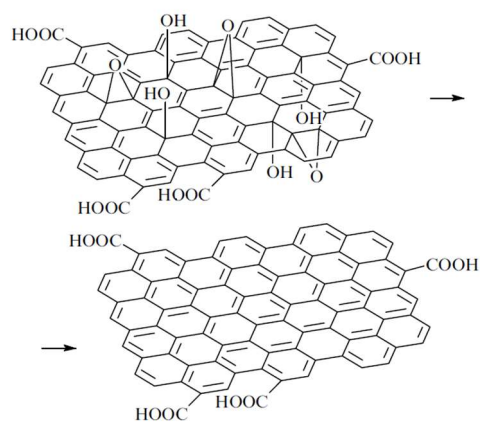


Рис. 3. Схема отримання графену через відновлення оксиду графіту

2. Структура одноштинних вуглецевих нанотрубок. Хіральні та ахіральні вуглецеві нанотрубки, індекси хіральності (питання 13)

Одноштинні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) утворюються при згортанні двовимірного графітового шару в безшовний циліндр. В залежності від напрямку згортання графітового шару ОВНТ бувають хіральні та ахіральні. В свою чергу, ахіральні ОВНТ можуть бути крісельного типу (armchair type) та типу зіг-заг (zig-zag type).

Для ахіральних трубок крісельного типу графітовий шар згорнутий таким чином, що у шестикутників є такі сторони, які перпендикулярні осі ОВНТ, для ахіральних трубок типу зіг-заг графітовий шар згорнутий так, що у шестикутників є такі сторони, які паралельні осі трубок. У хіральних ОВНТ всі сторони шестикутників орієнтовані під певним кутом до осі ОВНТ (Рис. 1).

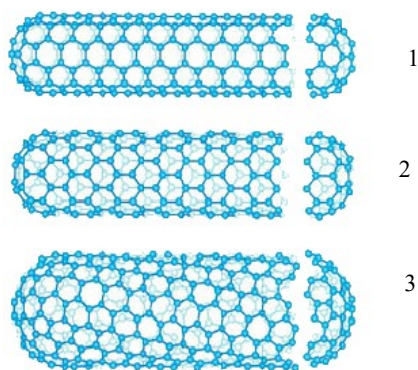


Рис. 1. Типи ОВНТ. 1 – ахіральна крісельного типу, 2 – ахіральна типу «зіг-заг», 3 – хіральна

ОВНТ є оболонковими структурами, це означає, що циліндри з обох боків також повинні бути закриті. З обох боків циліндри закриті напівсферичними поверхнями, так званими «шапочками», які є половинками фулеренів відповідного діаметру, і відповідно, містять по 6 п'ятикутників. Таким чином, в оболонкових циліндричних структурах п'ятикутники присутні тільки в «шапочках».

Двовимірна структура поверхні ОВНТ описується за допомогою вектора хіральності \vec{R} , який визначається згідно до рівняння (1):

$$\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1)$$

де \vec{a}_1 та \vec{a}_2 – вектори, на яких побудована елементарна комірка двовимірного графіту, модулі векторів \vec{a}_1 та \vec{a}_2 є однаковими і дорівнюють модулю вектора елементарної трансляції двовимірного графіту \vec{a} : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}| = 0.246$ нм, n та m – цілі числа, які називають індексами хіральності.

На рисунку 2 наведена розгортка графітового шару, вказані напрямки векторів \vec{a}_1 та \vec{a}_2 , а також вектора хіральності \vec{R} .

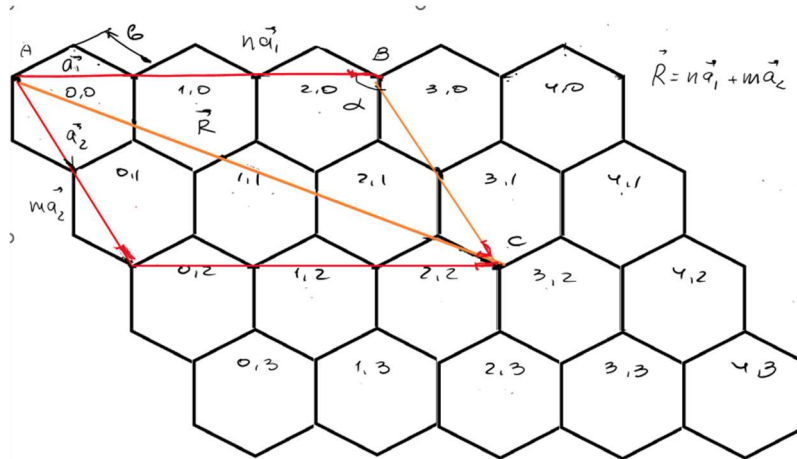


Рис. 2. Розгортка графітового шару з вказаними напрямками векторів \vec{a}_1 та \vec{a}_2 та вектора хіральності \vec{R}

Як видно з рисунка, система координат, в якій будується вектор хіральності, є косокутною, кут між напрямками осей співпадає з кутом між векторами \vec{a}_1 та \vec{a}_2 , на яких побудована елементарна комірка графітового шару. Вектор хіральності проводиться від початку координат, до шестикутника, який співпадає з шестикутником на початку координат при згортанні графітового шару. Відповідно, індекси хіральності є координатами того шестикутника, який співпадає з шестикутником з координатами $(0, 0)$ при згортанні графітового шару, або, іншими словами вказують на те скільки разів вектори \vec{a}_1 та \vec{a}_2 треба відкласти вздовж координатних осей, щоб отримати необхідний вектор хіральності.

Отримаємо формулу, яка пов'язує індекси хіральності з діаметром одностінної нанотрубки. Як вже вказувалося, вектор хіральності для ОВНТ з індексами хіральності (n, m) з'єднує початок координат з шестикутником з координатами n та m .

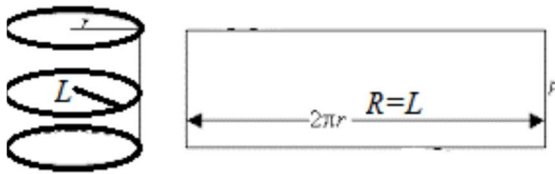


Рис. 3. Згортання графітового шару в циліндр

Отже, при згортанні графітового шару в циліндр модуль вектора хіральності дорівнює довжині кола L , яке утворюється при перерізі ОВНТ площиною,

перпендикулярною до вісі ОВНТ (Рис. 3): $|\vec{R}| = L$, $L = \pi d$, d – діаметр кола, а отже, і діаметр ОВНТ.

З трикутника ABC (Рис. 2) за теоремою косинусів:

$$|AC|^2 = |AB|^2 + |BC|^2 - 2|AB| \cdot |BC| \cdot \cos 120^\circ \quad (2)$$

$$|AC| = |\vec{R}|, |AB| = |n\vec{a}_1| = na, |BC| = |m\vec{a}_2| = ma,$$

$$\cos 120^\circ = -0.5.$$

Перепишемо (2) у вигляді:

$$|\vec{R}|^2 = (na)^2 + (ma)^2 + 2nma^2 \cdot 0.5.$$

$$\text{Або } |\vec{R}| = a\sqrt{n^2 + nm^2 + nm}, |\vec{R}| = \pi d \Rightarrow$$

Діаметр ОВНТ з індексами хіральності n та m :

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm^2 + nm}, \quad (3)$$

де a – модуль вектора елементарної трансляції. Запишемо модуль вектора елементарної трансляції через відстань b між сусідніми атомами карбону в шарі, тобто, виразимо a через сторону шестикутника b : $a = b\sqrt{3}$, $b = 0.1418$ нм. Таким чином, вираз, який пов'язує діаметр ОВНТ з індексами хіральності, може бути записаний як:

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (4)$$

Як вже вказувалося, для ахіральних трубок типу зіг-заг графітовий шар згорнутий так, що у шестикутників є такі сторони, які паралельні осі трубок. Як випливає з рисунку 1, таке можливе, якщо при згортанні графітового шару з шестикутником з координатами (0,0) співпадає шестикутник з координатами (n,0) або (0,m) (Рис. 4). Отже, для ахіральних трубок типу зіг-заг індекси

хіральності $(n,0)$ або $(0,m)$.

Для ахіральних трубок крісельного типу графітовий шар згортається таким чином, що у шестикутників є сторони, перпендикулярні осі ОВНТ. Як видно з рисунку 4, таке можливо, якщо вісь згортання ОВНТ перпендикулярна вектору хіральності або, іншими словами, якщо вісь згортання спрямована вздовж короткої діагоналі, а вектор хіральності —, відповідно, вздовж довгої діагоналі ромба. Це означає, що для ахіральних трубок крісельного типу індекси хіральності є рівними (n,n) .

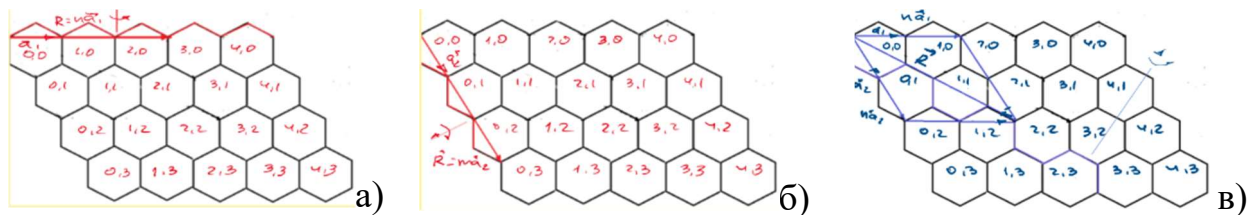


Рис. 4. Вектори хіральності для ахіральних трубок типу зіг-заг (а, б) та крісельного типу (в)

Отримаємо вирази для діаметру ахіральних ОВНТ з формули (4). Для ОВНТ типу зіг-заг:

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{\pi} n \text{ для трубок з індексами хіральності } (n,0) \text{ або} \quad (5)$$

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{\pi} m \text{ для трубок з індексами хіральності } (0,m).$$

Для ОВНТ крісельного типу:

$$d = \frac{3b}{\pi} n. \quad (6)$$

Отже, діаметр трубки крісельного типу при однаковому значенні індексу хіральності більший, ніж діаметр трубки типу зіг-заг в $\sqrt{1.7}$ раз.

Ще одним параметром, який використовується для опису двовимірної структури поверхні ОВНТ, є кут хіральності θ . Кут хіральності показує, наскільки конфігурація даної одностінної трубки відрізняється від конфігурації ахіральної труби типу зіг-заг. Кут θ може змінюватися в інтервалі від 0^0 до 30^0 .

Як випливає з рисунку 5, кут хіральності θ для ОВНТ з індексами хіральності (n,m) , це кут між вектором хіральності для ахіральної трубки типу зіг-заг і вектором хіральності ОВНТ з індексами хіральності (n,m) .

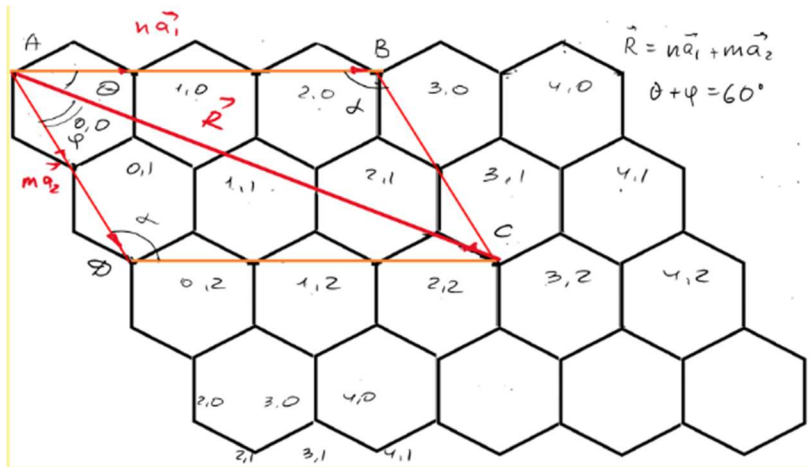


Рис 5. Визначення кута хіральності ОВНТ

З трикутника ABC за теоремою синусів (Рис.4):

$$\frac{\sin\theta}{|BC|} = \frac{\sin 120^\circ}{|AC|}, \sin 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}, |BC| = |m\vec{a}_2| = ma,$$

$$|AC| = |\vec{R}| = a\sqrt{n^2 + nm^2 + nm} \Rightarrow$$

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm^2 + nm}},$$

$$\cos\theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + nm^2 + nm}}, \text{ відповідно}$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \text{ або } \operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{3}n}{2m+n} \quad (7)$$

Для ОВНТ крісельного типу $\operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{3}}{3}$ і кут хіральності $\theta = 30^\circ$, для ОВНТ типу зіг-заг $\operatorname{tg}\theta = 0$ і, відповідно, $\theta = 0^\circ$ або $\operatorname{tg}\theta = \sqrt{3}$ і $\theta = 60^\circ$. Як вже вказувалося вище, прийнято подавати кут хіральності в діапазоні від 0° до 30° . Тому, якщо для хіральної ОВНТ визначений кут хіральності θ більший, ніж 30° , то як кут хіральності розглядають кут між вектором хіральності для ахіральної трубки типу зіг-заг з індексами хіральності $(0, m)$ та вектором хіральності даної трубки (кут φ на рисунку 4).

3. Зонна структура одностінних вуглецевих нанотрубок різної хіральності (питання 12)

Ахіральна одностінна вуглецева нанотрубка крісельного типу (індекси хіральності (n,n)). Подамо одностінну вуглецеву нанотрубку з індексами (n,n) як результат згортання стрічки, яка вирізана з графітового шару таким чином, що трансляційна ось нанотрубки співпадає з віссю Y графітового шару (Рис. 1).

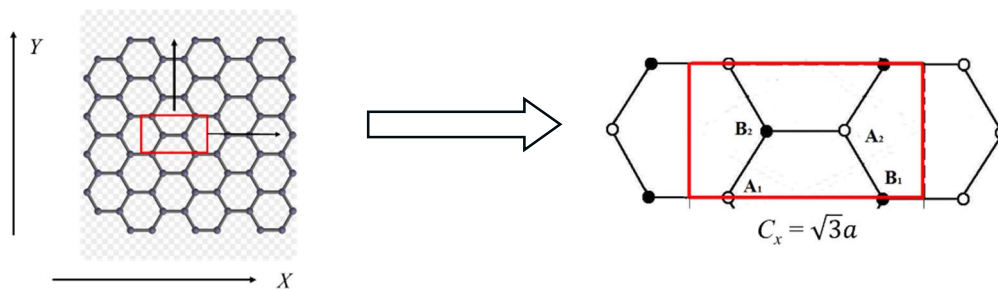


Рис. 1. Елементарна комірка ОВНТ крісельного типу з врахуванням обертання навколо осі ВНТ

При цьому трансляція графітового шару вздовж осі X при переході до ВНТ (n,n) співпадає з обертанням на n кроків навколо осі Y ВНТ. Отже, ОВНТ (n,n) є циклічною в двох напрямках.

Таким чином, елементарна комірка ОВНТ (n,n) являє собою прямокутник з сторонами $C_y = a$ та $C_x = \sqrt{3}a$, де a – модуль вектора елементарної трансляції графітового шару. Елементарна комірка містить чотири атоми, з яких два атоми типу А та два атоми типу В (атоми типу А та В в графітовому шарі – це атоми, які не можуть бути одночасно суміщеними ані при яких трансляціях графітового шару).

Базисні блохівські функції для чотирьох атомів карбону, що містяться в елементарній комірці ОВНТ, мають вигляд:

$$\begin{aligned}
\psi_{A_1}^\pi &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{A_1}^\pi(r - l_x c_x - l_y c_y) \\
\psi_{B_1}^\pi &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{B_1}^\pi(r - l_x c_x - l_y c_y) \\
\psi_{A_2}^\pi &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{A_2}^\pi(r - l_x c_x - l_y c_y) \\
\psi_{B_2}^\pi &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l_x, l_y} e^{i(k_x l_x c_x + k_y l_y c_y)} p_{B_2}^\pi(r - l_x c_x - l_y c_y),
\end{aligned} \tag{1}$$

де $p_{A_1}^\pi, p_{A_2}^\pi, p_{B_1}^\pi, p_{B_2}^\pi$ – хвильові функції π -електронів відповідних атомів, L – кількість атомів в ланцюгу, k_x та k_y хвильові вектори в оберненому просторі.

В наближенні найближчих сусідів секулярне рівняння для визначення дисперсійного співвідношення записується у вигляді:

$$\det \begin{vmatrix}
\alpha_\pi - E & \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle & 0 & \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle \\
\langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_1}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E & \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle & 0 \\
0 & \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E & \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle \\
\langle \psi_{B_2}^\pi | H | \psi_{A_1}^\pi \rangle & 0 & \langle \psi_{B_2}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle & \alpha_\pi - E
\end{vmatrix} = 0, \tag{2}$$

де

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle &= \gamma_0 e^{ik_x c_x} \\
\langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle = \gamma_0 (1 + e^{ik_y c_y}) \\
\langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \gamma_0,
\end{aligned} \tag{3}$$

α_π – енергія π -електронів у вільному атомі карбону, γ_0 – інтеграл перекриття хвильових функцій π -електронів в сусідніх атомах карбона в шарі.

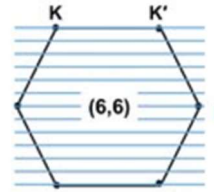
Розв'язком даного рівняння є дисперсійне співвідношення

$$E(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{k_y c_y}{2} \cos \frac{k_x c_x}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y c_y}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Проекція на вісь Y хвильового вектора оберненої решітки k_y співпадає з трансляційним хвильовим вектор нанотрубки k , а проекції хвильового вектора на вісь X відповідає набір значень k_x : $k_x^m = \frac{m}{n} \cdot \frac{2\pi}{c_x}$.

$$\text{Отже, } k_y = k, \quad -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}, \quad k_x^m = \frac{m}{n} \cdot \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, m \in N, m \leq n. \quad (5)$$

В зворотньому просторі перша зона Бріллюена для ОВНТ (n,n) має вигляд окремих рисок (Рис.2).



Остаточний вигляд дисперсійного співвідношення для ахіральної ВНТ крісельного типу:

Рис. 2. Перша зона Бріллюена для ОВНТ крісельного типу

$$E_{n,m}^\pm(k) = \alpha_\pi \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{ka}{2} \cos \frac{\pi m}{n} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Знак «+» в виразі (6) відповідає зоні провідності, знак «-» - валентній зоні, валентна зона повністю заповнена, зона провідності, рівень Фермі співпадає з положенням енергії α_π .

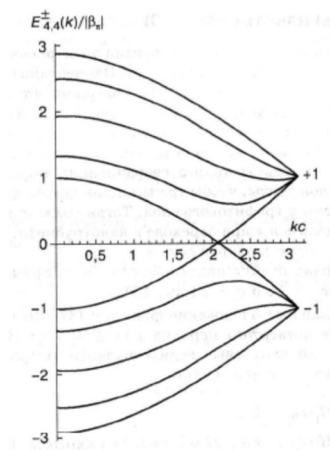


Рис. 3. Структура π -зон ОВНТ (4,4)

На рисунку 3 наведена як приклад структура π -зон ОВНТ крісельного типу з індексами хіральності (4,4). Як видно з рисунку, положення енергетичних рівнів в валентній зоні і зоні провідності симетрично відносно рівня Фермі. Для $n = m$ згідно до рівняння (6) в центрі зони Бріллюена ($k = 0$) та на краях

першої зони ($k = \pm\pi/a$) $E_{n,m}^\pm = \alpha_\pi \pm \gamma_0$. При $k = \frac{2}{3} \cdot \frac{\pi}{a}$ має місце торкання валентної зони і

зони провідності. Таким чином, між валентною зоною та зоною провідності для ахіральних ОВНТ крісельного типу відсутня заборонена зона, такі трубки мають металевий тип зонної структури.

Ахіральна одностінна вуглецева нанотрубка типу зіг-заг (індекси

хіральності $(n,0)$ або $(0,m)$. Ахіральна одностінна вуглецева нанотрубка типу зіг-заг аналогічно ахіральній нанотрубці крісельного типу також є циклічною в двох напрямках: трансляційна ось нанотрубки співпадає з віссю Y графітового шару, а трансляція вздовж осі X переходить в обертання навколо осі ОВНТ. Елементарна комірка для ОВНТ типу зіг-заг має вигляд прямокутника, але оберненого на 90° в порівнянні з ОВНТ крісельного типу (Рис. 4). Сторони прямокутника складають $C_x = a$ та $C_y = a\sqrt{3}$.

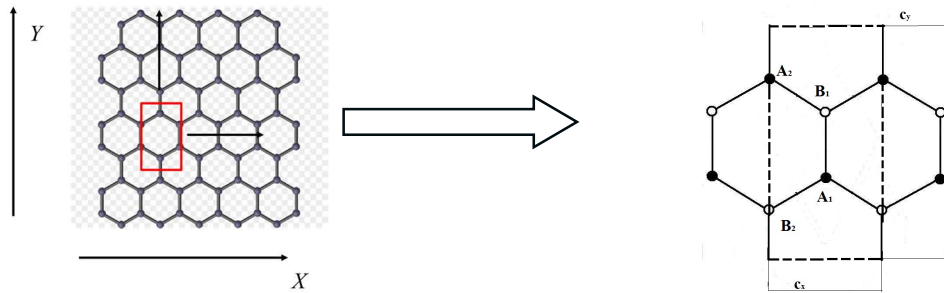


Рис. 4. Елементарна комірка ОВНТ типу зіг-заг з врахуванням обертання навколо осі ВНТ

Елементарна комірка містить чотири атоми, з яких два атоми типу А та два атоми типу В.

Чотири базисні блохівські функції (1) і секулярне рівняння (2) для визначення дисперсійного співвідношення вигляд не змінюють, але вирази для енергії взаємодії атомів, які містяться в елементарній комірці ОВНТ, зазнають змін.

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_1}^\pi \rangle &= \gamma_0, \\ \langle \psi_{A_1}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \langle \psi_{B_1}^\pi | H | \psi_{A_2}^\pi \rangle = \gamma_0 (1 + e^{ik_x c_x}) \\ \langle \psi_{A_2}^\pi | H | \psi_{B_2}^\pi \rangle &= \gamma_0 e^{ik_y c_y}, \end{aligned} \quad (6)$$

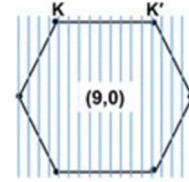
Дисперсійне співвідношення набуває вигляд

$$E(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{k_y c_y}{2} \cos \frac{k_x c_x}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x c_x}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Як і для ОВНТ крісельного типу проекція хвильового вектору k_y співпадає з

напрямком трансляційного хвильового вектору k нанотрубки, але k змінюється в інтервалі $-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < k < \frac{\pi}{\sqrt{3}}$. Проекції хвильового вектора k_x відповідає дискретний набір значень $k_x^m = \frac{m}{n} \cdot \frac{2\pi}{c_x} = \frac{m}{n} \cdot \frac{2\pi}{a}$, $m \in N, m \leq n$.

Перша зона Бріллюена для ОВНТ типу зіг-заг має вигляд окремих ліній, обернених на кут 90° відносно зони



Бріллюена для трубок крісельного типу (Рис.5).
Рис. 5. Зона Бріллюена для ОВНТ типу зіг-заг

Остаточно з врахуванням значень k_x та k_y для ОВНТ типу зіг-заг дисперсійне співвідношення набуває вигляду:

$$E_{n,m}^{\pm}(k) = \alpha_{\pi} \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{k\sqrt{3}a}{2} \cos \frac{\pi m}{n} + 4 \cos^2 \frac{\pi m}{n} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

На рисунку 6 наведені розрахована згідно до (7) зонна структура для ОВНТ з індексами хіральності (9,0) та (10,0).

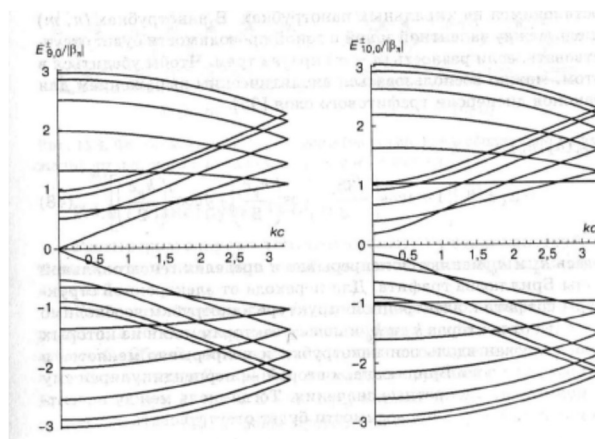


Рис. 6. Зонна структура ОВНТ типу зіг-заг з індексами хіральності (9,0) та (10,0)

Як впливає з рисунку, обидві нанотрубки є трубками типу зігзаг, але вони мають різний вигляд структури π -зон. Для ОВНТ з індексами хіральності (9,0) валентна зона і зона провідності торкаються в центрі зони Бріллюена (при $k = 0$), тобто, для таких ОВНТ зонна структура має металевий тип. Для ОВНТ з індексами хіральності (10,0) при всіх значеннях k відсутнє торкання валентної зони і зони провідності, тобто, в зонній структурі присутня заборонена зона.

Отже, для ОВНТ типу зіг-заг, для яких єдиний ненульовий індекс хіральності кратний трьом ($n = 3q$), має місце зонна структура металевого типу з торканням валентної зони і зони провідності в початку зони Брілюена. Для всіх інших ОВНТ типу зіг-заг спостерігається зонна структура напівпровідникового типу з забороненою зоною між зонами провідності і валентною зоною.

Для хіральних одностінних вуглецевих нанотрубок (індекси хіральності (n,m)) дисперсійне співвідношення можна записати на основі дисперсійного співвідношення для графітового шару:

$$E(k_x, k_y) = \alpha_\pi \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y c}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y c}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Проте, на відміну від графітового шару, для якого проекції хвильового вектора на напрямки X та Y змінюються неперервно в межах першої зони Брілюена, для одностінних ВНТ проекція хвильового вектора k_y співпадає з напрямком трансляційного хвильового вектора k , а хвильовий вектор k_x приймає дискретні значення. Хіральні ОВНТ будуть мати зонну структуру металевого типу (в зонній структурі відсутня заборонена зона), якщо різниця індексів хіральності ОВНТ кратна трьом: $n - m = 3q$. При цьому валентна зона і зона провідності торкаються в центрі зони Брілюена (хвильовий вектор $k = 0$). Для всіх інших хіральних ОВНТ зонна структура має напівпровідниковий характер, причому, як виявилось, ширина забороненої зони обернено пропорційна діаметру ОВНТ.

4. Концентраційні та температурні залежності електропровідності полімерних композитів на основі нановуглецевих структур. Перколяційна модель (питання 14)

В якості наповнювача полімерних композитів використовують широкий спектр нанокарбонових та графітових матеріалів різної мірності та форми, зокрема, це шаруваті структури (природний дисперсний графіт, графітові нанопластили (ГНП), терморозширений графіт (ТРГ)), ниткоподібні карбонові структури (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), вуглецеві волокна) та інші. Серед переваг полімерних композитів з нанокарбоновим наповнювачем, в першу чергу, можна виділити їх малу густину, високу корозійну та хімічну стійкість. Особливо треба відмітити також можливість отримання на основі полімерних композитів з нанокарбоновим наповнювачем електропровідних систем з малою концентрацією струмопровідної компоненти.

На рисунку 1 наведені концентраційні залежності провідності полімерних композитів з різними нанокарбоновими наповнювачами.

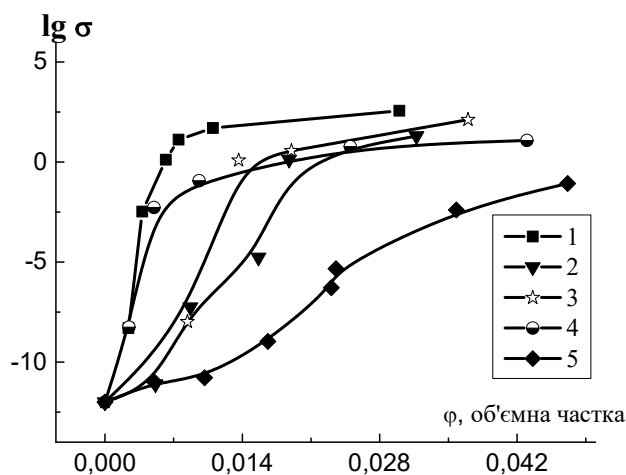


Рис. 1. Концентраційні залежності електропровідності для полімерних композитів на основі епоксидної смоли з різними типами вуглецевих наповнювачів 1 – ТРГ, 2 – ТРГ двічі розширений і диспергований, 3 – ТРГ двічі розширений, 4 – ВНТ, 5 – ГНП.

Як видно з рисунку, залежності електропровідності σ від концентрації наповнювача для всіх наповнювачів крім ГНП мають перколяційний характер, тобто, зростання провідності композита на декілька порядків (до 15 порядків) спостерігається у вузькому інтервалі концентрацій. Для полімерного композиту, в якому, як наповнювач, використовуються ГНП, зростання провідності спостерігається в більш широкому інтервалі температур.

Таким чином, залежність електропровідності полімерного композиту від вмісту вуглецевого наповнювача має пороговий характер і може бути описаною в рамках теорії перколяції.

Перколяційний перехід є геометричним фазовим переходом другого роду. Поріг перколяції розділяє дві фази: в одній фазі існують кластери скінченних розмірів, а в іншій існує один нескінченний кластер. Утворення неперервного кластеру з частинок наповнювача в полімерному композиті спричинює різке зростання провідності композиту.

Електропровідність двокомпонентної суміші в рамках моделі електропровідної сітки з блокованими вузлами в околі порогу перколяції подається як:

$$\sigma = \sigma_f(\varphi - \varphi_{cr})^t \quad (1)$$

де t – критичний індекс, який для моделі трьохвимірної сітки з блокованими вузлами дорівнює 1.7, σ_f - електропровідність струмопровідного нанокарбонового наповнювача, φ_{cr} – критична концентрація або так званий поріг перколяції, тобто, така концентрація струмопровідного наповнювача в полімерному композиті, при якій формується неперервний кластер з частинок наповнювача.

Характеристики перколяційного переходу (поріг перколяції, ширина перколяційного переходу, значення критичного індексу) визначаються структурно-морфологічними особливостями наповнювача: розміром частинок, характерним співвідношенням геометричних розмірів та характером розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці. На значення критичного індексу

також впливає мірність системи: для двовимірної системи $t \approx 4/3$, для трьохвимірної системи $t \approx 2$.

При використанні в якості наповнювача сильно диспергованих нановуглецевих матеріалів (природний дисперсний графіт) зростання неперервного кластеру супроводжується утворенням великої кількості контактів частинка-полімер та контактів частинка-частинка з великим опором. Таким чином, формування неперервного кластеру при використанні сильно диспергованого наповнювача відбувається повільніше і при більш високому вмісті наповнювача. В результаті цього спостерігається уширення перколяційного переходу на концентраційних залежностях провідності.

На величину порогу перколяції істотно впливає форма частинок, яка описується через параметр *aspect ratio*. *Aspect ratio* визначається як відношення найбільшого лінійного розміру частинки наповнювача до найменшого розміру. В загальному випадку спостерігається така тенденція: чим вище значення *aspect ratio*, тим меншим є значення порогу перколяції $\phi_{кр}$.

Критична концентрація наповнювача $\phi_{кр}$ пов'язана із *aspect ratio* наступними співвідношеннями:

для частинок наповнювача у вигляді дисків товщиною h і діаметром d

$$\phi_{cr} \approx 1.46 \frac{h}{d} \quad (2)$$

для частинок наповнювача у вигляді видовжених еліпсоїдів

$$\phi_{cr} \approx 0.97 \frac{b}{a} \left(\frac{a}{b} \gg 1 \right), \quad (3)$$

де a і b , відповідно, найбільша та найменша півосі еліпсоїда.

Питомий опір полімерного композиту з нанокарбоновим наповнювачем може бути поданий у вигляді:

$$R_{CM} = \frac{\gamma^2 \pi \cdot h}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{F - \phi_{cr}}{\phi - \phi_{cr}} \right)^t \cdot \left(r_f(\theta) + R_c \cdot B(\delta) \right), \quad (4)$$

де: ϕ – об'ємний вміст нанокарбонового наповнювача, ϕ_{cr} – поріг перколяції, t – критичний індекс, F – параметр пакування, r_f – електроопір

окремої частинки нанокарбонового наповнювача, h – товщина пластинки, R_c – електроопір одиничного контакту між частинками наповнювача (безпосередній контакт, товщина полімерного прошарку $\delta = 0 \rightarrow B(\delta) = 1$); γ – множник, що змінюється від 1 до 2.

Електроопір одиничного контакту між частинками наповнювача залежить від власного питомого електроопору частинок графіту ρ_f , площі контакту S (або радіусу контактної плями a) між ними і тиску на контакт. У випадку контактування частинок сферичної форми для R_c можна записати наступні вирази:

при $a \gg l$ (контакт типу Хольма),

$$R_c = \frac{\rho_f}{2a}, \quad (5)$$

при $a \ll l$ (контакт типу Шарвіна)

$$R_c = \frac{\rho_{Gr}}{2a} \cdot \frac{l}{2a} \quad (6)$$

де l - довжина вільного пробігу носіїв струму в нанокарбоновій частинці

Температурна залежність провідності полімерного композиту з нанокарбоновим наповнювачем визначається, в першому наближенні, зміною з температурою трьох параметрів: 1) електроопір частинок нановуглецевого наповнювача R_f ; 2) контактний електроопір між частинками нановуглецевого наповнювача R_c ; 3) кількість неперервних електропровідних ланцюжків (шляхів проходження струму) через зразок N_{ch} .

Температурна залежність електроопору нановуглецевого наповнювача визначається температурними залежностями концентрації носіїв заряду та рухливості носіїв заряду. Вище температури вирождення ($\sim 77K$) концентрація носіїв заряду в нановуглецевих матеріалах зростає. Температурна залежність рухливості носіїв заряду зумовлена переважними механізмами розсіювання носіїв заряду в нанокарбоновому матеріалі. Для абсолютної більшості нановуглецевих матеріалів переважним механізмом розсіювання носіїв заряду є температуро незалежне розсіювання носіїв заряду на межах кристалітів. Таким

чином, для нановуглецевих наповнювачів провідність з температурою зростає. Характер температурної залежності контактного електроопору між частинками нановуглецевого наповнювача визначається температурною залежністю самого нановуглецевого наповнювача (він зменшується при зростанні температури) та зміною з температурою радіусу контактної плями. Таким чином, температурна залежність контактного опору є досить складною, оскільки визначається зміною з температурою декількох параметрів, температурні залежності яких не можна трактувати однозначно. Якщо температурний коефіцієнт лінійного розширення (КЛТР) для частинок нановуглецевого наповнювача та полімерної матриці є різним, то при зростанні температури збільшення розмірів полімерних прошарків між частинками або ланцюгами з нановуглецевого наповнювача приводить до виключення даних ланцюгів з процесу струмопереносу. Іншими словами, при певних умовах кількість струмопровідних каналів в композитному матеріалі при зростанні температури буде змінюватися, причому характер таких змін залежить, в першу чергу, від типу нановуглецевого наповнювача, його форми та aspect ratio.

В таблиці 1 наведені характеристики особливостей змін параметрів, що визначають електроопір, для різних типів нановуглецевих наповнювачів.

Таблиця 1. - Параметри, що визначають електроопір, для різних типів нановуглецевих наповнювачів.

| Тип нановуглецевого наповнювача | Циліндричні, aspect ratio ~ 1000 | Червякоподібні, aspect ratio ~ 100 | Червякоподібні, aspect ratio ~ 10-50 | Пластиначаті aspect ratio ~ 10 |
|---|--|---|--|--|
| Параметри, що визначають електроопір | | | | |
| Електроопір нановуглецевого наповнювача, R_f | З температурою зменшується за рахунок зростання концентрації носіїв заряду при температуро незалежному розсіюванні носіїв заряду | | | |
| Електропровідна структура | Розгалужена каркасна | Розгалужена каркасна | Невеликі струмопровідні кластери | Окремі струмопровідні кластери |
| Кількість контактів між частинками наповнювача | Відносно невелика | Велика | Значна | Дуже велика |
| Співвідношення між КЛТР полімеру α_n та α_f нановуглецевого наповнювача | $\alpha_n \sim \alpha_f$ | $\alpha_n \sim \alpha_f$ | $\alpha_n > \alpha_f$ | $\alpha_n \gg \alpha_f$ |
| Контактний електроопір, R_c | З температурою змінюється пропорційно зміні електроопору частинок | З температурою змінюється пропорційно зміні електроопору частинок | З температурою зростає за рахунок зменшення розмірів контактних плям | З температурою суттєво зростає за рахунок зменшення розмірів |

| | | | | |
|--|--|--|---|--|
| | наповнювача | наповнювача | | контактної плями та збільшення товщини полімерних прошарків між окреми наночастинками |
| Кількість струмопровідних каналів, N_{ch} | Велика, кількість практично не змінюється з температурою | Велика, кількість слабо змінюється з температурою | Обмежена, із зростанням температури кількість зменшується за рахунок виключення з провідної сітки окремих ланцюгів, полімерний прошарок між якими стає більше критичного розміру ~ 2 нм | |
| Співвідношення між факторами, що визначають електроопір | $R_f > R_c$ в усьому температурному інтервалі, що досліджувався | $R_f > R_c$ в усьому температурному інтервалі, що досліджувався | $R_f > R_c$ при $T < 240\text{K}$ $R_f < R_c$ при $T < 240\text{K}$ | $R_f > R_c$ при $T < 150\text{K}$ $R_f < R_c$ при $T < 150\text{K}$ |