

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи



Жмурова Анна Валерьевна

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ И
ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Зверева Марина Владимировна

Иркутск - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Термическая деструкция, кинетические параметры и электрическая проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов (обзор научной литературы)	11
1.1 Введение к главе 1.....	11
1.2 Полимер-неорганические нанокомпозиты как объект исследования.....	11
1.2.1 Структурное многообразие полимерных нанокомпозитов с неорганической нанофазой.....	11
1.2.2 Полимер-неорганические нанокомпозиты-термоэлектрики.....	13
1.3 Термическая деструкция полимер-неорганических нанокомпозитов.....	15
1.3.1 Термическая деструкция и термостойкость.....	15
1.3.2 Кинетические исследования (значение и этапы)	16
1.3.3 Термическая деструкция, термостойкость и кинетические параметры полимерных нанокомпозитов с неорганической нанофазой.....	24
1.3.4 Проблематика исследования термической деструкции полимер-неорганических нанокомпозитов.....	27
1.4 Электрическая проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов.....	27
1.4.1 Механизмы электропроводности неупорядоченных систем.....	27
1.4.2 Влияние неорганической нанофазы на электрическую проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов.....	31
1.5 Выводы к главе 1.....	36
Глава 2. Синтезы объектов исследования, методика и оборудование эксперимента...	39
2.1 Введение к главе 2.....	39
2.2 Материалы и методики синтезов.....	39
2.3 Методики эксперимента, применяемые при исследовании состава и морфологии объектов.....	43
2.4 Синхронный термический анализ	45
2.5 Методика измерения удельной электрической проводимости	49
2.6 Выводы к главе 2.....	50
Глава 3. Структурно-наноморфологические характеристики, термическая деструкция, кинетические параметры и электрическая проводимость нанокомпозитов исходных полимерных наностабилизирующих матриц (АГ, ПВТ и ПАНИ) и Bi_2Te_3 -, Te^0 -, Ag^0 -, Au^0 -содержащих нанокомпозитов, в том числе допированных МУНТ.....	51
3.1 Введение к главе 3.....	51
3.2 Получение и структурно-наноморфологические особенности нанокомпозитов...	52

3.2.1 Полимер-неорганические нанокомпозиты Bi_2Te_3 , Ag^0 , Au^0 на основе АГ.....	52
3.2.2 Нанокомпозиты ПВТ- Te^0	60
3.2.3 Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ПАНИ	66
3.3 Термическая деструкция и кинетические параметры деструкции АГ и нанокомпозитов на его основе.....	73
3.3.1 Термическая деструкция и термостойкость АГ.....	73
3.3.2 Кинетические параметры термической деструкции АГ.....	76
3.3.3 Термическая деструкция и термостойкость нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3	79
3.3.4 Кинетические параметры термической деструкции нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3	81
3.3.5 Термическая деструкция и термостойкость нанокомпозитов АГ- Ag^0	89
3.3.6 Кинетические параметры термической деструкции нанокомпозитов АГ- Ag^0	95
3.3.7 Термическая деструкция и термостойкость нанокомпозитов АГ- Au^0	107
3.3.8 Кинетические параметры термической деструкции нанокомпозитов АГ- Au^0	113
3.3.9 Эмпирическая модель термостойкости нанокомпозитов в зависимости от параметров АГ-основанных нанокомпозитов.....	124
3.4 Термическая деструкция и термостойкость ПАНИ, нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)	130
3.4.1 Термическая деструкция ПАНИ.....	130
3.4.2 Термическая деструкция ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %).....	132
3.4.3 Термическая деструкция ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %).....	133
3.4.4 Термостойкость ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)	134
3.5 Температурная зависимость электрической проводимости нанокомпозитов на основе синтетических матриц.....	134
3.5.1 ПАНИ и его нанокомпозиты с Bi_2Te_3 , Te^0 , МУНТ.....	134
3.5.2 ПВТ и нанокомпозиты ПВТ- Te^0	145
3.6 Выводы к главе 3.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
БЛАГОДАРНОСТИ.....	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154
Приложение 1. Масс-спектры продуктов термической деструкции объектов исследования.....	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Исследование физических свойств неупорядоченных систем – одно из важных направлений физики конденсированного состояния. Это объясняется не только большой практической значимостью, но и стремлением к дальнейшему развитию теории конденсированного состояния по отношению к системам с отсутствием дальнего порядка в своем строении. Примером неупорядоченной системы является полимер-неорганический нанокомпозит, представляющий собой неравномерным образом распределенные в полимерной матрице неорганические наночастицы различной природы (благородные металлы, элементные халькогены, оксиды и халькогениды металлов и др). Сфера применения таких материалов довольно обширна, она включает в себя такие области как электроника [1], оптоэлектроника [2], люминесценция [3], космическая и автомобильная промышленность [4], медицина [5, 6], катализ [7], сенсоры [8], удаление вредных веществ [9], антикоррозионные вещества [10], производство упаковки пищевых продуктов [11], устройства хранения электроэнергии [12], термоэлектрики [13].

В связи с активной разработкой устройств носимой электроники и востребованностью в системах, обеспечивающих автономное электроснабжение [14], а также системах экономного использования электроэнергии, в частности преобразующих паразитное тепло [15], большой интерес представляет такая область исследований, как разработка новых термоэлектриков [16, 17], в частности полимер-неорганических нанокомпозиционных термоэлектриков [18, 19]. Условия применения накладывает определенные требования к таким материалам: высокая термоэлектрическая добротность, определенная термостойкость, тепловое расширение, гибкость, биоразлагаемость и др. Термоэлектрики в составе термоэлектрических элементов являются активной средой, обеспечивающей преобразование тепловой энергии в электрическую, и наоборот. Эффективность преобразования энергии термоэлектриком определяется значением его термоэлектрической добротности. В соответствии с формулой, предложенной Иоффе, добротность прямо пропорциональна произведению электрической проводимости и квадрата коэффициента Зеебека и обратна пропорциональна теплопроводности. В соответствии с этим определение электрической проводимости является первым шагом в исследовании свойств потенциальных термоэлектриков. Однако, помимо как можно большей термоэлектрической добротности, термоэлектрики должны обладать рядом технологически важных свойств, среди которых следует отметить тепловое расширение нанокомпозитов (неодновременное расширение термоэлектриков приведет к механической поломке термоэлектрического элемента), а также их термостойкость. Термостойкость термоэлектрических нанокомпозитов особенно важна, поскольку при изменении химической структуры, вызванной нагревом, материал уже не обладает прежними физическими свойствами,

т.е. наблюдается потеря значения термоэлектрической добротности. Поэтому изучение термической деструкции и определение термостойкости обычно сопровождается исследованием термоэлектрических свойств материалов [20]. Кроме большой практической значимости исследование термостойкости и термической деструкции полимер-неорганических нанокomпозиционных термоэлектриков имеет большое теоретическое значение. Исследование кинетики пиролиза посредством определения кинетических параметров, таких как эффективная энергия активации, кинетическая модель, предэкспоненциальный фактор [21] и использования зависимости скорости процесса от времени и температуры позволяет не только обобщенно описать протекающие деструкционные процессы, но и прогнозировать специфику термической деструкции при определенной скорости нагрева, а также определить время жизни материала [22].

Подбор компонентов разрабатываемых термоэлектриков необходимо осуществить на основе исследования их термической деструкции и термоэлектрических свойств: электрической проводимости, коэффициента Зеебека, теплопроводности. Так, среди полимеров, обладающих хорошей электрической проводимостью, особенно привлекательным является полианилин (ПАНИ) [23]. Применение на стадии синтеза ПАНИ различных примесей (допантов), главным образом, кислот не только обеспечивает отличную электрическую проводимость, но и позволяет её варьировать. Ещё один эффективный способ увеличить электрическую проводимость ПАНИ – вторичное допирование полимера углеродными нанотрубками (УНТ), в том числе многостенными (МУНТ), позволяющее за счет сформированного интерфейса ПАНИ-УНТ с сильным π - π взаимодействием, а также проводящей сети УНТ увеличить электрическую проводимость допированного ПАНИ [23, 24].

При выборе полимера руководствуются также его способностью обеспечить термоэлектрику другие важные востребованные сегодня качества, например, гибкость [e13], мягкость [25], эластичность [26], биоразлагаемость [27]. Такие качества возможны при использовании полимеров-диэлектриков как синтетических, так и природных [28, 29]. При этом особый интерес вызывает применение в качестве матрицы биополимера арабиногалактана (АГ) [30] и оригинального синтетического поли(1-винил-1,2,4-триазола) (ПВТ) [31]. Происхождение данных полимеров различно, однако оба диэлектрических полимера обладают рядом ценных и привлекательных качеств – водорастворимость, биосовместимость, отличная способность к стабилизации наночастиц. Кроме того, ПВТ способен обеспечить нанокomпозиту эластичность [31], а АГ – биоразлагаемость [30], что делает использование данных полимеров в составе нанокomпозитов перспективным для получения новых полимер-неорганических термоэлектриков, удовлетворяющих современным требованиям [27].

Однако известно, что не только специфика полимера, но и природа, структурно-морфологические параметры нанофазы влияют на физические свойства, проявляемые нанокомпозитом, при этом варьирование параметров наночастиц позволяет тонко их корректировать. Исследование влияния природы наночастиц и их среднего размера и содержания в образцах на свойства полимер-неорганических нанокомпозитов является актуальным и важным не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения: вопрос о влиянии размера наночастицы на проявляемые наноматериалом свойства является основным для нанонауки. В настоящее время наибольшую термоэлектрическую добротность нанокомпозитов получают при использовании в качестве нанофазы традиционных неорганических термоэлектриков, в частности – Bi_2Te_3 , обладающего высокой добротностью (0.94 при 325-525 К) [32, 33]. Другой перспективной для применения в полимер-неорганических термоэлектриках нанофазой можно считать наночастицы Te – халькогена, обладающего высоким коэффициентом Зеебека (500 мкВ·К относительно платины) и низкой теплопроводностью ($1.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для поликристалла) [34, 35]. Введение наночастиц в полимеры приводит к увеличению термоэлектрической добротности [36], что используется также при создании парных полимер-неорганических нанокомпозиционных термоэлектриков для применения в термоэлектрических элементах [33]. Наночастицы благородных металлов, в частности Ag и Au , также успешно используются в термоэлектриках, главным образом, для увеличения электрической проводимости [37, 38]. При этом, наночастицы Au играют многоплановую роль в улучшении свойств термоэлектриков. В частности, с одной стороны, наличие наночастиц Au приводит к увеличению электрической проводимости [39]. С другой стороны, наличие наночастиц Au приводит к формированию системы полимер-неорганических интерфейсов, что выражается в уменьшении теплопроводности и, следовательно, к увеличению эффективности преобразования энергии [40]. Оба процесса могут наблюдаться одновременно [41]. Также известно, что добавление наночастиц Au увеличивает коэффициент Зеебека [42-44] и может способствовать улучшению стабильности материала на воздухе [39, 45].

Известно, что варьирование содержания неорганической нанофазы в композите и среднего размера наночастиц способно приводить к управляемым физическим свойствам материала [46, 47]. При этом в научной литературе наблюдается недостаток сведений о влиянии таких параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на температурную зависимость электрической проводимости на постоянном токе двухфазных нанокомпозитов, а также термическую деструкцию, кинетические параметры, полученных на основе анализа наиболее полных экспериментальных данных (данные синхронного термического анализа, проводимого с учетом рекомендаций кинетического комитета Международной конфедерации термического анализа и калориметрии). В связи со сказанным выше, тема диссертации и впервые

проведенное исследование влияния параметров (природы, процентного содержания, среднего размера неорганических наночастиц) полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию (включая термостойкость и кинетические параметры) и температурную зависимость электрической проводимости на постоянном токе на примере композитных систем термоэлектрических наночастиц различной природы (благородные металлы – Ag, Au, элементные халькогены – Te и халькогениды металлов – Bi_2Te_3) и полимеров АГ, ПВТ или ПАНИ является **актуальной научной задачей**. Новые сведения о таком влиянии играют важную роль при разработке и создании на их основе сложных многофазных нанокомпозитов-термоэлектриков.

Цель работы – определение влияния параметров полимер-неорганических нанокомпозитов (процентное содержание неорганической нанофазы в композите, средний размер и природа наночастиц) на их термическую деструкцию и электропроводность на примере полимер-неорганических систем, содержащих наночастицы различной природы (благородные металлы – Ag, Au; элементные халькогены – Te; халькогениды металлов – Bi_2Te_3) и полимерные матрицы разного типа (природный диэлектрик – АГ, синтетический диэлектрик – ПВТ, проводящий полимер – ПАНИ).

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Получение полимер-неорганических нанокомпозитов с варьируемыми параметрами: природой (Ag, Au, Te, Bi_2Te_3) и процентным содержанием нанофазы (от 0.5 до 16.5 %), а также типом полимерной матрицы (ПАНИ, АГ, ПВТ);
2. Установление элементного и фазового состава нанокомпозитов, а также определение наноморфологических характеристик (размер, форма) неорганической нанофазы композитов с использованием комплекса современных физико-химических методов;
3. Определение влияния параметров нанокомпозитов на их термическую деструкцию (включая термостойкость и кинетические параметры) с использованием данных синхронного термического анализа и методов изоконверсионного анализа;
4. Выявление характера изменения температурной зависимости удельной электрической проводимости в зависимости от параметров нанокомпозитов.

Объекты исследования:

Нанокомпозиты АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 , АГ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ-Te, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, ПАНИ-Te-МУНТ, ПВТ- Te^0 .

Научная новизна:

1. Впервые установлены условия получения нанокомпозитов ПВТ- Te^0 с помощью конденсационного химического метода и ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, ПАНИ- Te^0 -МУНТ с использованием механохимического подхода;

2. Исследована термическая деструкция, определена термостойкость АГ и нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 , АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 в условиях нагрева с постоянной скоростью в инертной атмосфере в сравнении с исходной полимерной матрицей АГ. Показано, что введение наночастиц в полимер сопровождается увеличением количества этапов термической деструкции нанокомпозитов, снижением их термостойкости, по сравнению с матрицей, а степень и характер изменения деструкции определяется природой и процентным содержанием нанофазы;
3. Экспериментально обнаруженные начальные процессы деструкции АГ-основанных композитов благородных металлов, вызванные ускорением реакций внутримолекулярной дегидратации полисахаридных макромолекул, наблюдаются на стадии, следующей за стадией десорбции молекул воды, и идентифицируются на кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) отдельными этапами, отсутствующими в термограммах исходной матрицы АГ;
4. На основе проведенных расчетов кинетических параметров термической деструкции (эффективная энергия активации, кинетическая модель и предэкспоненциальный фактор) АГ и нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 , АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 впервые показано, что с ростом содержания нанофазы и среднего размера наночастиц Ag^0 и Au^0 наблюдается снижение средней эффективной энергии активации процессов термической дегградации и среднего предэкспоненциального фактора, тогда как для АГ- Bi_2Te_3 – увеличение этих параметров;
5. Показано увеличение электрической проводимости механохимически полученных двухкомпонентных Bi_2Te_3 - и Te^0 -содержащих нанокомпозитов на основе ПАНИ, а также композитов ПВТ- Te^0 в диапазоне температур 25-80 °С с ростом процентного содержания нанофазы. Обнаружено, что для трехкомпонентных нанокомпозитов на основе ПАНИ при содержании МУНТ (1.5 %) и неуглеродной нанофазы (3-4 %) наблюдается локальная область пониженного значения проводимости.

Положения, выносимые на защиту:

1. Окисление теллурид-анионов в присутствии стабилизирующей полимерной матрицы поли(1-винил-1,2,4-триазол) приводит к формированию наночастиц Te^0 , средний размер которых определяется исходным соотношением полимер/прекурсор в реакционной среде и варьируется в интервале 4 - 9 нм.
2. Снижение термостойкости арабиногалактана при введении в его состав наночастиц Ag^0 , Au^0 или Bi_2Te_3 вызвано преимущественно формированием высокоразвитой межфазной поверхности полимер/неорганическая наночастица. Такая внутренняя организация нанокомпозита обеспечивает более эффективный локальный теплоперенос в объеме

нанокompозита, что вызывает ускорение реакций внутримолекулярной дегидратации макромолекул матрицы на начальных стадиях нагрева композитов.

3. Изменение кинетических параметров термической деструкции двухкомпонентных нанокompозитов арабиногалактана и наночастиц Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3 определяется характеристиками нанокompозитов, а именно природой, объемной долей неорганической нанофазы и размером наночастиц.
4. Рост процентного содержания неорганической нанофазы приводит к увеличению электрической проводимости механохимически синтезированных двухкомпонентных композитов полианилина и наночастиц Bi_2Te_3 или Te^0 вследствие уменьшения характеристической температуры Мотта. Для трехкомпонентных композитов с нанофазным Bi_2Te_3 и многостенными углеродными нанотрубками температурная зависимость электрической проводимости соответствует модели Аррениуса, преобладает термоактивационный механизм транспорта носителей заряда. Для менее проводящих трехкомпонентных композитов с нанофазным Te^0 доминирующим механизмом является трехмерный прыжковый с переменной длиной прыжка.

Достоверность результатов обеспечивается воспроизводимостью полученных данных и использованием современных методов, таких как синхронный термический анализ (СТА), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), оптическая спектроскопия (ОС). Основные результаты диссертационной работы были получены в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН и прошли экспертную оценку в рамках реализации Гос. задания «Новые функциональные биополимеры и нанобиокompозиты для обеспечения прорывных результатов в критических технологиях материаловедения, биомедицины и сельского хозяйства» (2019-2025 гг. № 0276-2019-0001). Отдельные этапы исследования были поддержаны молодежным грантом ИрИХ СО РАН № 2022-05 «Синтез и термоэлектрические свойства композитов полупроводниковой нанофазы Bi_2Te_3/Te и полимерной матрицы на основе сополимера N-винилкарбазола с 1-винил-1,2,4-триазолом» в рамках Конкурса проектов молодых ученых – 2022.

Практическая значимость работы заключается в комплексной характеристике термической деструкции и установлении зависимости электрической проводимости композитов от их параметров и температуры. Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных термоэлектриков из класса полимер-неорганических нанокompозитов, в частности при создании на базе исследованных образцов новых многофазных мультиполимерных нанокompозитов для приложений электроники, термоэлектричества, для оптимизации условий их получения, а также синтеза подобных структур.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на VII Международной научно-практической конференции «Транспортная инфраструктура Сибирского региона – 2016», 30 марта – 2 апреля 2016, г. Иркутск; VI Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий - 2022», 22 – 24 ноября 2022, г. Новосибирск; IV Международной конференции «Системные исследования в энергетике - 2023», 11 – 14 сентября 2023, г. Иркутск; Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии – 2024», 15-21 марта 2024, п. Шерегеш; XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), 16-18 апреля 2024, г. Нижний Новгород; XIII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых «Химия и технология растительных веществ», 28-31 мая 2024, г. Сыктывкар; XXIV Международной конференции по химической термодинамике в России, 1-5 июля 2024, г. Иваново; XIII Международном Российско-Казахстанский симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса» памяти академика РАН Исмагилова З.Р., 15-17 октября 2024, г. Кемерово.

Публикации. По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи представлено в ведущих международных научных журналах и 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель осуществляла аналитическую проработку научной литературы, совместно с руководителем определяла цель и задачи исследования, участвовала в выполнении экспериментов, анализе и интерпретации данных, в оформлении результатов в виде научных докладов и публикаций. Возражений соавторов по поводу использования в диссертационной работе совместно полученных данных нет.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 189 страницах, содержит 56 рисунков и 35 таблиц, введение, 3 главы, заключение, список литературы (335 наименований), приложение (11 рисунков).

ГЛАВА 1. Термическая деструкция, кинетические параметры и электрическая проводимость полимер-неорганических нанокompозитов (обзор научной литературы)

1.1 Введение к главе 1

В данной главе приводится обзор научной литературы, посвященный полимер-неорганическим нанокompозитам. Представлены сведения о структурном многообразии полимерных нанокompозитов с неорганической нанофазой, кратко рассматриваются основные группы методов их синтеза. Дается понятие термической деструкции, термостойкости, электрической проводимости, приводится значение и этапы кинетического исследования, описываются наиболее известные изоконверсионные методы определения эффективной энергии активации и методы определения кинетической модели. Проводится анализ научных работ, содержащих сведения о влиянии структурных параметров полимер-неорганических нанокompозитов (главным образом, природы и содержания неорганической нанофазы) на их термическую деструкцию, термостойкость, удельную электрическую проводимость.

1.2 Полимер-неорганические нанокompозиты как объект исследования

1.2.1 Структурное многообразие полимерных нанокompозитов с неорганической нанофазой

Нанокompозиты – многофазные материалы, одна из фаз которых представлена в наномасштабе (нанофаза) [48]. Проявляемые нанокompозитом механические, электрические, оптические, электрохимические, каталитические, магнитные свойства не являются суммой свойств входящих в него компонентов. За счет граничных эффектов нанокompозиты могут проявлять новые не характерные для его компонентов свойства. В полимерных нанокompозиционных материалах в качестве непрерывного по объему компонента (матрицы) используют полимер, соединяющий нанофазу в монолитный материал (рис. 1.1 а) [49]. Нанофаза представляет собой наночастицы – частицы определенного вещества, имеющие по крайней мере один размер из трех менее 100 нм, а также физические и химические свойства отличные от измеренных для макроразмерного вещества [50]. При сокращении размеров объекта до наномасштаба увеличивается отношение количества атомов вещества, находящихся на поверхности к количеству атомов, располагающихся в его объеме. Вследствие этого существенно возрастает роль сил поверхностного взаимодействия и границ раздела, т.е. интерфейса (рис. 1.1 а), так называемой интерфазы, наблюдается размерный эффект, т.е. влияние размера наночастиц на проявляемые нанокompозитом свойства.

Размерные эффекты могут иметь квантовый характер, когда размеры нанобъектов становятся соизмеримы с волной де Бройля. Нанобъекты находятся в пограничном диапазоне, в котором уже практически исчезают корпускулярные свойства, но ещё в полной мере не проявляются волновые [52, 53].

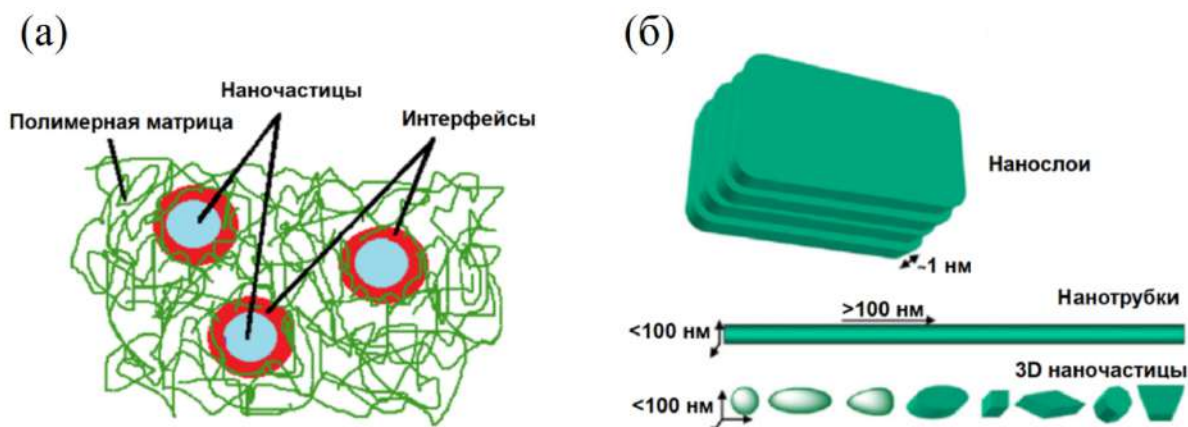


Рисунок 1.1 – а) Межфазная граница в нанокompозите с полимерной матрицей [51],
б) Основные типы наночастиц [50]

С одной стороны, наночастицы вещества в некотором смысле наследуют свойства, присущие его макромасштабному состоянию. Так, например, серебро обладает хорошей электрической проводимостью, и наночастицы Ag используют для увеличения проводимости полимерной матрицы. С другой стороны, появляются новые связанные с нанофазой явления, которые зависят от её характеристик-параметров: природы нанофазы, её окружающей среды [54], формы частиц и, в большей степени, от их среднего размера [55, 56]. Например, уменьшение макромасштабного серебра до наноразмерного состояния приводит к возникновению явления поверхностного плазмонного резонанса, при этом его частота является размерзависимой, также зависит она и от формы и окружающей среды [54]. Наряду с другими факторами, зависит от размера и формы наночастиц интенсивность сигналов металл-усиленной флуоресценции и гигантского комбинационного рассеяния [57, 58]. Таким образом, свойства полимер-неорганического нанокompозита зависят от его параметров.

Выделяют три основных вида нанофазных включений: наночастицы, нанотрубки, нанослои (рис. 1.1 б.). В случае, если наноразмерный объект имеет два своих размера в наномасштабе, а третий – гораздо превышает эти размеры, формируется протяженная структура, называемая нанотрубкой (нановолокно, наностержень, волосок). Например, углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть одно- (ОУНТ) и многослойными (МУНТ) [59]. Если для нанообъекта характерно наличие только одной размерности в наномасштабе, его принято называть нанослой. Обычно их получают из многослойных систем (например, слоистых силикатов и др.). Наночастицы, обладающие примерно равными размерами по всем трем направлениям, относят к 3D-наночастицам. Такие частицы могут иметь различную форму, а также сложную структуру, главным образом, представленную системой ядро-оболочка [60]. По структуре полимер-неорганические нанокompозиты можно разделить на двухкомпонентные, трехкомпонентные, а также слоеные на базе одной матрицы и слоеные на основе матриц различного типа [61]. Введенная в полимер или сформированная в его присутствии (или его мономеров) нанофаза удерживается в полимерной матрице посредством Ван-дер-Ваальсового

взаимодействия, водородного, координационного, кислотно-основного взаимодействия, а также вследствие классических процессов физической и химической адсорбции.

1.2.2 Полимер-неорганические нанокompозиты-термоэлектрики

Наличие наночастиц в полимере обеспечивает усиление, изменение или добавление определенных свойств нанокompозита, не свойственных собственно матрице. Введение наночастиц в полимерную матрицу – это эффективный способ управлять теплопроводностью и электропроводностью, термоэлектрическими свойствами нанокompозита [62]. Для улучшения термоэлектрических свойств используются, главным образом, полупроводниковые наночастицы (классические термоэлектрики), оксиды металлов, благородные металлы, углеродные наноматериалы [59, 62, 63]. В качестве полимерной матрицы могут использоваться полупроводниковые проводящие полимеры, а также диэлектрические полимеры различного происхождения (синтетические и природные) [64, 65]. Применение проводящей полимерной матрицы в составе современных нанокompозиционных термоэлектриков остается приоритетным в виду её способности обеспечивать электрическую проводимость, достаточную для достижения материалом значительной термоэлектрической добротности. При разработке термоэлектриков активно используют полипиррол (ППи) [66], ПАНИ [67, 68], поли(3-гексилтиофен) (ПЗГТ) [69], поли(3,4-этилендиокситиофен:поли(стиренсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС) [35] и другие полимеры [70]. С целью дальнейшего увеличения электрической проводимости в настоящее время разрабатывают более сложные трехкомпонентные системы с включением углеродных наноматериалов [71, 72].

Интерес к использованию диэлектрических полимеров в составе нанокompозитов вызван, прежде всего, их способностью придавать итоговому композиту практически важные механические свойства (гибкость, растяжимость и т.д.). Наибольшее распространение при создании нанокompозиционных термоэлектриков получили поливинилиденфлуорид (ПВИФ) [73], поливинилпирролидон (ПВП) [74], полиметилметакрилат (ПММА) [75], поликарбонат (ПКт) [76] и др. В виду низкой электрической проводимости таких матриц в настоящее время проводится активная работа по разработке на их основе трехкомпонентных полимер-неорганических композитов, содержащих либо проводящие полимеры [77], либо углеродные наноматериалы, в частности УНТ [78-81].

Ещё одним важным направлением является создание биоразлагаемых полимер-неорганических термоэлектриков [82]. Такие структуры могут быть созданы на основе матриц-сополимеров проводящего полимера и биоразлагаемого диэлектрического природного полимера, таких как полимолочная кислота (ПМК), хитозан (ХТ), крахмал (КМ), целлюлоза (Ц) и др., или их смеси. Простейший компонент биоразлагаемого термоэлектрика может быть сформирован на базе природной монополимерной диэлектрической матрицы – биополимера, в

том числе полисахарида. В качестве матрицы при синтезе биополимер-неорганических нанокомпозитов наиболее часто используют ХТ [83, 84], пектин [85], КМ [86, 87], полидопамин [88], агароза (АР) [89], полисахариды водорослей (альгинат натрия [90]), агар, каррагинан), полисахариды и смолы деревьев, семян растений (галактоманнан, АГ [91], смолы Карая [92], Кондагогу, Гуара и др.). На фоне перечисленных биополимеров АГ выгодно отличается своими свойствами. Прежде всего его применение в качестве компонента многофазных полимер-неорганических нанокомпозитов способно обеспечить термоэлектрику биоразлагаемость. Данный полисахарид – отличный восстановитель прекурсоров и стабилизатор аночастиц. Кроме того, АГ обладает технологически важным свойством – водорастворимостью.

Нужно отметить, что большое внимание исследователи уделяют поиску путей синтеза нанокомпозитов, отличающихся экологичностью и отсутствием необходимости использования сложного оборудования и токсичных реагентов. Привлекательными являются «зеленый синтез» нанокомпозитов, когда использование опасных и загрязняющих окружающую среду реагентов сведено к минимуму [93], и механохимический подход к получению полимер-неорганических нанокомпозитов [94]. Механохимический метод синтеза полимер-неорганических нанокомпозитов заключается в протекании химических процессов под действием тепла, появляющегося в ходе механического размол исходных реагентов с использованием специального аппарата – шаровой мельницы – главной частью которой является емкость, которую наполняют порошковыми реагентами и шариками из прочного материала, непосредственно осуществляющими размол вследствие их движения, при этом варьируется время размол и, как правило, число оборотов.

Можно выделить следующие четыре больших направления синтеза полимер-неорганических нанокомпозитов:

1. методы, в которых обе компоненты формируют *ex situ*, а нанокомпозит получают либо посредством присоединения полимерных звеньев к неорганической наночастице, либо интеграцией компонентов обоих типов. Предварительное получение наночастиц (*ex situ* синтез) возможно в рамках методов «сверху-вниз» (механохимия, нанолитография, лазерная абляция, напыление, термическое разложение) и методов «снизу-вверх» (золь-гель, химическое осаждение из паровой фазы, спиннинг, пиролиз, биосинтез),
2. методы, в которых неорганические наночастицы формируют *ex situ*, а нанокомпозит получают полимеризацией мономеров в присутствии наночастиц,
3. методы, в которых полимер синтезируют *ex situ*, формирование-кристаллизация неорганической компоненты происходит *in situ*.
4. методы, в которых полимерная матрица и неорганические наночастицы формируются непосредственно *in situ*. Полимер выступает в роли микрореактора и наночастицы

формируются внутри полимера из соответствующих прекурсоров, также присутствующих в реакционной среде.

1.3 Термическая деструкция полимер-неорганических нанокомпозитов

1.3.1 Термическая деструкция и термостойкость

Термическая деструкция – процесс, представляющий собой индуцированную нагреванием деструкцию вещества и приводящий к формированию продуктов, состав которых отличается от состава исходных веществ. В простой термической деструкции вещество в определенном конденсированном состоянии (твердое тело или жидкость) разлагается на два продукта. Взаимодействие исходного вещества и продуктов обеспечивает физико-геометрические особенности протекания реакции, определяют химические элементарные акты и, в целом, кинетическое поведение реакции. Более сложным случаем можно считать термодеграцию сложного вещества, состоящего из нескольких компонентов, или протекание одновременно и последовательно нескольких реакций [95].

В случае протекания термостимулированных химических процессов, сопровождающихся испусканием летучих продуктов, наблюдается изменение массы навески образца, т.е. потеря массы становится макроскопическим параметром, характеризующим наличие и характер протекающих в материале процессов. Наиболее полно термическую деструкцию можно охарактеризовать, используя синхронный термический анализ (СТА), сочетающий в себе термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию и масс-спектрометрию. Результатом термогравиметрического (ТГ) анализа является зафиксированная зависимость потери массы от температуры и от времени (кривая ТГ). Эти данные позволяют также определить фундаментально и практически важное свойство исследуемых образцов – их термостойкость – способность вещества сохранять свою химическую структуру в условиях нагрева. Для подробного описания этого свойства используют параметры термостойкости. В случае ТГ измерений с постоянной скоростью нагрева наиболее часто используемым параметром термостойкости является зафиксированная на ТГ кривой температура начала второй стадии потери массы образца (стадия II), обозначаемая далее T_{0II} . Стадия II следует за стадией потери массы образца, связанной с десорбцией молекул воды (стадия I). Другим характерным параметром термостойкости образца является температура, соответствующая наибольшей потере его массы (T_{mp}). В то же время, термостойкость определяют, как температуру определенной степени потери массы при деструкции, главным образом, 5, 10, 30, 50 % (T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50}). Параметром термостойкости может служить время, необходимое для достижения определенной потери массы либо при постоянной температуре, либо при температуре, при которой она достигается за определенный промежуток времени. При указании параметров термостойкости важно указывать не только их

значения, но и условия эксперимента – скорость и программу нагрева, атмосферу, степень замкнутости камеры с образцом. Термическая деструкция всегда связана с явлениями переноса массы и тепла, поэтому экспериментальные данные СТА можно считать исходными данными для кинетического анализа [94].

1.3.2 Кинетические исследования: значение и этапы

Данные, полученные в ходе СТА при трех и более скоростях нагрева, дают возможность проводить кинетические исследования. Вещество можно представить в виде макросистемы, включающей в себя огромное число микрообъектов полностью идентичных по своей химической природе, но распределенных по различным уровням энергии. Для системы с большим числом частиц макроскопические характеристики макросистемы (фазовое состояние, температура, давление, концентрация и т.д.) влияют на скорость термической деструкции [96].

Кинетический анализ процессов термической деструкции представляет собой сложную задачу. Её составными частями можно считать:

- получение кинетических данных,
- проведение надежных кинетических вычислений; для получения надежных кинетических результатов настоятельно рекомендуется использовать экспериментальные ТГ данные, полученные для разных скоростей нагрева исследуемого вещества; обычно получают постоянные величины, определяющие зависимость скорости реакции от температуры и концентрации реагентов. Это дает возможность формального математического описания процесса, что необходимо при решении задач моделирования и оптимизации процессов; далее решается более сложная задача выяснения механизма реакции, последовательности элементарных стадий и определение на каждой стадии истинных кинетических параметров, обусловленных свойствами реагентов и природой процесса.
- математическое описание и разумная физико-химическая интерпретация деструкционных процессов в целом. Описание основывается на установленном механизме реакции и позволяет предсказать результат процесса для различных условий с требуемой точностью [95, 97].

Большое влияние на качество проведенного кинетического исследования имеет учет рекомендаций Международного комитета по термическому анализу и калориметрии (ICTAC Kinetics Committee recommendations). Данные рекомендации создаются с целью повышения качества кинетического анализа термоиндуцированных процессов, зарегистрированных с использованием термоаналитических методик. В опубликованных рекомендациях

рассматриваются вопросы выбора подходящего вычислительного метода [98], получения надлежащих термоаналитических данных для кинетического вычисления [99], кинетический анализ многостадийных процессов [100], физико-химические основы кинетики специфических процессов и описания сложных реакций [101].

По определению, скорость химической реакции v зависит от концентрации реагента C_A : $v = kC_A^n - dC_A/dt$. Для гомогенных реакций в газах и жидкостях [96]: $-dC_A/dt = k(T)C_A^n$. Учитывая, что для гетерогенной кинетики значение имеет только концентрация реагентов в межфазной зоне реакции и что эта концентрация плохо поддается измерению, целесообразно перейти от концентрации к степени превращения реагентов, т.е. степени конверсии (α) [22]. Степень превращения реагентов может влиять на значения физических величин, в частности массу. В соответствии с этим, для одностадийной термической деструкции в формальной кинетике используют кинетическое уравнение вида [95]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.1)$$

где t – время реакции, $k(T)$ – зависящая от температуры постоянная, $f(\alpha)$ – безразмерная кинетическая функция, зависящая от типа и механизма реакции, α – степень превращения (конверсии) массы, которая может быть выражена уравнением: $\alpha = (m_0 - m_T)/(m_0 - m_\infty)$, где m_0 – начальная масса образца, m_∞ – конечная масса образца, m_T – масса образца при абсолютной температуре T .

Функцию $k(T)$ в уравнении (1.1) можно представить в виде уравнения Аррениуса:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.2)$$

где E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный фактор, R – универсальная газовая постоянная и T – абсолютная температура. Подставляя уравнение Аррениуса в уравнение (1.1), получим уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \text{ или } \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.3)$$

Данное уравнение выражает собой зависимость логарифма скорости реакции от степени конверсии и обратной абсолютной температуры. Такая зависимость может быть показана в виде поверхности с координатами $\ln(da/dt)$, α , T^{-1} . В основе кинетического исследования лежит определение эффективных кинетических параметров (E_a , A , $f(\alpha)$), а именно эффективных энергии активации деструкции, предэкспоненциального множителя и кинетической модели, называемых кинетическим триплетом (или кинетическими параметрами) и удовлетворительно воспроизводящих поверхность, записанную уравнением (1.3) [95]. Кинетические параметры являются эффективными, т.е. количественно характеризующими сумму протекающих процессов [101]. Определение кинетического триплета важно как с теоретической, так и с

практической точек зрения. Кинетические параметры представляют собой определенный физический концепт, что теоретически важно. Так, теория переходного состояния связывает энергию активации деструкции с энергетическим барьером (что верно в случае одной химической реакции, протекающей в отсутствие реакционной среды), а предэкспоненциальный фактор с вибрационной частотой активированного комплекса. Энергия активации деструкции E_a представляет собой температурный коэффициент общей скорости реакции. Это величина показывает, насколько чувствительна общая скорость реакции к изменению температуры [102]. Предэкспоненциальный фактор A является масштабным коэффициентом общей скорости реакции. Он характеризует амплитуду или интенсивность общей скорости реакции. Модели твердофазных реакций связывают с механизмами реакции. Функция кинетической модели описывает изменение скорости реакции в ходе реакционного процесса в условиях нагрева. Существует ряд функций кинетической модели, учитывающей идеализированные представления о физико-геометрических особенностях протекания реакции (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Дифференциальная $f(\alpha)$ и интегральная $g(\alpha)$ форма различных кинетических моделей реакции для кинетического анализа

Модель	Код	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Модели, зависящие от порядка реакции</i>			
1-го порядка	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
2-го порядка	F2	$(1 - \alpha)^2$	$-1 + (1 - \alpha)^{-1}$
3-го порядка	F3	$(1 - \alpha)^3$	$0.5[-1 + (1 - \alpha)^{-2}]$
<i>Экспоненциальные модели нуклеации</i>			
Закон энергии	P2/3	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Закон энергии	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Закон энергии	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
<i>Модели случайной нуклеации и роста</i>			
2D	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
3D	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Аврами-Ерофеева		$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}$	
<i>Геометрические контрактные модели</i>			
Цилиндрическая	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Сферическая	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Случайной нуклеации	R4	$(1/2)(1 - \alpha)^3$	$1/(1 - \alpha)^2$
<i>Диффузионные модели</i>			
1D	D1	0.5α	α^2
2D Валенси-Картера	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
3D Жандера	D3	$1.5(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Гинстлинга-Броунштейна	D4	$1.5[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	$\left[\left(1 - \left(\frac{2}{3} \right) \alpha \right) \right] - (1 - \alpha)^{2/3}$
<i>Эмпирические модели</i>			
Сестака-Бергрена		$\alpha^m(1 - \alpha)^n[- \ln(1 - \alpha)]^p$	
Проута-Томпкинса		$\alpha^m(1 - \alpha)^n$	

Кроме того, разработаны различные эмпирические функции кинетической модели, стратегически используемые при изучении сложных кинетических особенностей термической деструкции [95]. Во многих случаях (например, когда деструкция происходит в условиях самогенерируемой реакции) термическая декомпозиция обладает достаточно сложным

характером и поэтому её трудно охарактеризовать известными теоретическими функциями кинетической модели. В таких случаях использование эмпирических кинетических моделей играет важную роль приспособления к отклонениям фактического поведения скорости от идеализированного, однако приводит к сложности интерпретации результата вычислений в рамках физико-химических и физико-геометрических представлений. Несмотря на это, применение эмпирических кинетических моделей имеет важное значение в современном кинетическом подходе к многостадийной термической деструкции [95]. Оценка кинетических параметров предоставляет возможность теоретической интерпретации экспериментальных данных. Практическая значимость оценки параметров состоит в том, что они нужны для математического описания процесса. Корректно определенные кинетические параметры могут использоваться для воссоздания оригинальных экспериментальных данных и для предсказания данных вне области проведенного эксперимента [102].

Методы кинетического анализа можно разделить на две больших группы методов: модель-обусловленные, или методы подбора модели (model-fitting methods) и безмодельные (model-free methods) (рис. 1.2).

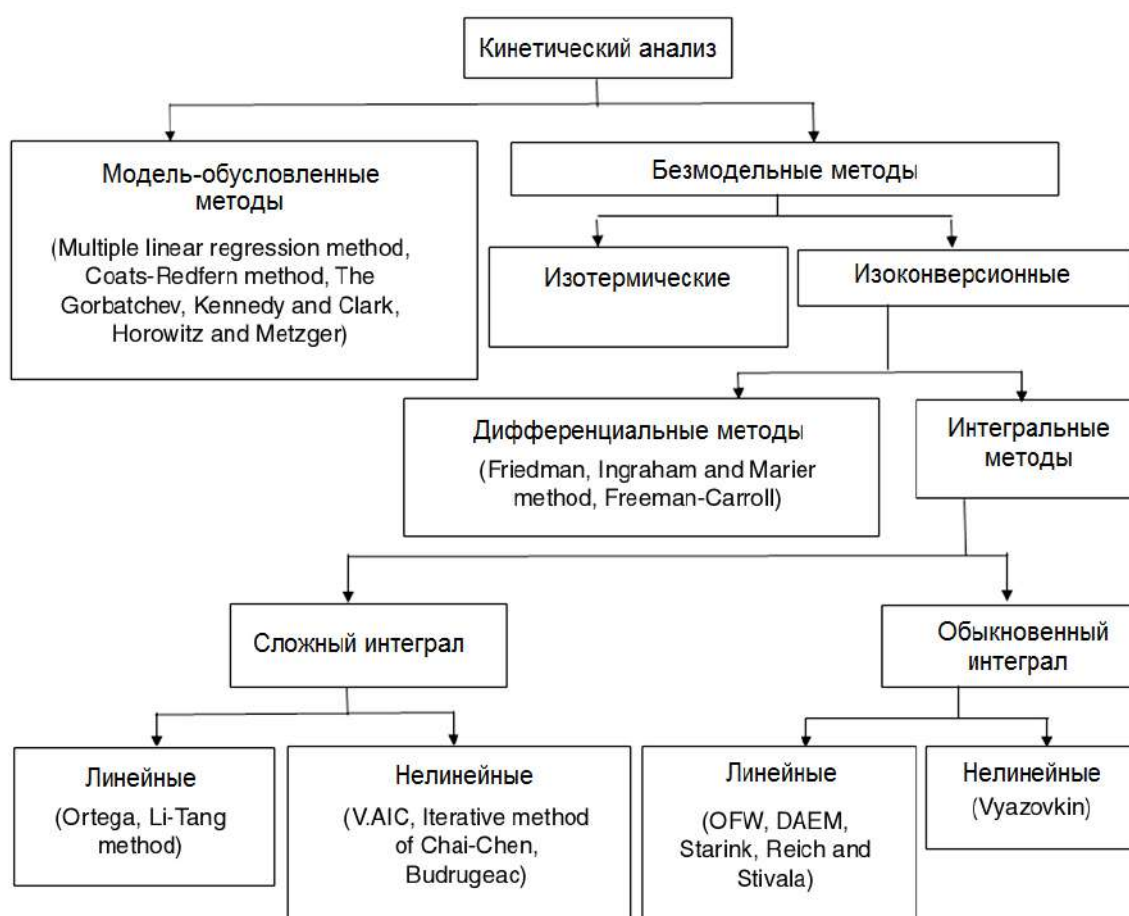


Рисунок 1.2 – Классификация методов кинетического анализа [103]

При использовании модель-обусловленных методов достаточно провести термогравиметрическое измерение при одной скорости нагрева. Вид кинетической модели

предполагается заранее. Задача определения констант сводится к задаче подбора («подгонки») кинетической модели, лучшим образом удовлетворяющей экспериментальной кривой ТГ или её фрагментам. Наиболее известные модель-обусловленные методы перечислены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Наиболее часто используемые модель-обусловленные методы

Метод	Выражение метода	Комментарий	Ссылка
Коутса-Редферна (CR)	$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = -\frac{E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \left(\frac{AR}{\beta E_\alpha} \right), \text{ если } n = 1$	Разлагают температурный интеграл в ряд, допускают, что модель имеет вид $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$	[104]
	$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = -\frac{E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \left(\frac{AR}{\beta E_\alpha} \right), \text{ если } n \neq 1$		
Хоровица-Мецгера	$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \frac{E_\alpha}{RT_s^2} \theta + \left[\ln \left(\frac{ART_s^2}{\beta E_\alpha} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_s} \right], \text{ если } n = 1$	Вводят параметр $\theta = T - T_s$, где T_s – характеристическая температура, определяемая при $n = 1$ как температура, при которой $1 - \alpha = 1/e$ и при $n \neq 1$ как температура максимальной скорости потери массы образца.	[105]
	$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \frac{E_\alpha}{RT_s^2} \theta + \left[\ln \left(\frac{ART_s^2}{\beta E_\alpha} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_s} \right],$ если $n \neq 1$		
Рейха	$\ln \left[\ln \left(\frac{W_i}{W} \right) \right] = \left(-\frac{E_\alpha}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln \left[\frac{A\Delta T}{\beta} \right], \text{ если } n = 1$	W_i и W – масса образца в момент времени T_i и в момент времени T соответственно, $\Delta T = T - T_i$ – постоянная величина	[106]
	$\ln \left[\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{W_i^{n-1} - W^{n-1}}{W_i^{n-1} \times W^{n-1}} \right) \right] = -\frac{E_\alpha}{RT} + \ln \left[\frac{A\Delta T}{\beta} \right], \text{ если } n \neq 1$		
Бройдо	$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = \left(-\frac{E_\alpha}{R} \right) \frac{1}{T} + \text{const},$	y – доля непрореагировавшей массы образца	[107]
Танга	$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}} \right) = \ln \left(\frac{AE_\alpha}{R\beta} \right) + 3.635041 - 1.894661 \ln E_\alpha - 1.001450 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right)$	-	[108]

Примечание: E_α – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, A – предэкспоненциальный фактор, β – скорость нагрева.

Для применения безмодельных методов не требуется априорное знание кинетической модели, полученные значения параметров имеют меньшую погрешность по сравнению с использованием модель-обусловленных методов. Безмодельные методы делятся на два класса методов. Фиксируя температуру или степень конверсии, можно получить две характерные зависимости: изотермическую (неизоконверсионную) и изоконверсионную (неизотермическую). Изоконверсионная зависимость представляется в виде линейной зависимости $\ln(da/dt)$ от T^{-1} при определенной степени конверсии с интерсептом $\ln[Af(\alpha)]$ и тангенсом угла наклона, содержащим E_α . В конверсионном изотермическом анализе анализируют изотермические кинетические уравнения, определяя в первую очередь подходящую кинетическую модель $f(\alpha)$, а затем E_α и A , используя уравнение Аррениуса в качестве проверки изоконверсионного кинетического уравнения. В обоих случаях поверхность характеризуется двухшаговым кинетическим подходом с использованием большого массива

экспериментальных данных, записанных при различных температурах и разных скоростях нагрева.

Для получения надежных кинетических результатов настоятельно рекомендуется использовать экспериментальные данные термогравиметрии, записанные для разных скоростей нагрева исследуемого вещества, даже при кинетических исследованиях, целью которых является формальная характеристика образцов [95]. Изоконверсионные методы определения энергии активации деструкции применимы, если кривые ТГ были получены для различных скоростей нагрева, минимум для трех. Скорость нагрева есть скорость изменения температуры со временем: $\beta = dT/dt$. Подставляя данное выражение в уравнение (1.3), получаем главное уравнение скорости реакции динамической кинетики (1.4):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1.4)$$

где A – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации термической деструкции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, $f(\alpha)$ – кинетическая модель, β – скорость нагрева образца.

Изоконверсионные методы можно разделить на дифференциальные и интегральные. Особенностью дифференциальных методов является их численная нестабильность, большая чувствительность к экспериментальному шуму, что может приводить к значительной погрешности при определении энергии активации. Тогда как интегральные методы устойчивы к шуму и дают возможность определить параметры с высокой точностью.

Наиболее известными дифференциальными изоконверсионными методами являются методы Киссинджера (Kissinger – KS) и Фридмана (Friedman – FR) [76]. Для получения выражения, соответствующего методу KS, уравнение (1.4), предполагая, что $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, проинтегрировали по α и прологарифмировали, получив выражение (1.5):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \ln[n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_p}, \quad (1.5)$$

где T_p – температура, соответствующая максимальной скорости процесса, α_p – степень конверсии, соответствующая T_p .

Другим активно применяемым дифференциальным методом является метод FR (1.6), выражение для которого получают логарифмированием уравнения (1.4):

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.6)$$

Выражения интегральных изоконверсионных методов можно получить, разделив переменные в уравнении (1.4) и проинтегрировав:

$$g(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (1.7)$$

Левая часть уравнения может быть выражена как $g(\alpha)$. Температурный интеграл в правой части уравнения (6) не имеет точного аналитического решения. Существует несколько способов определить интеграл. Один из них – использование аппроксимации температурного интеграла:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(u), \text{ где } u = \frac{E_a}{RT}. \quad (1.8)$$

Используя этот подход и данные ТГ, изоконверсионные методы позволяют получить выражение для уравнения кинетической скорости и определить связь между эффективной энергией активации и степенью конверсии образца [22]. Выражения, соответствующие трем наиболее известным безмодельным интегральным методам, а именно методам Киссинджера-Акахиры-Сунозы (Kissinger-Akahira-Sunose – KAS), Озавы-Флинна-Уолла (Ozawa-Flynn-Wall – OFW), Старинка (Starink – STK), получены аппроксимацией температурного интеграла различными выражениями, показанными в таблице 1.3 [109-111].

Таблица 1.3 – Аппроксимации интеграла $p(u)$ и выражения соответствующих изоконверсионных методов

Метод	$p(u)$	Математическое выражение	номер
KAS	$p(u) = u^{-2} e^{-u}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$	(1.9)
OFW	$p(u) = e^{-5,3305-1,052u}$	$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right)$	(1.10)
STK	$p(u) = \frac{e^{-1,0008u-0,312}}{u^{1,92}}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{AR^{0,92}}{E_a^{0,92} g(\alpha)}\right) - 0,312 - 1,0008\left(\frac{E_a}{RT}\right)$	(1.11)

Угол наклона и пересечение (интерсепт) с осью изоконверсионного графика как зависимости левых частей уравнений (1.9, 1.10, 1.11) от T^{-1} делает возможным определить значения энергии активации и, если известна кинетическая модель реакции, также предэкспоненциального фактора.

Определение эффективной кинетической модели реакции – важный шаг в кинетическом исследовании, поскольку он дает вклад в понимание реакции. Различные модели реакции как в интегральной, так и в дифференциальной форме представлены в таблице 1.1 [98, 111]. При использовании изоконверсионных методов часто используют методы определения кинетической модели, показанные в таблице 1.4, суть которых сводится к сопоставлению графиков, построенных на основе экспериментальных данных, и функций, представляющих собой теоретические кинетические модели (табл. 1.4), и последующем выборе модели, наиболее удовлетворяющей данным эксперимента.

Определить предэкспоненциальный фактор можно из выражений, соответствующих изоконверсиональным методам, при наличии известной кинетической модели. Другой способ – использовать уравнение, представленное в рекомендациях Международной конфедерации по термическому анализу и калориметрии (МКТАК) [98]:

$$A = \frac{-\beta E_0}{RT_p^2 f'(\alpha_p)} \exp\left(\frac{E_0}{RT_p}\right) \quad (1.16)$$

Таблица 1.4 – Некоторые методы определения кинетической модели

Метод	Уравнение	Примечание	Ссылка	Номер
Метод главных графиков $y(\alpha)$	$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \times \exp\left(\frac{E_0}{RT_\alpha}\right) = Af(\alpha)$	E_0 – среднее значение энергии активации, определенной с помощью изоконверсионных методов, причем такой, что её можно считать постоянной с изменением конверсии (изменение не превышает 20 %).	[98]	(1.12)
Метод главных графиков $z(\alpha)$	$z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \times T_\alpha^2 \times \left[\frac{p(u)}{\beta T_\alpha}\right] = f(\alpha) \times g(\alpha)$	$p(u)$ – аппроксимация температурного интеграла (табл.1.6).	[98]	(1.13)
Метод Малека	$Z_T(\alpha) = f(\alpha) \times g(\alpha)$ $Z_E(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \times T_\alpha \times \left[\frac{p(u)}{\beta}\right]$	$p(u)$ – аппроксимация температурного интеграла (табл. 1.6).	[103]	(1.14)
Метод главного графика Криадо	$\frac{z_{theor}(\alpha)}{z_{theor}(0.5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)}$ $\frac{z_{exp}(\alpha)}{z_{exp}(0.5)} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha T_\alpha^2}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5} T_{0.5}^2}$	$f(0.5)$ и $g(0.5)$ показывают значение кинетической модели при степени конверсии равной 0.5. где da/dt и T – скорость конверсии и абсолютная температура, соответствующие каждому из отобранных значений степени конверсии, соответственно. Индекс α показывает, что нужно использовать переменные, соответствующие каждому из отобранных значений степени конверсии. Индекс 0.5 обозначает, что da/dt и T определяются при степени конверсии, равной 0.5.	[98]	(1.15)

Довольно часто определяют предэкспоненциальный фактор, используя метод инвариантных кинетических параметров. Пару параметров (энергию активации $E_{a,i}$ и предэкспоненциальный фактор A_i) определяют, используя модель-обусловленный метод (например, метод Tang) и каждую из кинетических моделей, предполагаемых к использованию в исследовании (табл. 1.1). Кинетические параметры для определения a и b подставляют в уравнение компенсационного эффекта $\ln A_i(E_{a,i})$: $\ln A_i = b + a \cdot E_{a,i}$, где a и b – параметры компенсационного эффекта, зависящие от скорости нагрева. Далее, используя графический подход и значения a_j и b_j , полученные из данных, снятых при нескольких скоростях нагрева, определяют пару значений A_{inv} и $E_{a,inv}$ по уравнению $b_j(a_j)$: $b_j = \ln A_{inv} - a_j E_{a,inv}$. Метод позволяет одновременно оценить энергию активации и предэкспоненциальный фактор. Далее определяют энергию активации безмодельным способом (FR, Вязовкина, Ортега и др.) и сравнивают её

значения со значениями, полученными с использованием компенсационного эффекта, выбирают такую кинетическую модель, которой соответствуют энергии, близкие по значениям к энергиям, определенным безмодельным методом. Эту кинетическую модель используют для оценки предэкспоненциального фактора [98, 112].

1.3.3 Термическая деструкция, термостойкость и кинетические параметры полимерных нанокомпозитов с неорганической наночастицей

В силу активной разработки нанокомпозитов с полимерной матрицей, вызванной их востребованностью в ряде практических областей, актуальным становится поиск способов повышения их стабильности, а также их деградации в зависимости условий окружающей среды [50]. Тепло – одно из внешних воздействий, оказывающих влияние на материал. Повышение термостойкости нанокомпозита расширяет возможности его применения в технике. В то же время ускоренная термическая деградация материала, обеспечиваемая наличием в нем наночастицы определенной природы и морфологии, может рассматриваться как новый эффективный способ утилизации нанокомпозита.

Согласно данным литературы, морфологические параметры нанокомпозита (природа наночастицы, её содержание, средний размер частиц) влияют на характер его термической деградации и, соответственно, термостойкость. В области поиска полимер-неорганических нанокомпозиционных термоэлектриков в связи с возможностью создания мультифазных систем приоритетными направлениями становятся синтез их компонентов в виде материалов на основе как полупроводниковых (проводящие полимеры), так и диэлектрических матриц (синтетических полимеров и биополимеров). Краткая характеристика работ по определению кинетических параметров нанокомпозитов дана в таблице 1.5. Оценка влияния процентного содержания и природы наночастицы на термическую деструкцию и кинетические параметры рассматривается только в ограниченном числе работ (табл. 1.5).

Проведенный анализ литературных источников показывает, что в большинстве работ исследователи отмечают немонокотное снижение значения средней энергии активации с ростом процентного содержания наночастицы в нанокомпозитах ПЗГОб- Ag_2S [108], полиэтилен-МУНТ (ПЭ-МУНТ) [124], полиэтилен высокого давления-МУНТ (ПЭВД-МУНТ) [112], ПЭВД- AlN [126], полиэтилентерефталат-МУНТ (ПЭТ-МУНТ) [127], ПАНИ- Dy_2O_3 [129]. Снижение энергии активации с ростом содержания наночастицы авторы связывают с наличием поверхностного взаимодействия между наночастицами и матрицей, который обеспечивает эффективный транспорт тепла, приводящий к скорейшей деградации, а увеличение энергии – с агломерацией частиц при нагреве [108]. Моновотное увеличение эффективной энергии активации с ростом содержания наночастицы наблюдали для нанокомпозитов ПКТ- SiO_2 [123] и ПАНИ- CeO_2 [129].

Таблица 1.5 – Характеристика исследований, посвященных определению кинетических параметров полимер-неорганических нанокомпозитов: объекты, методы определения кинетических параметров и др.

Структура нанокомпозита	Методы определения кинетического параметра:			Среднее значение E_a , нанокомпозита, кДж·моль ⁻¹	Выделение стадий деструкции при вычислении энергии активации	Условие эксперимента	Влияние параметров нанофазы на кинетические параметры	Ссылка
	E_a	A	M					
ПМК-ZnO	OFW CR Вязовкин-Доллимор	OFW CR Компенсационный эффект	CR	50.37	-	10, 15, 20 К·мин ⁻¹ , 300-750 К, Азот	-	[113]
ПМК-TiO ₂				15.89				
ПМК-МУНТ	OFW FR			175.3 179.0		2, 5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 250-450 °С, Азот	-	[114]
АР-CoFe ₂ O ₄	FR STK Подгонкой	ИКР	VFM	64.33 (STK)	-	10, 20, 30 К·мин ⁻¹ , 300-1073 К, Воздух	-	[89]
ХТ-бентонит	KS, KAS, OFW, FR, Танг		y(α), z(α)	210.5, 345.3	2 стадии	5, 10, 15, 20 К·мин ⁻¹ , 300-900 К, воздух	-	[115]
ПВС-ZnO	FR KS KAS OFW Ауггис-Беннет	-	-	66.0 189.1 248.3 (OFW)	3 стадии	10, 15, 20, 25, 30 °С·мин ⁻¹ , 30-700 °С, воздух	-	[116]
ПВС-SrO	FR KS KAS OFW Ауггис-Беннет	-	-	60.0 169.4 238.1 (OFW)	3 стадии	10, 15, 20, 25, 30 °С·мин ⁻¹ , 30-700 °С, воздух	-	[117]
ПЗГОб-Ag ₂ S	KS		-	110.2-87.5	-	2, 10, 20, 30, 40 °С·мин ⁻¹ , 150-380 °С, азот	На энергию и фактор	[108]
ПММА-ZnO	OFW KAS FR CR Мадхусуданан-Кришнан-Нинан, Танг	OFW KAS	Подгонкой	194.8 269.1 (OFW)	2 стадии	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 30-600 °С, азот	-	[118]
ПММА-TiO ₂	OFW KAS	-	-	147-205	-	3, 5, 7, 9 °С·мин ⁻¹ , 25-600 °С, азот	-	[119]

Структура наноматериала	Методы определения кинетического параметра:			Среднее значение E_a , наноком-позита, кДж моль ⁻¹	Выделение стадий деструкции при вычислении энергии активации	Условие эксперимента	Влияние параметров нанофазы на кинетические параметры	Ссылка
	E_a	A	M					
ЭП-ПЭГ-Fe ₃ O ₄	KAS FR	FR Малек	-	50.37	-	10 15 20 °С·мин ⁻¹ , 25-250 °С, азот	-	[120]
ЭП-BN	CR	CR	-	60.7-105.3	2-3 стадии	10 °С мин ⁻¹	На энергию и фактор	[121]
ЭП-ХТ-Al	KAS OFW	Сестак - Берген	$y(\alpha)$ и $z(\alpha)$, Малек	50.84	-	10, 20, 30 °С·мин ⁻¹ , 25-800 °С, азот	-	[122]
ЭП-Al	FR STK			58.87				
ПКТ-CeO ₂	FR KS OFW	-	$y(\alpha)$ и $z(\alpha)$	110	-	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 50-90 °С, -	-	[e71]
ПКТ-SiO ₂	KAS OFW	-	-	80-160	-	3, 5, 7, 9 °С·мин ⁻¹ , 25-600 °С, азот	На энергию	[123]
ПЭ-МУНТ	FR KS OFW	Подгонкой	Подгонкой	284.4-307.7	-	5 10 15 20 °С·мин ⁻¹ 30-700 °С -	На энергию и фактор	[124]
ПЭВД-SiO ₂	OFW	OFW	Подгонкой	201 266	2 стадии	5 10 15 °С·мин ⁻¹ 325-525 °С азот	-	[125]
ПЭВД-МУНТ	KS FR OFW KAS	KS FR OFW KAS	Танг Криадо	208.0-247.6	-	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 25-700 °С, азот	На энергию и фактор	[112]
ПЭВД-AlN	OFW STK Вязовкин	-	Методы главных графиков	208.8-245.9	-	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 25-800 °С, азот	На энергию	[126]
ПЭТ-МУНТ	FR KS OFW	FR KS OFW	Подгонкой	203-242	-	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 25-600 °С, азот	На энергию и фактор	[127]
ПС-Cu	OFW		Подгонкой	177.8	-	5, 10, 15, 20 °С·мин ⁻¹ , 50-550 °С, азот	-	[128]
ПС-Ag	FR			198.7				
ПАНИ-CeO ₂	OFW FR	метод множеств. лин. регрессии	метод множеств. лин. регрессии	223.86 - 236.03	-	5,7.5,10,12.5 °С·мин ⁻¹ 25-800 °С, воздух	На энергию	[129]
ПАНИ-Dy ₂ O ₃				125.14 - 124.96				
ПАНИ-CdO	KS, OFW Ауггис-Беннет, FR	-	-	68.7 133.6 236.5	-	10 15 20 25 °С·мин ⁻¹ , 30-700 °С, воздух	-	[130]

Примечание: E_a – эффективная энергия активации, A – предэкспоненциальный фактор, M – кинетическая модель.

1.3.4 Проблематика исследований термической деструкции полимер-неорганических нанокомпозитов

Несмотря на активную разработку и кинетические исследования трехкомпонентных полимер-неорганических нанокомпозитов, внимание к изучению двухкомпонентных нанокомпозитов, активно проявлявшееся в 2010-х годах, не угасает и в настоящее время. С одной стороны, это вызвано тем, что знание о поведении такой системы необходимо при разработке на её основе более сложных по составу композитов. С другой стороны, новые исследования свойств двухкомпонентных композитов необходимы, поскольку в научной литературе, посвященной термической деструкции нанокомпозитов и её кинетическому анализу, приводятся сведения об исследованиях, проведенных со следующими особенностями:

- исследование проводят в большинстве случаев без использования СТА (главным, образом отсутствуют данные МС),
- условия экспериментов варьируется авторами (скорость нагрева и атмосфера), что затрудняет сопоставление полученных результатов,
- параметры термостойкости либо не приводятся, либо приводятся сведения о значениях ограниченного числа параметров,
- исследователи определяют один или два кинетических параметра (чаще всего эффективную энергию активации),
- в ходе кинетического анализа авторы не проводят отдельных вычислений для выделенных стадий термической деструкции,
- при вычислениях используется довольно большой шаг конверсии (больше 0.05),
- крайне мало публикаций посвящено определению влияния параметров нанокомпозитов, а именно среднего размера наночастиц или их содержания в составе композита, на кинетические параметры его термической деструкции.

1.4 Электрическая проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов

1.4.1 Механизмы электропроводности неупорядоченных систем

Электропроводность – одно из важнейших свойств материалов. Поскольку нанокомпозиты относят к неупорядоченным системам, обычно для описания их электропроводящих свойств применяют теоретические модели, ранее разработанные для других типов неупорядоченных систем, например, для аморфных полупроводников [131]. Как следует из теории, электрическая проводимость σ , или удельная электрическая проводимость – физическая величина, количественно характеризующая способность тела пропускать электрический ток под воздействием приложенной разности потенциалов.

Для образца цилиндрической формы толщиной d и площадью поперечного сечения A можно определить электрическую проводимость следующим образом: По закону Ома $U = I \cdot R$,

$\frac{U}{d} = \frac{I}{A} \cdot \rho$, где $\rho = \frac{1}{\sigma}$ - удельное сопротивление образца. Тогда для проводимости можно записать выражение (1.17):

$$\sigma = \frac{d}{A \cdot R} \quad (1.17)$$

где A - площадь поперечного сечения (см^2), d - толщина таблетки (см), R - активное сопротивление образца (Ом).

Как упоминается в [132], механизмы проводимости в полимер-неорганических композитах могут быть следующими:

- Собственная электронная проводимость полимера,
- Ионная проводимость вследствие ионов, распределенных в полимерной матрице,
- Электронная проводимость за счет проводящих цепей, сформированных нанофазой,
- Проводимость за счет туннелирования (прыжка) электронов от проводящей наночастицы к наночастице.

В общем случае электрическая проводимость образца зависит от частоты внешнего электрического тока и температуры и представляет собой сумму зависимой от частоты внешнего электрического переменного тока и электрической проводимости при постоянном токе:

$$\sigma_{tot}(\omega, T) = \sigma_{ac}(\omega, T) + \sigma_{dc}(T), \quad (1.18)$$

где $\sigma_{ac}(\omega, T)$ - электрическая проводимость образца при переменном внешнем токе; $\sigma_{dc}(T)$ - электрическая проводимость образца при постоянном внешнем токе и определенной температуре; $\sigma_{dc}(T) = \sigma_{ac}(\omega \rightarrow 0)$ [133, 134].

Вещественная часть комплексной электрической проводимости представляет собой электрическую проводимость образца при определенной циклической частоте внешнего переменного тока и некоторой температуре. В соответствии с эмпирическим законом, называемым обобщенным универсальным законом Джоншира [131]:

$$\sigma_1 = \sigma_{ac}(\omega, T) = A(T) \cdot \omega^{S(\omega, T)} \quad (1.19)$$

где A - постоянная, зависящая от температуры; S - показатель степенной функции, зависит от частоты и температуры и обычно принимает значения $0 < S < 1$. Температурная зависимость $S(T)$ по-разному представлена в теоретических моделях. Так в модели прыжка через коррелированные барьеры значения экспоненты частоты S уменьшаются с ростом температуры, в модели туннелирования малых поляронов - увеличиваются с ростом температуры, а в модели квантово-механического туннелирования отображает постоянное значение S . Полученный из

эксперимента характер изменения S раскрывает природу механизма транспорта носителей заряда [133, 135, 136].

Второе слагаемое в уравнении (1.18) – электрическая проводимость при постоянном токе – зависит от температуры, характер этой зависимости позволяет определить механизм электропроводности [137].

Наиболее известными моделями механизма транспорта носителей заряда в неупорядоченных материалах являются модели прыжкового (перескокового) и туннельного механизма: прыжка переменной длины (VRH, 1977), прыжка в гранулированных металлах (HGM, 1973), прыжка Эфроса-Шкловского (ESH, 1975), прыжка через коррелированные барьеры (CBH), модель Аррениуса, модель туннелирования с энергией добавления электрона (CELT), модель туннелирования, активированного флуктуациями (FIT, 1980), модель туннелирования коррелированных поляронных кластеров (CPCT, 1994), модель квантово-механического туннелирования (QMT), модель туннелирования малых поляронов (SPT) [133, 135, 138-142].

Прыжковый (перескоковый) механизм электропроводности в проводящих полимерах осуществляется путем активационных прыжков сильно локализованных электронов по соседним окисленным местам в цепях полимера над энергетическими барьерами менее проводящих участков цепи или над межцепными энергетическими барьерами. С повышением температуры вероятность прыжков возрастает [141].

В модели Аррениуса [142] электрическая проводимость обеспечивается термоактивационным механизмом транспорта носителей заряда и описывается зависимостью:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right], \quad (1.20)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – эмпирический коэффициент, характеризующий поведение проводимости в зависимости от температуры в экспериментальных условиях, также называемый энергией активации проводимости.; k_B – постоянная Больцмана.

Модель проводимости, обусловленная прыжками переменной длины носителей заряда (прыжковая проводимость вблизи уровня Ферми – модель Мотта) была разработана для оценки низкотемпературной проводимости в сильно неупорядоченных системах с локализованными состояниями (в некристаллических средах, легированных полупроводниками и аморфными полупроводниками). Согласно [143-146], эта модель применима и при среднетемпературных исследованиях. Проводимость в модели прыжка переменной длины Мотта (VRH) описывается уравнением [137, 147-149]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right], \quad (1.21)$$

где σ_0 - предэкспоненциальный множитель, T_0 - характеристическая температура Мотта, $\gamma = d+1$ - величина, связанная с размерностью системы, d - размерность системы; для трехмерной проводящей системы (3D-VRH модель, $d = 3$) предэкспоненциальный множитель σ_0 и характеристическая температура T_0 могут быть определены из зависимости $\ln(\sigma_{dc})$ от $T^{-1/4}$. Для однонаправленной проводящей системы (1D-VRH модель) – из зависимости $\ln(\sigma_{dc})$ от $T^{-1/2}$. $\sigma_0 = e^2 R^2 v_{ph} N(E_F)$, где e – заряд электрона; R – среднее расстояние прыжка в см; v_{ph} – частота фонона ($v_{ph} \approx 10^{13}$ Гц); $N(E_F)$ – плотность локализованных состояний на уровне Ферми; T_0 – характеристическая температура; Для 3D-VRH модели $T_0 = \lambda \alpha^3 / k_B N(E_F)$, где λ – безразмерная постоянная величина, значение которой находится в диапазоне 8.4 – 24.5 [150], обычно равная 18.1 [151], $\alpha = 1/r_p$ – коэффициент экспоненциального затухания локализованных состояний, задействованных в прыжковом процессе, обратный длине локализации электронной волновой функции. Для 1D-VRH модели $T_0 = 4.3\alpha / k_B N(E_F)$.

В 3D-VRH модели величину $N(E_F)$ можно использовать для определения таких параметров процесса, как среднее расстояние прыжка и средняя энергия прыжка соответственно [145, 149, 152]:

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha k_B T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1.22)$$

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (1.23)$$

В 1D-VRH модели данные параметры процесса определяются по следующим уравнениям:

$$R = \left[\frac{1}{2\alpha k_B T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.24)$$

$$W = \frac{1}{R N(E_F)} \quad (1.25)$$

В соответствии с туннельным механизмом электропроводности транспорт носителей заряда осуществляется посредством квантовомеханического безактивационного «просачивания» электронов через межмолекулярный барьер между проводящими местами. Эффективность механизма данного типа растет по экспоненциальному закону с ростом температуры, т.к. последнее приводит к увеличению концентрации электронов на возбужденных уровнях [141]. Наиболее популярной моделью электропроводности туннельного

механизма переноса заряда является модель туннелирования, вызванного флуктуацией (FIT) [131, 148]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T + T_c}\right)\right], \quad (1.26)$$

где σ_0 – не зависящий от температуры множитель; T_0 – температура, ниже которой запускается процесс туннелирования. T_c – температура, ниже которой туннелирование не зависит от температуры.

$$T_c = \frac{AV_0^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{2k_B e^2 w}, \quad (1.27)$$

где V_0 и w – высота и ширина потенциального барьера соответственно; A – площадь перехода; η – приведенная постоянная Планка; ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость материала в области потенциального барьера; e – заряд электрона; k_B – постоянная Больцмана.

Обе температуры связаны между собой соотношением:

$$\frac{T_c}{T_0} = 2w \sqrt{\frac{2m^* V_0}{\eta^2}} G(\lambda), \quad (1.28)$$

где m^* – эффективная масса электрона; $G(\lambda)$ – связан с вероятностью туннелирования на уровне Ферми без приложения внешнего поля, $\exp(-2G(\lambda))$; λ – параметр, связанный со свойствами переноса; $\lambda = 0,795 e^2 / 16 \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 V_0 w$.

1.4.2 Влияние неорганической нанофазы на электрическую проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов

Свойства полимерных нанокомпозитов – полимеров, в которых присутствуют наномасштабные наполнители – зависят от размера, формы, степени наполнения (содержания) наночастиц, их ориентации и взаимного расположения в матрице (упорядоченное, случайное, агломерация), от свойств полимерной матрицы, а также от взаимодействия между матрицей и нанофазой, т.е. от параметров нанокомпозитов [153]. Проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов зависит от многих факторов: допант, время полимеризации, температура, структура полимерного звена (тип матрицы – проводящая или диэлектрическая), средний размер наночастиц, их природа и процентное содержание в композите. При изучении электропроводящих свойств полимер-неорганических нанокомпозитов авторы работ используют теоретические модели, применяемые в случае неупорядоченных систем.

Задачу увеличения электрической проводимости проводящих полимеров решают путем как первичного [154], так и вторичного допирования, т.е. введением неорганической нанофазы.

Таблица 1.6 – Характеристика исследований, посвященных определению влияния параметров нанofазы на электрическую проводимость полимер-неорганических нанокомпозигов с проводящей матрицей

Образец	Электрическая проводимость, (См·см ⁻¹)	Диапазон температур	Параметры нанofазы	Модель	E_a , T_0 , R_H , W	Ссылка
ПАНИ-Ag	$5.6 \cdot 10^{-9}$ (0 нм); $1.13 \cdot 10^{-7}$ (93 нм)	303-723 К	0, 93 нм	Аррениус	0.32 до 0.10 эВ	[146]
ПАНИ-Ag	$1.22 \cdot 10^{-1}$ (0 нм) $1.5 \cdot 10^{-1}$ – $3.68 \cdot 10^{-1}$ (45-56 нм)	300-400 К	40, 80, 120 мл 1 мМ; 45, 49, 56 нм	Аррениус	64.3 до 62.6 МэВ	[155]
ПАНИ-Ag	$10^{-3} - 10^{-1}$	40-200 °С	0.1, 0.2, 0.3 М	-	-	[156]
ПАНИ-ОУНТ	При 300 К: 250, 500, 1125, 1600, 2276	300-410 К	10, 30, 50, 70, 90 %	-	-	[168]
ПАНИ-ZnS	$32.15 \cdot 10^{-4}$ – $4.05 \cdot 10^{-4}$	85-300 К	3-29 %	Мотт 3D-VRH	$2.05 \cdot 10^7 - 8.44 \cdot 10^7$ К; 18-26 Å; 104-148 МэВ	[162]
ПАНИ-CdS	$6.41 \cdot 10^{-3}$ (0 %); $6.74 \cdot 10^{-3}$ – $1.11 \cdot 10^{-2}$	300-380 К	0, 1, 5, 15 %	Мотт 1D-VRH	-	[157]
ППи-CuS	При 300 К: 0.12 (0 %); 0.18 (10 %), 0.37 (20 %), 1.05 (30 %), 3.75 (40 %)	15-300 К	0, 10, 20, 30, 40 %	Аррениус (200-300 К)	20.86 (0 %), 20.58 (10 %), 20.39 (20 %), 18.59 (30 %), 16.68 МэВ (40 %)	[158]
				Мотт 3D-VRH (30-200 К)	При 300 К: 38.37 (0 %), 47.2 (10 %) – 22.5 (30 %); 0.190 (0 %), 0.189 (10 %) – 0.166 нм (30 %); 10.96 (0 %), 10.92 (10 %) – 9.59 МэВ (30 %)	
ПАНИ-WO ₃	При Тг: 0.09 (0 %), 0.06 (10 %), 0.04 (20 и 30 %), 0.03 (40 %)	25-120 °С	10, 20, 30, 40 %	Аррениус	0.014 (0 %), 0.010 (10 %), 0.21 (20 %), 0.22 (30 %), 0.23 (40 %), 0.35 эВ (WO ₃)	[163]
ПАНИ-CuVO ₂	При 35 °С: 0.08 (0 %), 0.37-0.32	45-100 °С	-	Мотт 1D-VRH	$6 \cdot 10^2$ (0 %), 10 ² °С; 1.44 (0 %), 1.08 Å; 8.25 (0 %), 6 МэВ	[169]
ППи-SnO ₂	$6.27 \cdot 10^{-2}$ (0 %), $1.52 \cdot 10^{-2}$ – $5.29 \cdot 10^{-4}$	77-400 К	0, 5, 10, 20 %	Мотт 3D-VRH	$3.94 \cdot 10^6$ – $4.36 \cdot 10^7$ К; $12.04 \cdot 10^{-8} - 21.96 \cdot 10^{-8}$ см; 69.15-126.19 МэВ	[e159]
ППи-MnCo ₂ O ₄	При 300 К: $0.1 \cdot 10^{-7}$ (0 %), $8 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7}$	300-453 К	10, 20, 30, 40, 50 %; 20.2, 18.2, 19.7 нм	Мотт 3D-VRH (300-403 К)	$7.9 \cdot 10^7$ (0 %), $3.02 \cdot 10^8$ (10 %) – $7.02 \cdot 10^8$ К (30 %); $8.2 \cdot 10^{-8}$ (0 %), $1.15 \cdot 10^{-7}$ (10 %) – $1.41 \cdot 10^{-7}$ см (30 %);	[144]
				Аррениус (403-453 К)	$6.05 \cdot 10^{-4}$ (0 %), $3.33 \cdot 10^{-4}$ (30 %) – $4.76 \cdot 10^{-4}$ эВ (50 %)	
ПЭДОТ-TiO ₂	При 300 К: 0.6 (0 %), 0.65-10.5	300-500 К	10 15 20 %	Мотт 3D-VRH	$11.43 \cdot 10^4$ (0 %), $8.68 \cdot 10^4$ – $4.78 \cdot 10^4$ К; $2 \cdot 10^{-7}$ (0 %), $2.95 \cdot 10^{-7} - 6.29 \cdot 10^{-7}$ см; 0.178 (0 %), 0.205-0.496 эВ	[160]
ПК-TiO ₂	0.01 (0 %), 0.030-0.125	30-140 °С	0, 3, 5, 7 %	Аррениус	-	[161]

При этом среди работ, оценивающих влияние параметров нанофазы на проводимость композитов, наиболее известны исследования образцов, содержащих в качестве нанофазы оксиды, сульфиды, металлы и УНТ, а в роли матрицы – ПАНИ, ППи, поликарбазол (ПК). Было показано, что электрическая проводимость композитов увеличивается с ростом процентного содержания нанофазных Ag [146, 155-156], CdS [157], CuS [158], ZnO [159], TiO₂ [160, 161] и уменьшается с ростом содержания ZnS [162], WO₃ [163], SnO₂ [164] (табл. 1.6).

Увеличение проводимости с ростом содержания неорганической нанофазы вызвано сокращением потенциального барьера, что подтверждается уменьшением характеристической температуры Мотта [158, 160] или энергии активации по Аррениусу [146, 155]. Уменьшение проводимости композита с ростом нанофазы может быть вызвано её более низкой проводимостью (чем для матрицы), а также сокращением длины сопряжения полимера [162], что приводит к формированию значимого барьера, препятствующего транспорту носителей заряда [163].

Также уменьшение проводимости с ростом содержания может обеспечиваться сокращением размеров проводящих областей полимера и увеличением расстояния между ними [164]. Увеличение проводимости нанокompозита с ростом температуры связывают с выравниванием длинных цепей проводящего полимера, т.е. увеличением длины сопряжения полимера, что способствует лучшей делокализации электронов [163], увеличению их мобильности [161].

Более сложную зависимость проводимости от содержания нанофазы можно наблюдать в случае наноразмерных MnCo₂O₄ – немонотонное уменьшение проводимости [144]. Мобильность носителей заряда ограничивается неупорядоченностью структуры композита. Изучение морфологии образцов показало, что с ростом процентного содержания нанофазы степень кристалличности композита и межцепочечное расстояние увеличивается, препятствуя транспорту носителей заряда, однако проводимость изменяется немонотонно, что может быть вызвано и другими параметрами нанофазы, в частности средним размером неорганических нановключений, который с ростом содержания MnCo₂O₄ от 10 до 40 % уменьшался, затем увеличивался при достижении содержания 50 %, а также пространственным расположением наночастиц в полимере.

Нанокompозиты с проводящим полимером в качестве матрицы обладают неупорядоченной структурой: кристаллические области, распределенные в аморфной матрице, прерывающей дальний порядок и нарушающей симметрию. Это приводит к наличию локализованных уровней энергии вблизи уровня Ферми. В таких неупорядоченных системах проводимость хорошо описывается моделью VRH Мотта, в соответствии с которой проводимость носителей заряда подчиняется прыжковому механизму и зависит от расстояния

между локализованными состояниями и их энергии (табл. 1.6). В то же время при высоких температурах их среднего диапазона наблюдаемые экспериментальные данные показывают лучшее соответствие механизма проводимости модели Аррениуса.

Ряд новых работ посвящен исследованию электропроводности или термоэлектрических свойств трехкомпонентных полимер-неорганических нанокомпозитов, в частности их электрической проводимости. Так, в недавней работе [165] показано, что композит ПАНИ-МУНТ-Ag обладает проводимостью при комнатной температуре $0.125 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, нанокомпозит ПАНИ-ОУНТ-NiFe₂O₄ – проводимостью $15.11\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 298 К [166], а нанокомпозит ПЭДОТ:ПСС-ОУНТ-Se (18%) проводимостью $1825 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 305 К [167].

В работе [170] представлены результаты исследования термоэлектрических свойств нанокомпозитов ППи-МУНТ-гидроксиды (Zn(OH)₂, Co(OH)₂, Sr(OH)₂, Ni(OH)₂) в частности температурной зависимости электрической проводимости. Было показано, что природа нанофазы напрямую влияет на электрическую проводимость композитов: проводимость возрастает в ряду образцов ППи-МУНТ-Sr(OH)₂ ($100 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) < ПП ($250 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) < ППи-МУНТ-Co(OH)₂ ($600\text{-}700 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) < ППи-МУНТ-Zn(OH)₂ ($800\text{-}1090 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) < ППи-МУНТ-Ni(OH)₂ ($900\text{-}1200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$).

Как показывают исследования влияния процентного содержания нанофазы на электрическую проводимость двухкомпонентных полимер-неорганических нанокомпозитов с диэлектрической матрицей (поливиниловый спирт (ПВС), эпоксидная резина (ЭС), полипропелен (ПП), ХТ, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), арабская камедь (АК)), само наличие нанофазы HgS [171], AgS₂ [172], CuO [173], ZnO [116], SrO [117], Ag [174], Fe [175], CdO [176], УНТ [177], Cu [178], а также рост её содержания приводит к увеличению электрической проводимости композита (табл. 1.7).

Авторы отмечают, что, согласно перколяционной теории, введение в изоляционную матрицу полупроводниковых или проводящих нановключений значительно увеличивает проводимость образца, превращая его в полупроводник или в проводник. В первом случае причиной является возникновение комплексов переноса носителей заряда, наличие которых приводит к снижению потенциального барьера между областями-ловушками носителей, обеспечиваемого аморфными областями полимера, а также транспорт носителей заряда за счет эффекта туннелирования электрона через потенциальный барьер. Во втором – формирование в композите сети токоведущих путей [116, 172, 174]. В то же время авторы работы [179] наблюдали уменьшение проводимости композитов с ростом содержания и среднего размера наночастиц TiO₂, вызванное увеличением энергии активации проводимости. В работе [180] показан немонотонный характер зависимости проводимости от содержания нанофазы в нанокомпозитах ХТ-Fe₃O₄, что можно объяснить влиянием нескольких факторов: проводимость

нанофазы, распределение наночастиц размером 50 нм в полимере. Здесь проводимость – величина довольно малого порядка (10^{-4} мкСм·см⁻¹). Изменения проводимости относительно не велики: $3 \cdot 10^{-4}$ (0.5 %) – $7 \cdot 10^{-4}$ (5 %) мкСм·см⁻¹.

Таблица 1.7 – Характеристика исследований, посвященных определению влияния параметров нанофазы на электрическую проводимость полимер-неорганических нанокомпозитов с диэлектрической матрицей

Образец	Электрическая проводимость См·см ⁻¹	Диапазон температур	Параметры нанофазы	Модель	E_a, T_0	Ссылка
ПВС-HgS	$3.16 \cdot 10^{-11}$ - $3.16 \cdot 10^{-10}$	30-110 °С	0.01-0.04 М	Аррениус	0.535-0.488 эВ	[171]
	10^{-11}	T_r	0 М	-	0.575 эВ	
ПВС-Ag ₂ S	При T_r : 10^{-11} (0 М), $9.8 \cdot 10^{-12}$ – 10^{-8} (0.01-10 М).	298-373 К	0, 0.01, 1.0, 10.0 %	Аррениус	-	[172]
ПВС-CuO	$8.91 \cdot 10^{-10}$ (0 %), $1.12 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-9}$	35-95 °С	13, 30, 40, 51 %, 8-20 нм	Аррениус	0.0948 (0 %); 0.0904 (13 %); 0.0871 (30 %); 0.0792 (40 %) 0.0724 эВ (51 %)	[173]
ПВС-ZnO	$1.20 \cdot 10^{-11}$ (0 %), $6.20 \cdot 10^{-10}$ (2 %), $4.72 \cdot 10^{-9}$ (4 %), $1.48 \cdot 10^{-8}$ (6 %)	T_r	0, 2, 4, 6 %	-	-	[116]
ПВС-SrO	$1.20 \cdot 10^{-11}$ (0 %); $4.52 \cdot 10^{-10}$ (2 %); $2.33 \cdot 10^{-9}$ (4 %); $6.84 \cdot 10^{-9}$ (6 %)	T_r	0, 2, 4, 6 %	-	-	[117]
ПВС-CdO	$1.20 \cdot 10^{-11}$, $2.43 \cdot 10^{-10}$, $1.84 \cdot 10^{-9}$, $3.7 \cdot 10^{-9}$	T_r	0, 2, 4, 6 %	-	-	[176]
ПВС-Ag	$1.38 \cdot 10^{-11}$ (0 %); $2.03 \cdot 10^{-11}$ – $9.17 \cdot 10^{-11}$ (0.13- 1.32 %)	T_r	0.13, 0.26, 0.41, 0.50, 0.80, 1.32 %	-	-	[174]
ЭС-Fe	При 35 °С: $2 \cdot 10^{-10}$ – $6.31 \cdot 10^{-10}$	35-120 °С	10-60 %	Аррениус	0.858 – 0.743 эВ	[175]
				Мотт 3D-VRH	$6.55 \cdot 10^{10}$ – $3.96 \cdot 10^{10}$ К	
ПП-УНТ	2.5 – 32.5	T_r	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 %	-	-	[177]
ХТ-Cu	10^{-8} (0 М), 10^{-8} – $2 \cdot 10^{-6}$	T_r	0, 0.10, 0.25, 0.30, 0.50, 1 М	-	-	[178]
ХТ-Ag	10^{-12} – 10^{-7}	T_r	1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 %	-	-	[182]
ХТ-Ag	10^{-8} – 10^{-7}	T_r	2-12 %	-	-	[183]
ХТ-Fe ₃ O ₄	$3 \cdot 10^{-10}$ (0.5 %) – $7 \cdot 10^{-10}$ (5 %)	T_r	0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 8.0 %	-	-	[180]
КМЦ-TiO ₂	При T_r : $2.52 \cdot 10^{-9}$ (0 %), $4.16 \cdot 10^{-10}$ (1 %), $5.62 \cdot 10^{-10}$ (15 %)	295-315 К	0, 1, 15 %; 11.9 и 21.0 нм	Аррениус	0.54 (0 %); 0.42 (1 %); 0.1 эВ (15 %).	[179]
АК-Fe ₃ O ₄	При 303 К: $5.5 \cdot 10^{-15}$ (0 %); $1.3 \cdot 10^{-14}$ – $1.7 \cdot 10^{-13}$	303-333 К	0, 0.99, 4.76, 9.09, 13.04 %	Аррениус	0.89 (0 %) 0.83 – 0.67 эВ	[184]

Образец	Электрическая проводимость, См·см ⁻¹	Диапазон температур	Параметры нанофазы	Модель	E_a, T_0	Ссылка
АГ-Ag	$5.4 \cdot 10^{-11}$ (0 %); $1.1 \cdot 10^{-10}$ – $3.8 \cdot 10^{-10}$	T _r	0, 5.1, 7.0, 10.0 % 0, 6.9, 7.1, 8.0 нм	-	-	[185]
АГ-Au	$4.7 \cdot 10^{-10}$ – $1.3 \cdot 10^{-9}$	T _r	4.5, 8.3, 11.9 % 5.2, 6.4, 8.2 нм	-	-	
АГ-Pt	$0.7 \cdot 10^{-10}$ – $1.3 \cdot 10^{-9}$	T _r	2.2, 3.9, 10.0 % 5.0, 5.1, - нм	-	-	
АГ-Pd	$3.7 \cdot 10^{-11}$ – $2.2 \cdot 10^{-10}$	T _r	2.1, 8.7, 14.6 %	-	-	

Примечание: T_r – комнатная температура.

Проведенный анализ литературы показывает, что несмотря на перспективное использование в качестве термоэлектриков нанокompозитов типа ПАНИ-халькогениды [181], в том числе и трехкомпонентных, электропроводность таких систем исследована не в полной мере. Особенно это касается композитов, получаемых механохимическим синтезом. Кроме того, имеется пробел в исследованиях температурной зависимости электрической проводимости композитов нанофазных халькогенов и диэлектрических матриц, наличие которых в составе многокомпонентных термоэлектриков может обеспечивать относительно малую теплопроводность.

1.5 Выводы к главе 1

В настоящее время наблюдается повышенный интерес исследователей к разработке полимер-неорганических термоэлектриков, при этом большое значение имеет использование как диэлектрических (природной и синтетической), так и полупроводниковых полимеров. Применение проводящих полимеров, в частности ПАНИ, в качестве матрицы полимер-неорганических нанокompозитов объясняется его отличными электропроводящими свойствами. Использование синтетических полимеров способно обеспечить нанокompозиту востребованные механические свойства, в случае ПВТ – гибкость. Другое важное свойство современных полимер-неорганических нанокompозитов – биоразлагаемость – можно получить, используя в качестве компонента нанокompозитов полисахарид АГ. По сравнению с другими биополимерами, АГ способен обеспечить технологически важные свойства – водорастворимость и стабилизацию формирующихся наночастиц. Выявлено, что, несмотря на преимущества использования АГ и ПВТ, по сравнению с их аналогами, ранее нанокompозиты АГ-Bi₂Te₃ и ПВТ-Te⁰ синтезированы и исследованы не были. В то же время с учетом наиболее перспективного использования ПАНИ, Bi₂Te₃, МУНТ как компонентов термоэлектрика, главным образом, проводится синтез нанокompозитов путем предварительного получения

нанофазы с последующей окислительной полимеризацией мономеров в присутствии раствора, содержащего нанофазу, или с использованием электрохимического подхода. Между тем более простым и дружелюбным к окружающей среде является механохимический подход. Определение термостойкости материала и зависимости его удельной электрической проводимости от температуры представляет собой важные шаги на пути к выявлению значения его термоэлектрической добротности.

Анализ научной литературы по исследованию термической деструкции и электрической проводимости и двухкомпонентных полимер-неорганических нанокомпозитов показывает следующее:

- различие в условиях эксперимента (разные скорости нагрева, атмосфера, диапазон температур) и используемых методах кинетического анализа приводят к несопоставимости результатов большого числа исследований;
- термостойкость нанокомпозитов если и определяют, то, как правило, только один параметр;
- при изучении термической деструкции нанокомпозитов и влияния на неё процентного содержания неорганики в композите и среднего размера наночастиц в ходе кинетического анализа результатов ТГА и ДСК нередко предполагают одностадийную деструкцию, поэтому полученные данные и выводы носят преимущественно качественный характер; авторы используют модель-обусловленные методы при определении эффективной энергии активации и предэкспоненциального фактора, что не рекомендуется кинетическим комитетом МКТАК;
- кинетические исследования двухкомпонентных нанокомпозитов недостаточно представлены в литературе; наиболее часто авторы работ используют такие методы изоконверсионного анализа, как KAS, OFW, STK, зачастую со слишком малым числом изоконверсиональных кривых, что не рекомендуется кинетическим комитетом МКТАК;
- работы по применению изоконверсионных методов зачастую ограничены определением кинетических параметров только одного образца, т.е. влияния параметров наночастиц не выявляют;
- влияние параметров нанофазы на зависимость электрической проводимости от температуры некоторых двухкомпонентных нанокомпозитов представлено в научной литературе;
- температурная зависимость электрической проводимости имеет разнообразный характер для нанокомпозитов различного типа,
- для определения преобладающего механизма электрической проводимости исследователи активно используют модели Аррениуса и 3D-VRH Мотта.

Таким образом, в научной литературе наблюдается недостаток сведений о влиянии параметров нанокомпозита (природа и средний размер наночастиц, процентного содержания

нанофазы в композите) на электрическую проводимость и термическую деструкцию двухкомпонентных нанокомпозитов, определенных на основе анализа наиболее полных экспериментальных данных (СТА), проводимого с учетом рекомендаций кинетического комитета МКТАК. В связи с выше сказанным, оптимальным представляется проведение термического анализа исследуемых образцов на трех скоростях нагрева. С целью обеспечения как можно меньшей погрешности в определении таких кинетических параметров, как эффективная энергия активации и эффективный предэкспоненциальный фактор, целесообразно применение интегральных изоконверсионных методов, а именно методов KAS, OFW, STK. Для определения кинетической модели выбран метод Криадо, характеризующий наглядностью и быстротой исполнения. Выявление доминирующего механизма транспорта носителей заряда при исследовании температурных зависимостей электрической проводимости образцов с использованием моделей Аррениуса и VRH Мотта предпочтительно, поскольку они часто применяются авторами при изучении полимер-неорганических нанокомпозитов моделей и хорошо описывают экспериментальные данные.

ГЛАВА 2. Синтезы объектов исследования, методика и оборудование эксперимента

2.1 Введение к главе 2

В данной главе дается краткое описание материалов, применяемых в данной работе при синтезе объектов, методик, применяемых при исследовании морфологии образцов, их термической деструкции, электрической проводимости, кинетических параметров. При исследовании морфологии образцов в работе использовали следующие методы: рентгенофазовый анализ, электронная просвечивающая микроскопия, оптическая спектроскопия, динамическое светорассеяние. Исследование термической деструкции осуществляли на основе данных синхронного термического анализа. Термостойкость и кинетические параметры определяли на основе данных термограмм (кривых ТГ).

2.2 Материалы и методики синтезов

Материалы для синтеза нанокompозитов АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 , АГ- Bi_2Te_3

В работе использовали АГ лиственницы Сибирской (*Larix Sibirica*) с молекулярной массой 45.3 кДа, выделенный водной экстракцией из растительного сырья (рис. 2.1 а). Очистку выделенного АГ от фенольных примесей осуществляли фильтрованием его водного раствора через полиамидный сорбент. ЭА: АГ, найдено (%): Н-6.1, С-41.5, О-52.4. $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $NaOH$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, KOH , $N_2H_4 \cdot H_2O$, этанол (Реахим) применяли без дополнительной очистки.

Материалы для синтеза нанокompозитов ПВТ- Te^0

$NaOH$ (Реахим, Москва, Россия), гидразингидрат (Реахим, Москва, Россия), ацетон (Реахим, Москва, Россия), азобисизобутиронитрил (Sigma Aldrich, Burlington, США), диметилформамид (Реахим, Москва, Россия), порошок теллура (Thermo Fisher, Kandel, Германия), ПВТ (рис. 2.1 б) использовались без дополнительной очистки.

Материалы для синтеза нанокompозитов ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ

Анилин (Sigma-Aldrich, США) перед использованием очищали под вакуумом в инертной атмосфере. Персульфат натрия (Sigma-Aldrich, США), HCl (Sigma-Tek, Россия), нитрат висмута (Реахим, Россия), порошок теллура (Alfa Aesar, США), этанол (Реахим, Россия) и МУНТ (Tanfeng, Китай; получены химическим осаждением из газовой фазы, чистота > 95 %, внутренний диаметр составляет 3-5 нм, внешний диаметр – 8-15 нм, длина – 3-12 мкм, удельное сопротивление – 1412 мкОм·м, плотность 2.1 г·см⁻³, площадь поверхности > 233 м²·г⁻¹) использовались без дополнительной очистки. Для диализа образцов ПАНИ (рис. 2.1 в) использовали диализный мешок (Scienova GmbH, Германия) с диаметром пор 3.5 кДа.

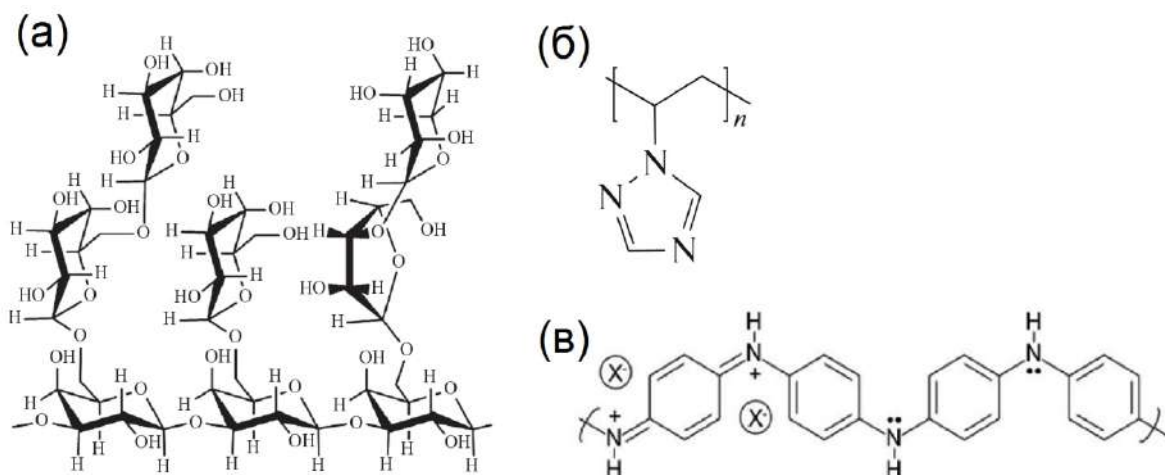


Рисунок 2.1 – Структурные формулы использованных полимерных матриц: фрагмент формулы АГ – а), ПВТ – б), ПАНИ в форме эмеральдиновой соли – в)

Синтез нанокомпозитов АГ-Аg⁰

К раствору 0.3 г АГ в 15 мл H₂O дист. при перемешивании приливали 2 мл водного раствора, содержащего 2.26 - 24 мг AgNO₃. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 10 минут, после чего доводили рН реакционной среды до значений 10-11 добавлением 1н водного раствора NaOH с последующим инкубированием на водяной бане (60 °С) от 10 до 60 минут (в зависимости от процентного содержания серебра в составе композита). Выделение целевых продуктов и очистку от примесей проводили осаждением реакционной среды в 4-х кратный избыток этилового спирта с последующей многократной промывкой и отделением осадка на фильтре Шотта, и высушиванием на воздухе при комнатной температуре.

Выход: 62-89%. ЭА: АГ-Аg⁰ (0.5 % Ag), найдено (%): Н-6.00, С-41.50, О-52.00, Ag-0.5; АГ-Аg⁰ (3.5 % Ag), найдено (%): Н-6.35, С-41.67, О-48.48, Ag-3.5; АГ-Аg⁰ (16.5 wt% Ag), найдено (%): Н-4.68, С-33.27, О-45.55, Ag-16.5.

Синтез нанокомпозитов АГ-Аu⁰

5 мл водного раствора, содержащего 0.1-0.5 ммоль HAuCl₄, добавили к 50 мл 1.7 % водного раствора АГ при 35 °С при интенсивном перемешивании. Полученную смесь выдерживали при 35 °С в течение 30 мин, после чего увеличивали рН среды до 10.6 посредством добавления водного раствора NaOH с последующим увеличением температуры среды до 70 °С на водяной бане. Время синтеза составило 20-50 мин. Выделение целевого нанокомпозита и его очистку от примесей проводили путем осаждения реакционной среды в четырехкратном избытке EtOH и многократного промывания образовавшегося фиолетово-окрашенного осадка этанолом с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре.

Выход: 75-83 %. ЭА: АГ-Аu (2.0 % Au), найдено (%): С, 40.78; Н, 5.52; О, 51.70; Au, 2.0; АГ-Аu (10.0 % Au), найдено (%): С, 37.63; Н, 6.09; О, 46.38; Au, 10.0.

Активация элементного Te и синтез анионов теллура Te^{2-}

В трехгорлую колбу с подсоединенным термометром и обратным холодильником поместили 0.160 г КОН, добавили 1 мл $N_2H_4 \cdot H_2O$ и при постоянном перемешивании довели температуру реакционной среды до 70° С. После этого, продув реакционную смесь аргоном, добавили 0.180 г порошкового элементного теллура и выдержали данную смесь в течение 30 минут при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения теллура. Полученная смесь имела бордово-красное окрашивание и содержала ионы Te^{2-} .

Синтез нанокмозитов АГ- Bi_2Te_3

Для получения нанокмозитов к 1.8 % водному раствору АГ добавили 15-60 мг $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и выдержали при постоянном перемешивании и температуре 35 °С в течение 15 мин. После чего добавили 35-140 мкл реакционной смеси, содержащей ионы Te^{2-} и перемешивали полученную смесь в течение 20 мин при температуре 35 °С, после чего смесь высадили в этиловый спирт. Осадок отфильтровали, промыли и высушили.

Выход: 78-92 %. ЭА: АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %), найдено (%): Н-7.2, С-40.9, О-48.1, зола-3.6; АГ- Bi_2Te_3 (5.1 %), найдено (%): Н-5.6, С-39.7, О-49.6, зола-5.1; АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %), найдено: Н-6.9, С-39.0, О-44.0, зола-10.1.

Синтез нанокмозитов ПВТ- Te^0

Для получения нанокмозитов ПВТ- Te^0 , 1 г ПВТ и 50 мл дистиллированной воды поместили в 100 мл колбу. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при температуре 40 °С, пока не растворился полностью ПВТ. Раствор, содержащий ПВТ, охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь с анионами теллура (120-400 мкл), предварительно синтезированную по методике, описанной выше, добавляли в колбу с раствором ПВТ при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Образование наночастиц Te^0 определяли по изменению цвета реакционной смеси от бесцветного (нативный раствор ПВТ) или красно-фиолетового (реакционная смесь, содержащая анионы Te^{2-}) до серого. Продолжительность синтеза составляла 25 мин, после чего реакционную смесь осаждали в ацетоне, охлажденном до 7 °С. Полученный мелкий осадок отделяли центрифугированием при 4000 об/мин при 9 °С, трижды промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ПВТ- Te^0 (1.4%), выход: 62%; ЭА, вычислено (%): С 49.64; Н 5.52; N 43.44; Те 1.4, найдено (%): С 49.64; Н 5.52; N 43.44; Те 1.4. ПВТ- Te^0 (2.8%), выход: 71%; вычислено (%): С 48.05; Н 5.36; N 43.19; Те 3.4, найдено (%): С 48.95; Н 5.56; N 42.71; Те 2.80. ПВТ- Te^0 (4.3%), выход: 58%; вычислено (%): С 48.00; Н 5.56; N 41.04; Те 5.4, найдено (%): С 48.30; Н 5.67; N 41.73; Те 4.3.

Синтез проводящего полимера ПАНИ

Для синтеза ПАНИ 4.56 мл свежеперегнанного анилина добавили к 50 мл 1М раствора HCl, полученную смесь термостатировали при 5 °С в течение 30 мин. После этого по каплям добавили 20 мл 2.4 М водного раствора Na₂S₂O₈ и непрерывно перемешивали. Реакцию проводили в ледяной бане (при 3-5 °С) в течение 6 часов. Цвет раствора изменился с бесцветного сначала на фиолетовый, а затем на изумрудно-зеленый. После этого реакционную среду, содержащую полимер ПАНИ, диализовали против дистиллированной воды в течение 12 часов, затем смесь осаждали в 4-кратном избытке этанола. Осадок, представляющий собой аморфный порошок темно-зеленого цвета (ПАНИ), отделяли фильтрованием на фильтре Шотта с последующей многократной промывкой водой, спиртом и сушкой на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Выход: 92%. ЭА: найдено: С 58.68 %; Н 4.76 %; N 10.90 %, золы нет.

Синтез ПЭГ-стабилизированных наночастиц Te⁰

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и рефлюкс-конденсатором, поместили 0.23 г NaOH, добавили 0.5 мл N₂H₄-H₂O и при постоянном перемешивании повысили температуру реакционной среды до 70 °С. После этого колбу промыли аргоном. К реакционной смеси добавили 0.48 г порошка элементарного теллура. Смесь выдерживали в течение 30 минут при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения теллура. Полученная смесь имела бордово-красную окраску и содержала ионы Te²⁻. Затем к полученной смеси добавили 0.65 г ПЭГ-400 и перемешивали еще 20 мин. ПЭГ-стабилизированные наночастицы Te⁰ были выделены из раствора центрифугированием при 4000 об/мин в течение 7 мин с повторной промывкой осадка этанолом до нейтральных значений pH. Полученный осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Выход наночастиц теллура составил 46 %.

Синтез ПЭГ-стабилизированных наночастиц Bi₂Te₃

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, поместили 0.23 г NaOH, добавили 0.5 мл N₂H₄-H₂O и при постоянном перемешивании повысили температуру реакционной среды до 70 °С. После этого колбу с реакционной смесью продували аргоном. Затем в смесь добавили 0.48 г элементарного порошка теллура. Смесь выдерживали в течение 30 мин при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения Te. Реакционная смесь, содержащая ионы Te²⁻, получила бордово-красную окраску. Затем к полученной смеси добавили 3 мл раствора нитрата висмута (BiNO₃)₃·5H₂O в этиленгликоле (1.24 г в 3 мл) и 1 мл ПЭГ-400 для связывания образовавшихся наночастиц Bi₂Te₃. Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона в течение 20 мин при комнатной температуре, после чего образовавшиеся наночастицы Bi₂Te₃ отделили центрифугированием при 4000 об/мин в

течение 7 мин и многократным промыванием осадка этанолом до нейтральных значений pH. Полученный осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Выход наночастиц Bi_2Te_3 составил 52 %.

Механохимический синтез нанокompозитов ПАНИ-Te⁰

ПАНИ в количестве 400.0 мг и 20, 50 или 100 мг ПЭГ-стабилизированных наночастиц Te^0 обрабатывали в течение 60 мин в шаровой мельнице МЛ-1 (НПЭФ «Экон», Россия) (материал рабочей камеры - титан). В результате механохимической обработки было получено 409, 442 или 481 мг композита ПАНИ- Te^0 , соответственно. Выход: 96-98%. ЭА: ПАНИ- Te^0 (2.1 %), найдено (%): С, 65.73; Н, 4.41; Те, 2.1; N, 11.93; О, 14.4. ПАНИ- Te^0 (4.36 %): С, 65.09; Н, 4.38; Те, 4.36; N, 11.93; О, 14.56. ПАНИ- Te^0 (10.21 %): С, 61.82; Н, 4.32; Те, 10.21; N, 9.53; О, 14.89.

Механохимический синтез нанокompозитов ПАНИ-Bi₂Te₃

ПАНИ массой 400.0 мг и 20, 50 или 100 мг порошка Bi_2Te_3 обрабатывали в течение 60 мин в шаровой мельнице МЛ-1. В результате механохимической обработки было получено 414, 434 или 491 мг композита ПАНИ- Bi_2Te_3 , соответственно. Выход: 96-98 %. ЭА: ПАНИ- Bi_2Te_3 (1.48 %): С, 65.62; Н, 4.41; Те, 1.26; Bi, 0.22; N, 13.32; О, 14.55. ПАНИ- Bi_2Te_3 (2.92 %): С, 64.26; Н, 4.38; Те, 2.23; Bi, 0.69; N, 12.42; О, 14.76. ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.34 %): С, 60.58; Н, 4.32; Те, 5.50; Bi, 1.84; N, 11.02; О, 15.00.

Допирование МУНТ нанокompозитов ПАНИ-Te⁰ и ПАНИ-Bi₂Te₃

200 мг нанокompозитов на основе ПАНИ (ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3) или исходный образец ПАНИ и 3 мг МУНТ обрабатывали в течение 60 мин в шаровой мельнице МЛ-1. При использовании механохимической обработки было получено 182-194 мг нанокompозитов на основе ПАНИ, допированных МУНТ. Выход: 90.0-95.6 %.

2.3 Методики эксперимента, применяемые при исследовании состава и морфологии объектов

Элементный состав образцов получали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4 посредством рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и на CHNS-анализаторе Flash 2000 фирмы Thermo Scientific.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометрах (RAM II) Bruker Vertex 70 и Varian Resolutions Pro в таблетках KBr в диапазоне 4000-400 cm^{-1} . Перед измерением 800 мг KBr измельчали и тщательно смешивали с 4 мг анализируемого образца, затем смесь прессовали в таблетку толщиной 0.93-0.94 мм на прессе Dezimalpresse DP 36.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE», оснащенном зеркалом Геббеля, с Cu-излучением в режиме locked Coupled, с

экспозицией 1 с для фазового анализа и 3 с для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеивания.

Для получения спектров оптического поглощения использовали спектрофотометр Perkin Elmer LAMBDA 950 UV-Vis. Приставку к прибору, представляющую собой 150 мм интегрирующую сферу, применяли для получения спектров от нерастворимых образцов. Спектры снимали в сравнении с поглощением дистиллированной воды с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см. Для образцов АГ-Bi₂Te₃ использовали спектрофотометр UNICO 2800 UV/VIS.

Оптическую ширину запрещенной зоны нанокomпозитов E_g определяли с использованием длины волны, соответствующей 10 % поглощения в измеренном спектре оптического поглощения исследуемых растворов [186] и по методу Тауца (экстраполяцией до пересечения с осью абсцисс линейных участков спектров оптического поглощения, представленных в координатах Тауца) в соответствии с формулой (2.1) [187]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\gamma, \quad (2.1)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, A – не зависящая от энергии постоянная, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, γ – число, характеризующее переходный процесс, $\gamma = 1/2$ для прямых разрешенных переходов [188].

Средний размер наночастиц определяли по уравнению, предложенному Брюсом:

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2.2)$$

где E_g – оптическая ширина запрещенной зоны нанофазного неорганического вещества, E_g^{bulk} – оптическая ширина запрещенной зоны макроразмерного неорганического вещества, $\epsilon = 90$ – диэлектрическая проницаемость макроразмерного вещества, m_e – эффективная масса электрона вещества, m_h – эффективная масса дырки вещества, m_0 – масса электрона, \hbar – приведенная постоянная Планка, r – радиус наночастицы, ϵ_0 – электрическая постоянная, e – заряд электрона [189, 190].

Распределение наночастиц по размерам определяли с использованием уравнения Брюса по методике Песика [191]:

$$N(r) = -\frac{1}{V} \left[\frac{dD}{dr} \right] = -\frac{1}{\frac{4\pi r^3}{3}} \left[\frac{dD}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dr} \right] \Big|_{\lambda = \frac{hc}{E_g(r)}}, \quad (2.3)$$

где $N(r)$ – распределение наночастиц по размерам, D – оптическая плотность из измеренного спектра поглощения, r – радиус наночастицы, V – объем сферической наночастицы, λ – длина волны, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерного Bi₂Te₃, h – постоянная Планка и c – скорость света.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе «Leo 906 E». Для микроскопического исследования навеску анализируемого образца массой 2-3 мг растворяли в H_2O . Разбавление производили до оптической плотности конечного раствора 0.1. Далее каплю полученного раствора нанокompозита помещали на формваровую пленку-подложку с последующим высушиванием на воздухе и микроскопическим исследованием. Для измерения размера частиц использовали программу IPWin45. Размерное распределение наночастиц определяли статистической обработкой не менее 7 микрофотографий разных полей анализируемой подложки для получения данных о размере 900-1000 частиц.

Микроскопию высокого разрешения проводили на просвечивающей электронном микроскопе FEI Tecnai G2 20F S-TWIN (США). Распределение наночастиц по размерам определяли путем статистической обработки микрофотографий с использованием программ Gatan Digital Micrograph Software (США) и Microsoft Office Excel (США). Электронограммы, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, обрабатывали и идентифицировали с помощью программ Process Diffraction v.8.7.1 и CrysTBox v.1.1 (Чешская Республика) и кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2.

Для исследования морфологии поверхности спрессованные образцы ПАНИ и нанокompозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ получали по следующей методике: синтезированные порошковые образцы формовали в таблетки диаметром 11 мм толщиной 1 мм с использованием прессы Dezimalpresse DP 36. Изображения поверхности таблеток получали с использованием сканирующего зондового микроскопа «СММ-2000» (изготовитель АО «Завод ПРОТОН», г. Зеленоград, номер 46918 в Госреестре средств измерений РФ) в режиме СТМ. В ходе сканирования поверхности таблеток получали СТМ-кадры размером 1.117 мкм x 1.117 мкм и 558.3 нм x 558.3 нм.

2.4 Синхронный термический анализ

Одновременное измерение термогравиметрических и калориметрических данных для одного образца на одном приборе при единовременном анализе массовых чисел летучих продуктов реакций осуществляется в ходе синхронного термического анализа. В соответствии с данным подходом используют идентичные условия при записи кривых ТГ, ДСК и масс-спектров (скорость нагрева, поток газа, его природа и давление на образец, тепловой контакт тигля с образцом и сенсором и др.).

Динамическая и дифференциальная термогравиметрия

Следствием пребывания вещества в условиях нагрева, осуществляемого по определенной программе, является протекание процессов как физической, так и химической природы, обеспечивающих его деструкцию. Так, в случае протекания термостимулированных химических процессов, сопровождающихся испусканием летучих продуктов, наблюдается

изменение массы навески образца, т.е. потеря массы становится макроскопическим параметром, характеризующим наличие и характер протекающих в материале процессов.

Термогравиметрией (ТГ анализом) называется метод, характеризующий термическую деструкцию вещества, в котором мерой степени деструкции вещества является величина потери его массы (или процент массы) при нагреве и с течением времени. Метод позволяет также быстро определить термостойкость материала. Навеска образца располагается в специальном приборе в тиглях на микровесах, определяющих её массу. Прибор осуществляет нагрев по заданной оператором программе в определенной атмосфере (инертной, окислительной, на воздухе) и фиксирует температурную зависимость изменения массы образца (кривую ТГ). Измерения могут быть выполнены в динамическом режиме, когда температура нагрева характеризуется временной зависимостью (наиболее часто используют постоянную скорость нагрева) и при изотермических условиях (при постоянной температуре). К достоинствам динамической термогравиметрии можно отнести возможность разделения ряда последовательных превращений и точный анализ начального этапа превращения [192]. Участки резкого сокращения массы в определенном диапазоне температур указывают, что в нем произошли деструкционные процессы, которые можно объединить в т.н. стадию деструкции. Такие стадии могут протекать при близких значениях температуры и времени, т.е. перекрываться. Для того, чтобы точнее выделить стадии деструкции удобно использовать дифференциальную кривую ТГ (кривую ДТГ), получаемую дифференцированием кривой ТГ по температуре. Кривая ДТГ – кривая, содержащая несколько пиков, соответствующих температурам наиболее быстрого разложения материала [193].

Термогравиметрия в отдельности не в состоянии показать все термостимулированные превращения в веществе. В связи с этим данный метод необходимо дополнять другими методами, в первую очередь, сканирующей дифференциальной калориметрией или дифференциальным термическим анализом и анализом выделяющихся газов с использованием масс-спектрометрии [192, 193].

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является наиболее широко используемым термическим методом, определяющим изменение энергии, происходящее в образце при изменении температуры. Метод разработан Уотсоном Э.С. и О'Нилом М.Дж. из компании PerkinElmer в 1962 году. Кривая ДСК представляет собой зависимость теплового потока в образец или из образца от температуры или времени. Данная зависимость позволяет отслеживать термические события, оценивать их и соответствующие им температуры, что приводит к определению широкого спектра величин, таких как температура плавления, температура кристаллизации, температура стеклования, изменение энтальпии и т.д. Кроме того,

кривые ДСК позволяют выделить и другие процессы термической деструкции, такие как испарение, химические реакции, окисление, деградация.

Существует два типа ДСК: с компенсацией мощности и с тепловым потоком. Они отличаются, главным образом, конструкцией приборов. При ДСК с компенсацией мощности используются две идентичные печи (для эталона и образца), подвергаемые изменениям температуры при некоторой скорости нагрева/охлаждения, компенсация мощности применяется соответственно к требуемой печи, чтобы поддерживать эту скорость стабильной в обеих печах. В ДСК с тепловым потоком имеется только одна печь, содержащая одновременно эталон и образец. При нагреве/охлаждении печи с определенной скоростью происходящие переходы создают разницу температур между эталоном и образцом, создающую сигнал теплового потока.

Во время измерений необходимо учитывать практические особенности: подбор тигля, температурный диапазон, скорость измерения, размер образца и проточный газ. В частности, материал тигля зависит от характеристик исследуемого образца и конечной температуры ДСК-измерения, а окисление образцов должно быть предотвращено путем применения инертной атмосферы внутри печи [194].

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – один из самых точных методов идентификации веществ, основанный на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся в соответствии с их массовым числом m/z – отношением массы иона к его заряду – в магнитном или электромагнитном поле. Также данным методом можно определить молекулярную массу, установить химическое строение, теплоту испарения и реакции и т.д. При воздействии излучения или потока частиц на вещество связи в его молекулах разрываются, образуются молекулярные ионы, их вид и количество специфичны для данной молекулы. Под воздействием можно понимать УФ-излучение, поток электронов или ионов, порождающих поток молекулярных ионов исследуемого вещества или осколочных ионов, образовавшихся после распада молекулярного иона. Воздействие осуществляется в источнике ионизации. На пути следования ионов расположена система, оказывающая воздействие на траекторию ионов, – масс-анализатор. В случае квадрупольной масс-спектрометрии отклоняющей системой являются четыре параллельных цилиндрических стержня-электрода, соединенных попарно, к которым подается постоянное и высокочастотное напряжение. Лишь при некотором значении частоты и амплитуды переменного поля преодолеть его и пройти на детектор могут ионы только определенного отношения масса/заряд, как правило, с массой $m = \alpha U/\omega^2$. Для регистрации ионов с другим массовым числом, нужно изменить либо частоту, либо амплитуду постоянного или переменного поля [195]. Поток прошедших ионов падает на детектор. При

разряде ионов возникает ток, который пропорционален количеству ионов с определенной массой. Ионный ток записывается, а его соответствие массовому числу отображается на масс-спектрограмме. В масс-спектрометрии анализируют масс-спектрограммы, что позволяет идентифицировать молекулу. С целью исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, масс-спектрометрический анализ происходит в вакууме.

Синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter с масс-спектрометром Netzsch QMS403C Aeolos

Устройство STA 449 F1 Jupiter компании Netzsch (Германия) предназначено для измерения изменения массы и тепловых эффектов в условиях нагрева, осуществляющегося в соответствии с заданной программой. Прибор оснащен программным пакетом Proteus, позволяющим проводить измерения и обработку полученных результатов. В основной блок интегрирована система сбора и обработки данных. Прибор подключается к персональному компьютеру. Вакуумплотная конструкция камеры образца обеспечивает работу с образцами в атмосфере чистого газа [196, 197]. Квадрупольный масс-спектрометр QMS403C Aeolos компании Netzsch, применяемый в составе установки синхронного термического анализа наравне с синхронным термическим анализатором STA 449 F1 Jupiter, используется для определения состава газовой фазы по массовым числам, в частности летучих продуктов термостимулированных реакций, протекающих при нагреве образцов. Прибор является компактным масс-спектрометром, он специально оптимизирован для совместной работы с такими приборами, как дифференциальный сканирующий калориметр, термогравиметрический анализатор и дилатометр. Сопряжение двух приборов осуществляется посредством гибкого кварцевого капилляра диаметром 75 мкм, заключенного в оболочку из нержавеющей стали, в котором поддерживается высокая температура (до 300 °С) с целью предотвращения возможной конденсации продуктов реакции и обеспечения их полного (без потерь) попадания в детектирующее устройство.

Методика получения данных термического анализа

В настоящей работе синхронный термический анализ (СТА) образцов выполняли на NETZSCH STA449F1 Jupiter при скорости нагрева 10 °С мин⁻¹ в воздушной среде. Нагрев осуществляли в диапазоне температур 27-1000 °С в корундовых тиглях для дифференциальной сканирующей калориметрии. Летучие продукты реакций, протекающих при термической деструкции образцов, фиксировали при помощи масс-спектрометра NETZSCH QMS403C Aeolos, подсоединенного к NETZSCH STA449F1 Jupiter кварцевым капилляром. Линия передачи была хорошо изолирована и нагрета до температуры 200 °С для предотвращения конденсации испускаемых газов. Напряжение источника ионизации электронов в масс-спектрометре составляло 70 эВ, а ионы регистрировали вторичным множителем электронов.

Эксперименты проводили многократно для проверки воспроизводимости полученных экспериментальных значений. Данные, представленные в работе, являются усредненными. Потерю массы рассчитывали по кривым ТГ в процентах, принимая за 100 % исходную массу образца. Производную зависимости изменения массы от температуры обозначили как кривую ДТГ. Индекс термостойкости T_{HRI} (способность материала выдерживать высокие температуры без потери структурной целостности) в градусах Цельсия рассчитывался по следующему уравнению [198, 199]:

$$T_{HRI} = 0.49(T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)) \quad (2.4)$$

Здесь T_5 и T_{30} - температуры разложения в градусах Цельсия при потере 5, 10, 30, 50 % массы образца.

Кинетический анализ

Эффективную энергию активации оценивали с использованием методов OFW, KAS, STK с шагом конверсии 0.05 на основе данных СТА, зафиксированных при скоростях нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹. Кинетическую модель определяли в соответствии с методом Криадо. Предэкспоненциальный фактор оценивали по уравнению, соответствующему методу OFW.

2.5 Методика измерения удельной электрической проводимости

Удельная объемная электрическая проводимость σ (См/см) количественно характеризует электропроводность материала – способность материала пропускать электрический ток I (А) под воздействием электрического поля напряженностью E (В/м): $\sigma = I/AE$, где A – площадь поперечного сечения материала, $I/A = i_V$ – плотность тока.

При измерении проводимости двухзондовым методом образец подготавливают в виде цилиндрической таблетки, на грани которой подают разность потенциалов, через таблетку течет ток I . Для определения электрической проводимости образцов на постоянном токе использовали формулу (1.17). Порошковые образцы прессовали под давлением 700 кг·см⁻² в виде таблеток высотой 0.2-0.6 мм и радиусом 1.5 мм. Активное сопротивление измеряли двухзондовым методом с использованием тераомметра Е6-13А (СССР) в диапазоне температур 25-80 °С. Для поддержания в измерительной ячейке постоянной температуры использовали термостат. Значения сопротивления снимали после предварительного нагрева образцов для исключения содержания в них влаги. Измерения проводили в линейной области вольт-амперной характеристики образцов. Основная погрешность Е6-13А при измерении с линейной шкалой не превышает ± 2.5 %. Основная погрешность прибора при измерении с обратно пропорциональной шкалой не превышает ± 10.0 %.

Тераомметр Е6-13А предназначен для измерения сопротивления постоянному току в диапазоне от 10 до 10¹⁴ Ом. Применяемый метод измерения сопротивления основан на сравнении значения измеряемого сопротивления с образцовым при помощи операционного

усилителя с глубокой обратной связью. Используется балансный усилитель постоянного тока. При измерениях по линейным шкалам искусственный генератор тока образуется источником измеряемого напряжения и образцовым резистором, а измеряемое сопротивление включается в цепь обратной связи. Определить измеряемое сопротивление можно по формуле: $R = U_{\text{вых}} R_0 / U_0$, где R – измеряемое сопротивление, $U_{\text{вых}}$ – выходное напряжение усилителя, R_0 – сопротивление образцового резистора, U_0 – напряжением измерительного источника. При измерениях по обратным шкалам искусственный генератор тока образуется источником измерительного напряжения и измеряемым сопротивлением, а измеряемое сопротивление можно определить по формуле $R = U_0 R_0 / U_{\text{вых}}$ [200].

2.6 Выводы к главе 2

В главе 2 были представлены материалы и методики синтеза объектов исследования, методики проведенных экспериментов, а также краткое описание синхронного термического анализа как метода. Состав и морфологию полимер-неорганических нанокompозитов исследовали при помощи методов: элементный анализ (электронный сканирующий микроскоп Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4, CHNS-анализатор Thermo Scientific Flash 2000), рентгенофазовый анализ (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, оснащенный зеркалом Геббеля), спектроскопия поглощения в УФ-Вид (Perkin Elmer LAMBDA 950, UNICO 2800), просвечивающая электронная микроскопия (FEI Tecnai G2 20F S-TWIN, Leo 906 E), динамическое светорассеяние (Photocor Compact-Z), сканирующая туннельная микроскопия (СММ-2000). Термическую деструкцию исследовали с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter, оснащенного масс-спектрометром Netzsch QMS403C Aeolos, электрическую проводимость – при помощи тераомметра Е6-13А.

ГЛАВА 3. Структурно-наноморфологические характеристики, термическая деструкция, кинетические параметры и электрическая проводимость исходных полимерных наностабилизирующих матриц (АГ, ПВТ, ПАНИ) и Bi_2Te_3 -, Te^0 -, Ag^0 -, Au^0 -содержащих нанокомпозитов, в том числе допированных МУНТ

3.1 Введение к главе 3

В данной главе приводятся результаты исследования структуры, термической деструкции и температурной зависимости электрической проводимости исследованных полимер-неорганических нанокомпозитов (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Объекты исследования, процентное содержание нанофазы и средний размер наночастиц

№	Образец	Нанофаза	Процентное содержание неорганической нанофазы в нанокомпозите, %	Средний размер наночастиц по данным, нм	Полидисперсность по данным ПЭМ, нм
1	АГ	нет	0	-	-
2	АГ- Bi_2Te_3 -1	Bi_2Te_3	3.6	33.6	24-41
3	АГ- Bi_2Te_3 -2	Bi_2Te_3	5.1	-	-
4	АГ- Bi_2Te_3 -3	Bi_2Te_3	10.1	71 31.5	44-116 19-40
5	АГ- Ag^0 -1	Ag^0	0.5	3.0	2-6
6	АГ- Ag^0 -2	Ag^0	3.5	4.2	3-6
7	АГ- Ag^0 -3	Ag^0	16.5	17.0	6-29
8	АГ- Au^0 -1	Au^0	2.0	9.7	4-13
9	АГ- Au^0 -2	Au^0	10.0	13.0	7-17
10	ПВТ	нет	0	-	-
11	ПВТ- Te^0 -1	Te^0	1.4	-	-
12	ПВТ- Te^0 -2	Te^0	2.8	8.5	6-11
13	ПВТ- Te^0 -3	Te^0	4.3	-	-
14*	ПАНИ	нет	0	-	-
15*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -1	Bi_2Te_3	1.5	-	-
16*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -2	Bi_2Te_3	2.9	17.0	-
17*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -3	Bi_2Te_3	7.3	-	-
18*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -1-МУНТ	Bi_2Te_3	1.5	-	-
		МУНТ	1.5	-	-
19*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -2-МУНТ	Bi_2Te_3	2.9	17.0	-
		МУНТ	1.5	-	-
20*	ПАНИ- Bi_2Te_3 -3-МУНТ	Bi_2Te_3	7.3	-	-
		МУНТ	1.5	-	-
21*	ПАНИ- Te^0 -1	Te^0	2.1	-	-
22*	ПАНИ- Te^0 -2	Te^0	4.4	32.0	-
23*	ПАНИ- Te^0 -3	Te^0	10.2	-	-
24*	ПАНИ- Te^0 -1-МУНТ	Te^0	2.1	-	-
		МУНТ	1.5	-	-
25*	ПАНИ- Te^0 -2-МУНТ	Te^0	4.4	32.0	-
		МУНТ	1.5	-	-
26*	ПАНИ- Te^0 -3-МУНТ	Te^0	10.2	-	-
		МУНТ	1.5	-	-

Примечание: Образцы, номера которых отмечены знаком «*», являются нерастворимыми в воде и большинстве органических растворителей. Для некоторых из них приводятся средние размеры наночастиц, определенные методом РФА. Абсолютная погрешность измерения РФА не превышает $\pm 0.02^\circ$. Для остальных образцов данные о среднем размере наночастиц получали с использованием ПЭМ. Относительная погрешность измерений ПЭМ не превышает 10 %. Измерения некоторых образцов для получения данных по среднему размеру наночастиц и их полидисперсности, отмеченных знаком «-» не проводились.

Определение термостойкости и получение температурной зависимости электрической проводимости потенциальных термоэлектриков является неотъемлемым шагом на пути к

получению знания об их термоэлектрической добротности и её зависимости от температуры. В разделе 3.2 рассматривается получение и морфология объектов исследования – нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 , АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 , ПВТ- Te^0 , ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ и ПАНИ- Te^0 -МУНТ (табл. 3.1); обсуждаются результаты анализа проведенных измерений, проведенных методами ПЭМ, РФА, ИК, УФ-Вид, СТМ. В разделе 3.3 приводятся результаты СТА и кинетического анализа термических данных АГ и его нанокомпозитов с Bi_2Te_3 , Ag, Au в зависимости от процентного содержания неорганической нанофазы. В разделе 3.4 представлены результаты исследования влияния неорганической нанофазы Bi_2Te_3 (7.3 %) и МУНТ (1.5 %) на термическую деградацию нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ. В разделе 3.5 обсуждаются результаты исследования температурной зависимости электрической проводимости нанокомпозитов на основе синтетических полимерных матриц – ПАНИ и ПВТ, содержащих наноразмерный Bi_2Te_3 , Te^0 и МУНТ.

3.2 Получение и структурно-наноморфологические особенности нанокомпозитов

3.2.1 Полимер-неорганические нанокомпозиты Bi_2Te_3 , Ag^0 , Au^0 на основе АГ *Арабиногалактан как диэлектрическая биоразлагаемая природная матрица*

Биополимер АГ обладает комплексом уникальных свойств, включая биосовместимость, иммуномодуляцию, что позволяет использовать его в медицине, косметологии и пищевой промышленности. Также замечательным свойством АГ, в том числе и с технологической точки зрения, является его способность растворяться в воде. АГ – полисахарид, его макромолекула состоит из остатков галактозы, соединенных β -(1,3)-гликозидными связями с боковыми ответвлениями из β -(1,6) остатков галактозы или арабинозы. АГ является отличным восстановителем прекурсоров частиц из-за наличия гидроксильных групп в его макромолекулах и стабилизатором наночастиц, поскольку благодаря своей разветвленной структуре имеет пространственные полости, играющие роль нанореакторов [201]. Как природный полимер, АГ является биоразлагаемым. Это ценное качество востребовано при создании многокомпонентных полимер-неорганических нанокомпозитов, отвечающих современным требованиям, двухфазный композит на основе АГ способен придать биodeградацию таким сложным системам при его участии в качестве их компонента.

АГ представляет собой белый водорастворимый порошок, получаемый экстракцией из древесины Лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). В работе использовали АГ, обладающий молекулярной массой 45.3 кД [202] и очищенный по методике [203], Очистку выделенного АГ от фенольных примесей проводили фильтрованием его водного раствора через полиамидный сорбент. Согласно работе [185], электрическая проводимость АГ на постоянном токе при комнатной температуре составляет $5.4 \cdot 10^{-11} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Нанокмозиты АГ-Ві₂Те₃

Водорастворимые устойчивые к агрегации нанокмозиты, представляющие собой арабиногалактан-стабилизированные наночастицы Ві₂Те₃ в количестве 3.6 – 10.1 % были получены в результате ионообменного взаимодействия нитрата висмута с теллурид-анионами, предварительно сгенерированными нами из элементного порошкового теллура в основно-восстановительной системе "N₂H₄·H₂O – КОН". Синтез нанокмозитов АГ-Ві₂Те₃ проводили в две стадии: восстановление элементного теллура до Те²⁻ – уравнение (3.1) и непосредственно синтез наночастиц Ві₂Те₃ – уравнение (3.2).



При этом побочными продуктами первой реакции являются абсолютно экологичные вода и молекулярный азот, что характеризует предлагаемый нами способ синтеза Ві₂Те₃-содержащих нанокмозитов как максимально экологичный [204]. Образующиеся молекулы Ві₂Те₃ коалесцируют друг с другом, проходя через все этапы зарождения и роста частиц в водной среде и при достижении наноразмерного состояния стабилизируются присутствующими в составе реакционной среды макромолекулами АГ. Стабилизирующий потенциал АГ предположительно реализуется за счет присутствия в составе его макромолекул гидроксильных групп, взаимодействующих с нескомпенсированными ионными формами Ві и Те в поверхностном слое наночастицы Ві₂Те₃, а также, вероятно, за счет его физической абсорбции на поверхности наночастиц. Полученные нанокмозиты представляли собой водорастворимые порошки светло-серого или темно-серого цвета (в зависимости от процентного содержания Ві₂Те₃ в составе образца) с выходом до 92 %.

Согласно данным РФА, нанокмозиты АГ-Ві₂Те₃ в зависимости от процентного содержания неорганической фазы в составе образца либо ретгеноаморфны (в случае содержания 3.6-5.1 % Ві₂Те₃), либо имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру (в случае нанокмозита с 10.1 % Ві₂Те₃) (рис. 3.1). При этом дифрактограммы характеризуются наличием двух уширенных рефлексов различной интенсивности, соответствующих (015) и (1010) плоскостям ячейки гексагональной кристаллической решетки Ві₂Те₃ (JCPDS, 15-0863) с параметрами $a = 4.384 \text{ \AA}$, $c = 30.450 \text{ \AA}$. Средний размер наночастиц Ві₂Те₃ в нанокмозите, содержащем 10.1 % Ві₂Те₃, оценивали по области когерентного рассеяния (ОКГ) согласно данным порошкового РФА (32-44 нм).

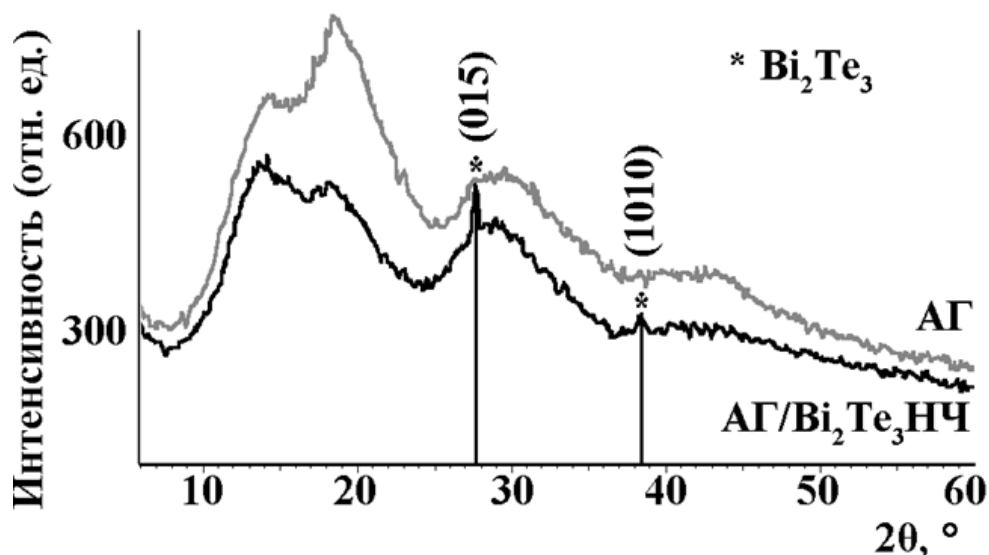


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы исходного АГ и нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %)

В соответствии с данными ПЭМ, нанокompозиты АГ- Bi_2Te_3 формируются в виде распределенных в полисахаридной матрице АГ наночастиц, морфология которых также коррелирует с процентным содержанием Bi_2Te_3 в образце нанокompозита (рис. 3.2).

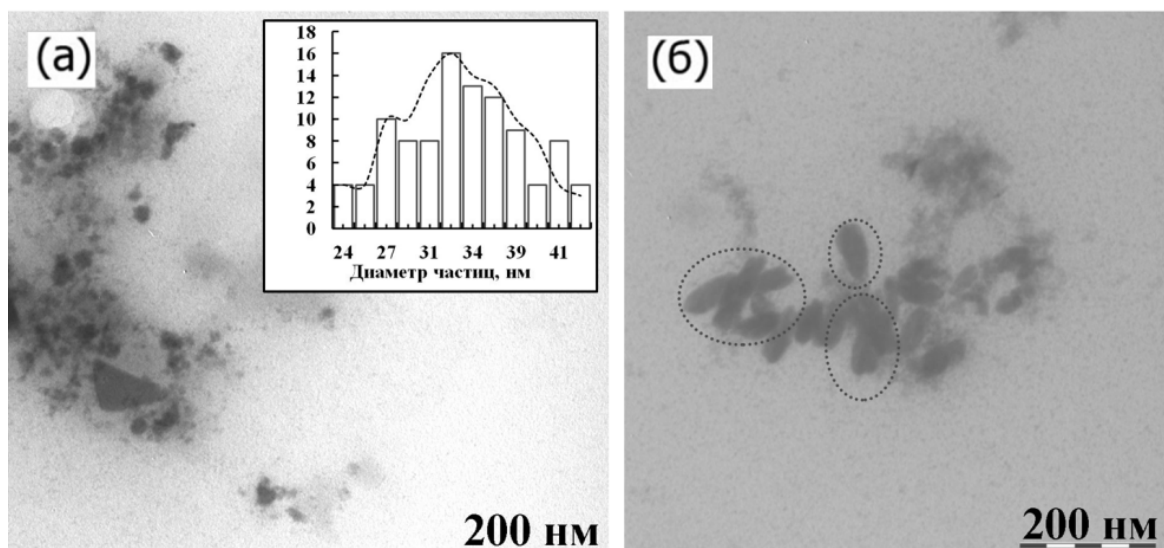


Рисунок 3.2 – а) Микрофотография и гистограмма распределения наночастиц по размерам (вставка) в нанокompозите АГ- Bi_2Te_3 (3.6 % Bi_2Te_3); б) Микрофотография нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 % Bi_2Te_3)

Так, при относительно не высоком (до 3.6 %) содержании наночастиц Bi_2Te_3 в составе нанокompозита форма частиц близка к сферической, при этом размеры наночастиц варьируют в интервале 24.0-41.0 нм со средней величиной 33.6 нм. При этом увеличение процентного содержания Bi_2Te_3 в составе нанокompозита до 10.1 % сопровождается значительным отклонением формы наночастиц от сферической и увеличением соотношения длина:ширина до 2:1.

Длина сформированных наночастиц в таком случае варьирует в интервале 44.0-116.0 нм со средним значением 71.0 нм, тогда как ширина частиц составляет 19.0-40.0 нм со средним значением 31.5 нм. Полученные данные предположительно могут указывать на анизотропные

условия роста наночастиц в случае избытка ионов Bi^{3+} и Te^{2-} по отношению к АГ в реакционной среде.

Спектры поглощения водных растворов нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 (3.6-10.1 % Bi_2Te_3) не содержат каких-либо оформленных максимумов и характеризуются плавной кривой, убывающей в видимой области (рис. 3.3). Однако следует отметить, что в каждом спектре наблюдается плечо. Деконволюция спектров поглощения на гауссианы позволила выделить ряд полос, связанных с наличием в структуре исследуемых нанокompозитов как наночастиц Bi_2Te_3 (255-274 нм), так и АГ (189-205 нм и 300 нм). Согласно [188], для наночастиц Bi_2Te_3 максимум поглощения приходится на 265 нм. Авторы [205] связывают полосу поглощения при 278-284 нм в спектрах с наличием наночастиц Bi_2Te_3 .

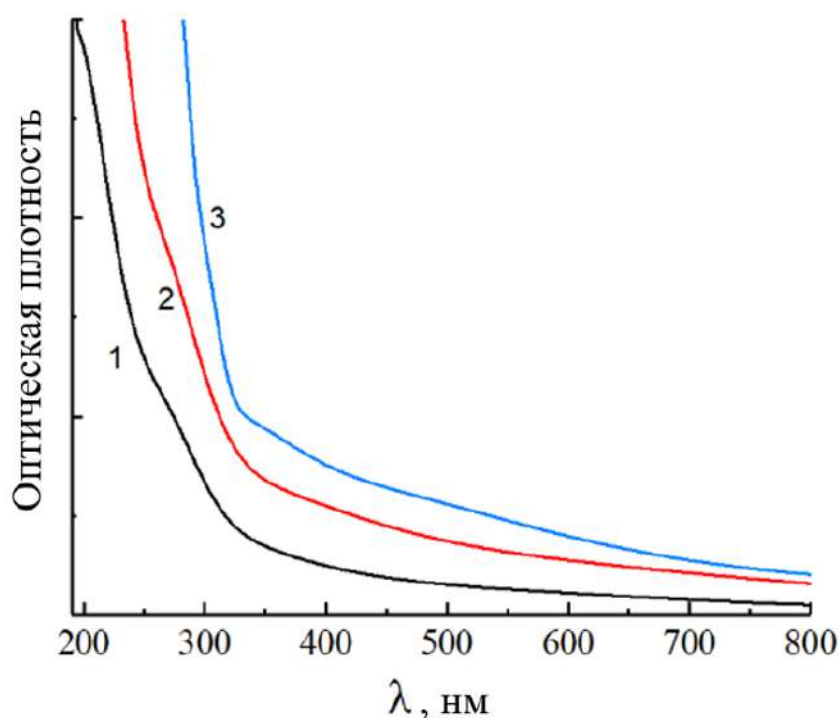


Рисунок 3.3 – Спектры оптического поглощения 0.2 % водных растворов нанокompозитов с содержанием Bi_2Te_3 3.6 (1), 5.1 (2), 10.1 % (3); точность установки длины волны не превышает ± 0.08 нм; фотометрическая точность не превышает $\pm 0.001 D$

Как отмечалось ранее [206], спектр поглощения порошкового АГ характеризуется наличием двух максимумов: 225 и 282 нм (разрешенный переход $n \rightarrow \sigma^*$ и запрещенный переход $n \rightarrow \pi^*$ концевых альдегидных групп АГ или лигнин-углеводный комплекс, оставшийся после очистки АГ, соответственно [203]). Следует отметить, что увеличение процентного содержания Bi_2Te_3 в составе нанокompозита сопровождается ростом фонового поглощения в области 400-800 нм, вероятно, вследствие формирования крупных частиц, а также красным сдвигом края фундаментального поглощения, что может указывать на увеличение размера частиц и находится в хорошем соответствии с данными РФА анализа и ПЭМ.

Оптическую ширину запрещенной зоны нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 E_g определяли по методу Тауца (рис. 3.4 а) в соответствии с формулой (2.1). Значения оптической ширины запрещенной зоны E_g синтезированных нами нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 (4.02-5.31 эВ) значительно больше E_g^{bulk} (рис. 3.4 а). Подобное увеличение E_g при переходе материала из объемного (bulk) состояния в наноразмерное («синий» сдвиг E_g) уже наблюдалось, например, авторами работы [190] и, вероятно, обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта – эффекта квантового удержания (конфайнмента). Известно, что данный эффект наблюдается, если выполняется условие $r < r_B$, где r – радиус наночастицы, r_B – радиус Бора экситона [207]. Поскольку для Bi_2Te_3 $r_B = 102$ нм [189], данное условие с учетом r , определенных РФА, ПЭМ, ДРС, выполняется, и можно, принимая во внимание приближенную к сферической форму наночастиц (в большей степени в случае невысокого содержания теллурида висмута в составе нанокompозита), оценить средний размер сформированных наночастиц Bi_2Te_3 по уравнению Брюса (2.1) при $E_g^{\text{bulk}} = 0,15$ эВ, $\epsilon = 90$, $m_h = m_h^*m_0 = 0,105m_0$, $m_e = m_e^*m_0 = 0,0821m_0$ [189, 190].

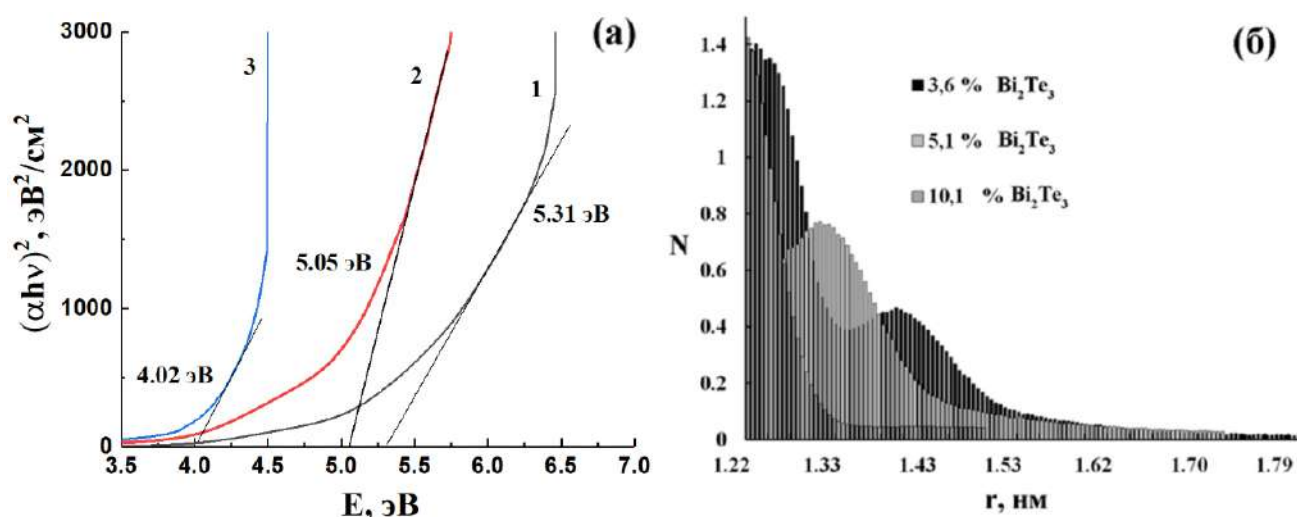


Рисунок 3.4 – а) Спектральная зависимость коэффициента поглощения в координатах Тауца, б) распределение наночастиц по размерам $N(r)$ нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 с содержанием Bi_2Te_3 3.6 (1), 5.1 (2), 10.1 % (3)

Распределение наночастиц по размерам (рис. 3.4 б) определяли в соответствии с методикой Песика по формуле (2.3). Проведенные вычисления показали, что величина среднего размера ($2r$) наночастиц Bi_2Te_3 варьировала в интервале 2.5-2.9 нм в зависимости от количества Bi_2Te_3 в нанокompозите. Однако, учитывая факт отсутствия частиц данного размерного диапазона на микрофотографиях ПЭМ (что связано с относительно слабой контрастностью наночастиц Bi_2Te_3 и, вероятно, недостаточным разрешением оборудования), а также усиливающуюся тенденцию к анизотропии роста частиц при увеличении процентного содержания Bi_2Te_3 в составе нанокompозита, можно предположить, что с использованием данной методики расчета размера частиц, можно идентифицировать и охарактеризовать исключительно сферические частицы небольшого размера, с наиболее выраженным квантово-

размерным эффектом. При этом частицы, размер которых превышает данное пороговое значение, либо форма которых отклоняется от сферической, могут быть охарактеризованы исключительно с привлечением более «классических» методов – ПЭМ, РФА.

Установлено, что для нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 , содержащего 3.6 % Bi_2Te_3 , характерно наличие частиц преимущественно размерного диапазона 2.4-3.8 нм со средним значением 3.0 нм. Для образцов с большим содержанием Bi_2Te_3 (5.1 и 10.1 %) наблюдается незначительное увеличение среднего размера частиц до 3.2 нм и сужение полидисперсности до 2.6-3.6 нм и 2.8-3.6 нм соответственно. Полученные данным расчетным методом значения среднего размера наночастиц и их полидисперсности значительно отличаются от данных ПЭМ и ДРС. Учитывая установленный выше факт увеличения среднего размера частиц с ростом процентного содержания Bi_2Te_3 в нанокompозите с выраженной тенденцией к анизотропии их роста, можно предположить, что доля фракции мелких частиц размером 2.0-4.0 нм (не идентифицируемых РФА, ПЭМ, однако выявленных нами посредством теоретического расчета из экспериментальных спектров поглощения) падает вследствие их укрупнения и роста в условиях повышенных концентраций прекурсоров Te^{2-} и Bi^{3+} .

Таким образом, экологичным и доступным методом нами впервые синтезированы и охарактеризованы агрегативно-устойчивые водорастворимые арабиногалактан-стабилизированные наночастицы Bi_2Te_3 . С привлечением комплекса взаимодополняющих методов охарактеризован, состав, форма, размер полученных наночастиц и их полидисперсность. Обнаружено, что, помимо идентифицируемых методами ПЭМ, РФА частиц размером 20.0-50.0 нм, нанокompозиты содержат фракцию мелких частиц со средним размером 2.4-3.8 нм. Подобное сочетание различных подходов и методов к идентификации размерных характеристик наночастиц позволяет в полном объеме оценить и спрогнозировать потенциальные возможности их применения вследствие жесткой зависимости физико-химических и биологических свойств наночастиц от их наноморфологии.

Нанокompозиты АГ- Ag^0

Синтез водорастворимых полимер-неорганических нанокompозитов, представляющих собой АГ-стабилизированные наночастицы Ag^0 , осуществляли в соответствии с разработанной ранее методикой формирования наночастиц в матрицах галактозосодержащих полисахаридов, в том числе АГ [185]. В частности, в результате взаимодействия в водной среде ионов Ag^+ и макромолекул полисахарида АГ получен ряд водорастворимых нанокompозитов, объединивших в своей структуре АГ и серебро Ag^0 в количестве 0.5, 3.5 и 16.5 %. При этом макромолекулы АГ выполняют одновременно функцию и восстановителя ионов серебра до нуль-валентного состояния, и стабилизатора образующихся наночастиц.

Согласно данным ПЭМ, наноконпозиты представляют собой распределенные в полисахаридной матрице АГ высокоэлектронконтрастные наноразмерные частицы с формой, приближенной к сферической (рис. 3.5 а-в). Средний размер наночастиц в зависимости от процентного содержания Ag^0 в составе наноконпозита варьировал в диапазоне от 3.0 нм для наименьшего процентного содержания серебра до 4.2 нм и 17.0 нм для конпозитов, содержащих 3.5 % и 16.5 % серебра соответственно. Кроме того, увеличение количественного содержания неорганической фазы в составе наноконпозита сопровождается уширением распределения частиц по их размерам. Так, образец конпозита, содержащий 0.5 % Ag^0 , характеризуется наличием в своем составе частиц, размер которых варьируется в интервале 2.0-6.0 нм. Однако 69 % всех частиц имеет размер близкий к среднему - 3.0 нм, то есть данный образец характеризуется высокой монодисперсностью входящих в его состав наночастиц серебра.

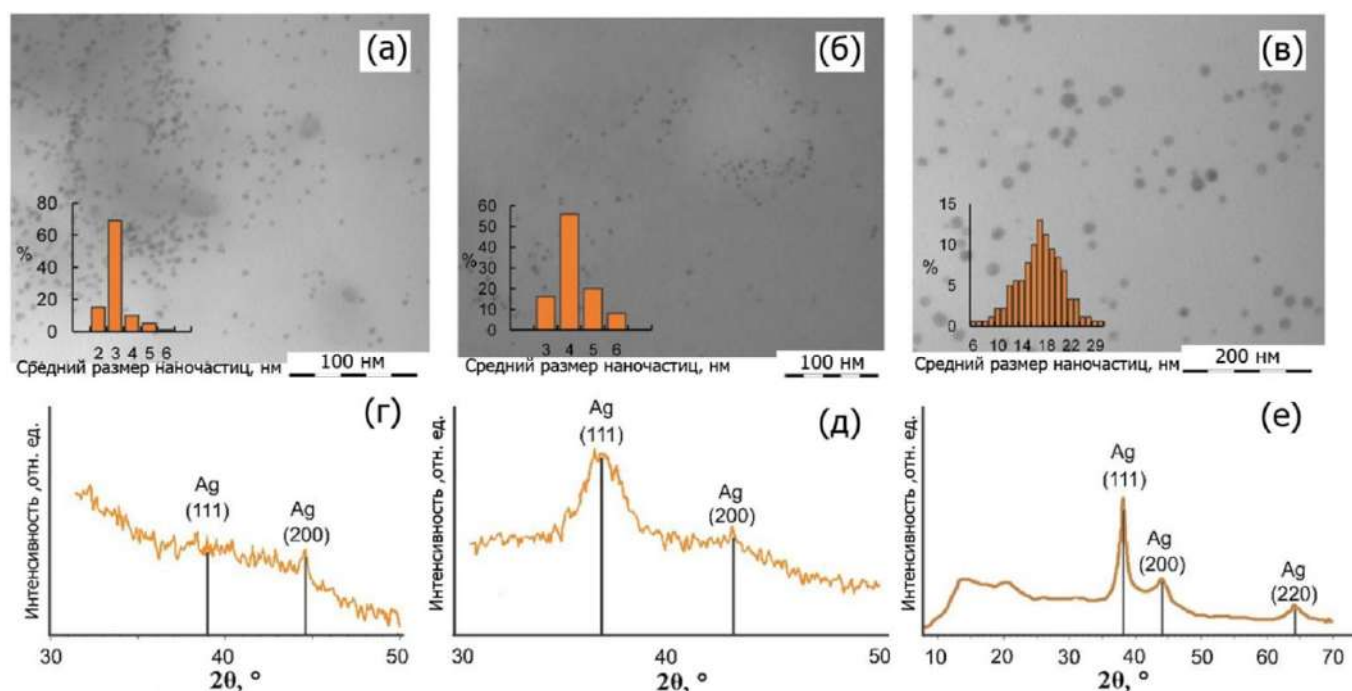


Рисунок 3.5 – ПЭМ-микрофотографии (верхний ряд) и дифрактограммы (нижний ряд) наноконпозитов АГ- Ag^0 , содержащих 0.5 % – а), г); 3.5 % – б), д); 16.5 % Ag – в), е)

Увеличение количественного содержания серебра в составе конпозита до 3.5 % характеризуется сохранением общего диапазона размеров частиц (3.0-6.0 нм), однако только 56 % всех частиц имеют размер близкий к среднему значению (4.0 нм). Это наблюдается за счет роста долей частиц с отличными от среднего размерами. В случае конпозита, содержащего 16.5 % Ag в своем составе, распределение значительно уширяется, и только 13 % частиц имеют значение близкое к усредненному - 17 нм.

Анализ фазового состояния наноконпозитов и определение валентного состояния серебра в наночастицах выполнены на основании данных РФА. Дифрактограммы наноконпозитов характеризуются наличием гало аморфной фазы полисахарида АГ и

уширенных рефлексов различной интенсивности в области 2θ 38.1° , 44.2° и 64.3° , наиболее вероятно, соответствующих (111), (200) и (220) плоскостям кубической гранецентрированной кристаллической решетки Ag^0 (JCPDS 04-0783) (рис. 3.5 г-е). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления эталонных значений параметра элементарной ячейки Ag^0 ($a = 0.4090$ нм) со значениями, полученными экспериментально ($a_{\text{эксп}} = 0.4063\text{-}0.4087$). Размер нанокристаллитов Ag^0 оценивали по ОКР, определенной по формуле Шеррера. Средний размер наночастиц составил 3.5 нм, 4.7 нм и 18.2 нм для образцов, содержащих 0.5 %, 3.5 % и 16.5 % Ag^0 соответственно, это хорошо согласуется с размерами наночастиц, определенными методом ПЭМ.

Наноконпозиты АГ- Au^0

Наноконпозиты были синтезированы в соответствии с протоколом, подробно опубликованным в [185]. Основные наноморфологические характеристики (размеры, форма, средний диаметр, характер дисперсного распределения) полученных золотосодержащих наноконпозитов установлены с использованием ПЭМ. Обнаружено, что наноконпозиты формируются в виде распределенных в матрице АГ частиц с размером 4.0-17.0 нм и формой близкой к сферической, но с выраженной тенденцией к димеризации или образованию цепочек, состоящих из нескольких частиц (рис. 3.6 а-б).

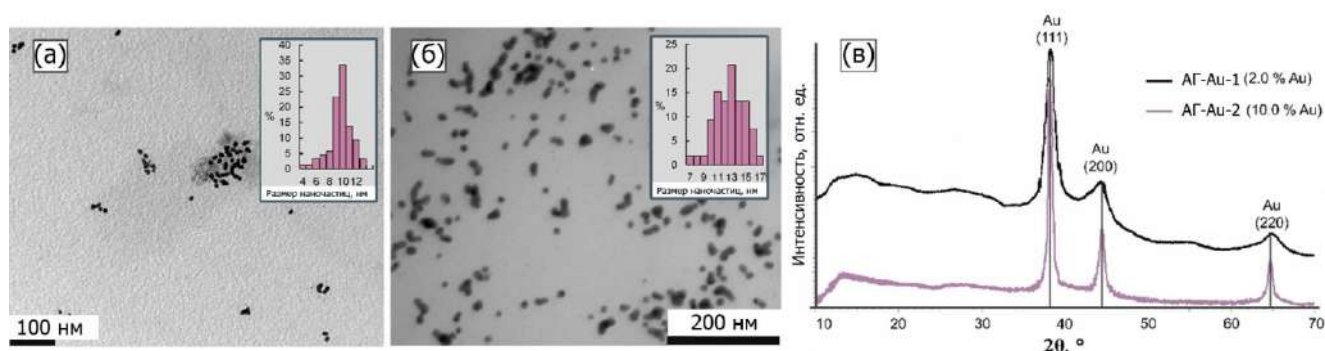


Рисунок 3.6 – Микрофотографии (ПЭМ) и диаграммы дисперсного распределения (на вставке) наноконпозитов АГ- Au^0 содержащих 2 % - а) и 10 % - б) золота; в) - дифрактограммы золотосодержащих наноконпозитов на основе АГ – с различным процентным содержанием неорганической нанопазы

С использованием полученных данных установлено, что введение 2.0 % золота в состав полисахаридной матрицы АГ сопровождается формированием наночастиц Au^0 с размерным диапазоном 4.0-13.0 нм и средним значением диаметра наночастиц 9.7 нм. При этом близкие к среднему значению величины диаметра (9.0-10.0 нм) имеют 49 % всех принятых к расчету частиц, что свидетельствует о достаточно низкой полидисперсности формирующихся в выбранных условиях синтеза наночастиц. Увеличение количественного содержания Au в составе АГ-основанных наноконпозитов до 10.0 % сопровождается не только увеличением диапазона размеров формирующихся наночастиц до 7.0-17.0 нм и ростом их полидисперсности и среднего размера до 13.0 нм. Так, близкие к среднему значению (12.0-13.0 нм) размеры наночастиц имеют только 18 % всех принятых в расчет частиц, что значительно ниже, чем в

случае композита, содержащего 2.0 % Au⁰. Кроме того, в случае композита с меньшим содержанием неорганической нанопазы тенденция к слиянию наночастиц менее выражена, по сравнению с данными для композитов, содержащих 10.0 % Au⁰.

Структура полученных нанокompозитов АГ-Au⁰ также была охарактеризована посредством порошкового РФА (рис. 3.6 в). Анализ дифрактограмм нанокompозитов позволил установить двухфазную аморфно-кристаллическую структуру нанокompозитов, а сопоставление эталонных значений параметров элементарной ячейки Au⁰ с полученными экспериментально - нуль-валентное состояние Au⁰ в составе наночастиц. На дифрактограммах всех полученных композитов четко дифференцируются гало аморфной фазы АГ в области 10-30° углов 2θ и уширенные рефлексы в области 2θ равному 38.1°, 44.4° и 64.6° и 77.5°, соответствующие (111), (200) и (220) плоскостям гранцентрированной кубической решетки Au⁰ (a = 4.078 Å) с пространственной группой Fm-3m (225) (JCPDS (04-0784)). Значения ОКР нанокристаллитов Au⁰, вычисленные по формуле Шеррера, составили 4.9 и 9.7 нм для композитов, содержащих 2.0 и 10.0 % Au⁰.

3.2.2 Нанокompозиты ПВТ-Te⁰

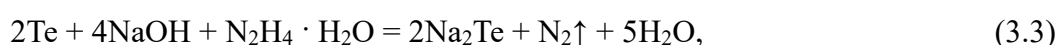
Поли (1-винил-1,2,4-триазол) как диэлектрическая синтетическая матрица нанокompозитов

В качестве диэлектрической синтетической матрицы мы использовали оригинальный полимер гетероциклического ряда – (ПВТ). Данный полимер обладает комплексом ценных свойств: биосовместимый нетоксичный хорошо растворимый в воде и ДМСО полимер с управляемой молекулярной массой (10⁴-10⁶ кг·кмоль⁻¹) и высокой реакционной способностью. ПВТ широко используется при синтезе полимеров и сополимеров для биомедицинских приложений, при получении флокулянтов, осветляющих и стабилизирующих соки и др. [208]. Благодаря наличию атомов азота с одной электронной парой в четвертом положении гетерокольца, он легко образует комплексы с атомами различных металлов и обладает высокой стабилизирующей способностью при формировании полимер-неорганических нанокompозитов. ПВТ обладает хорошей термостойкостью (T₀₁₁ = 350 °С в атмосфере азота) [209]. Электрическая проводимость ПВТ на постоянном токе при комнатной температуре зависит от молекулярной массы полимера. Так, для ПВТ массой 290000, электрическая проводимость равняется 4.1·10⁻¹⁶ См·см⁻¹ [210]. В плане разработки нанокompозиционных полимер-неорганических термоэлектриков ПВТ привлекателен не только своими замечательными свойствами, проявляющимися в синтетическом процессе, но и механическими свойствами, способностью придать мультифазному нанокompозиту эластичность [32]. ПВТ был синтезирован в соответствии с методикой [211] старшим научным сотрудником лаборатории функциональных

полимеров ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» к.х.н. Коржовой С.А. Средняя молекулярная масса полимера составила 211 кД.

Нанокмозиты ПВТ-Te⁰

Водорастворимые агрегативно-стабильные нанокмозиты ПВТ-Te⁰ получали, окисляя предварительно сгенерированные анионы Te²⁻ до нульвалентного состояния (Te⁰) в водном растворе ПВТ. Анионы Te²⁻ получали восстановлением (активацией) коммерческого порошкового Те гидразин-гидратом в щелочной среде (рис 3.7) по методике, использованной при получении наночастиц Vi₂Te₃ в АГ. В результате этого процесса порошковый теллур полностью растворялся с образованием высокорекреционных анионов Te²⁻ в соответствии с уравнением (3.3):



Содержание теллура в нанокмозитах варьировали путем изменения соотношения ПВТ:Te²⁻ от 1:59 до 1:17. Преобразование анионов Te²⁻ в нуль-валентное состояние изменялось от 84 до 80 %, уменьшаясь с увеличением соотношения ПВТ:Te²⁻. Полученные анионы Te²⁻ обладают ограниченной временной стабильностью и высокой чувствительностью к условиям синтеза из-за их чрезвычайно высокой реакционной способности.

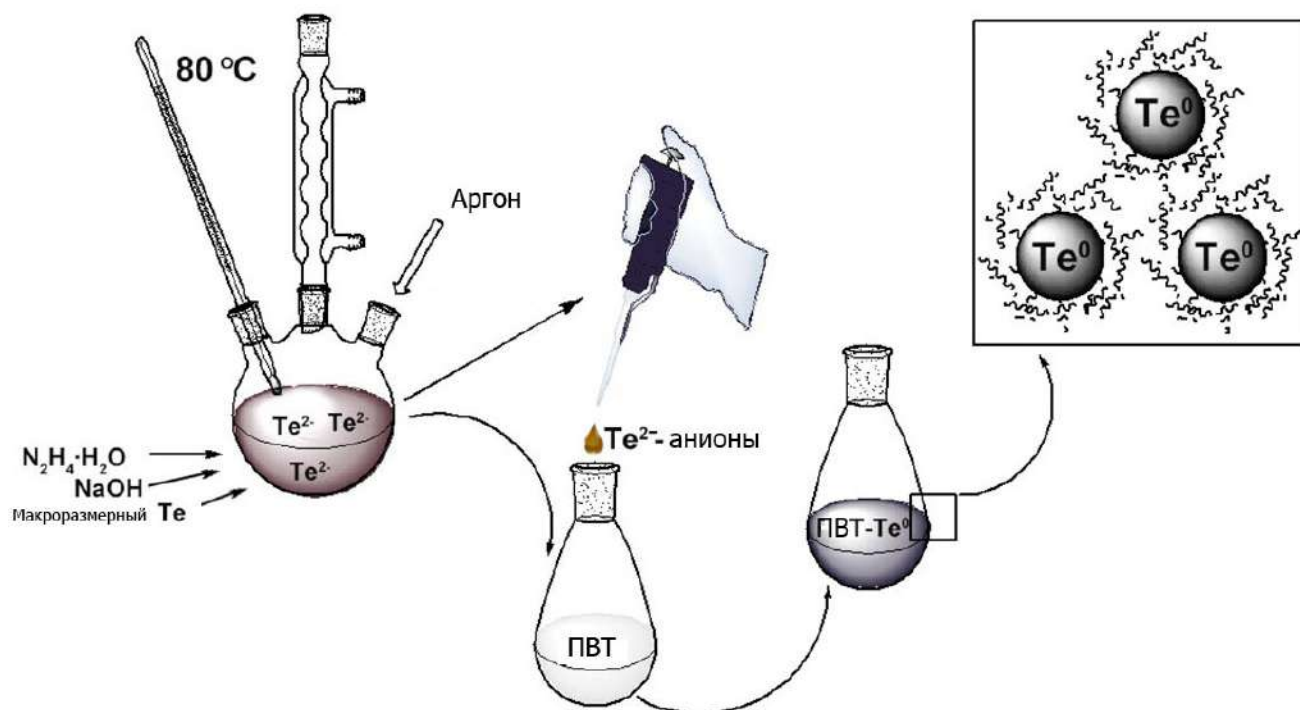


Рисунок 3.7 – Схема синтеза нанокмозитов ПВТ-Te⁰

Образовавшийся теллурид натрия гидролизуетея в водной среде, вероятно, с образованием H₂Te, который далее либо удаляется из реакционной среды, либо окисляется кислородом, присутствующим в водном растворе, до Te⁰ с последующей конденсацией его атомов в наночастицы и их последующей стабилизацией. В этих условиях мы получили Te⁰-

содержащие наноконпозиты на основе ПВТ с выходом 58-71 %, представляющие собой растворимые в воде порошки серого цвета. Методика синтеза описана в главе 2.

По данным РФА, ПВТ- Te^0 (1.4 % Te) является рентгеноаморфным, тогда как наноконпозиты с более высоким весовым содержанием имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру. Их дифрактограммы характеризуются наличием гало аморфной фазы ПВТ, а также рядом рефлексов, соответствующих кристаллической фазе наночастиц Te^0 (рис. 3.8).

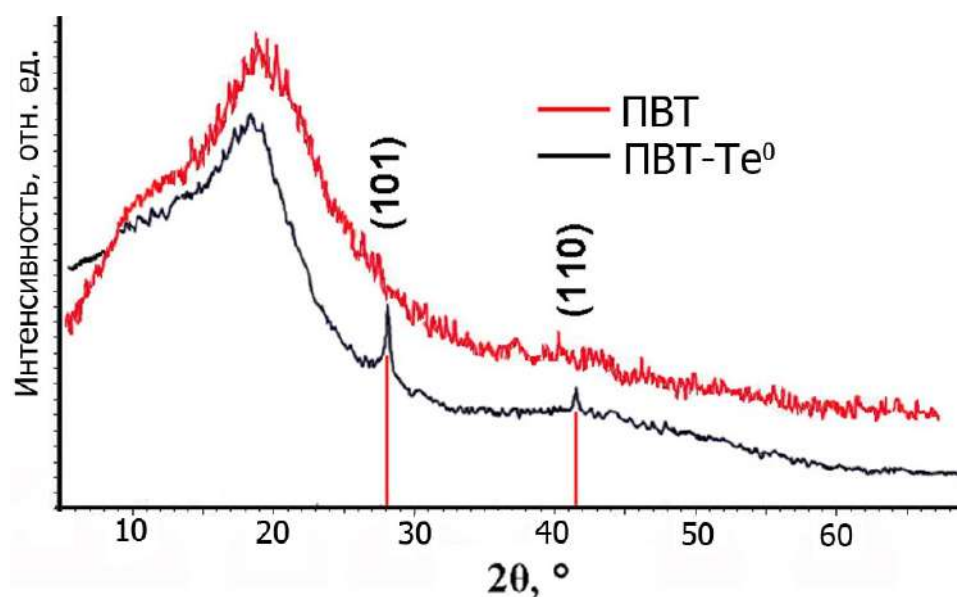


Рисунок 3.8 – Типичная рентгенограмма чистого ПВТ и ПВТ- Te^0 (4.3 % Te)

Мы предполагаем, что образование наночастиц Te^0 в гексагональной конфигурации при выбранных нами мягких экспериментальных условиях связано с присутствием в реакционной среде стабилизирующей матрицы ПВТ. В этом случае молекулы ПВТ способны ограничивать тенденцию к росту материала, что приводит к формированию наночастиц Te^0 гексагональной модификации. Более того, даже в случае образования смеси аморфного и кристаллического теллура в низкотемпературных условиях аморфные частицы теллура в силу своей крайне низкой стабильности склонны к повторному растворению в процессе созревания Оствальда, а высвободившиеся атомы теллура могут пойти на достройку кристаллической решетки более стабильных гексагональных частиц теллура [212-214]. Таким образом, два уширенных рефлекса, наблюдаемые под углами 27.55° и 40.45° на дифрактограммах ПВТ- Te^0 (4.3 %), могут быть отнесены к плоскостям (101) и (110) гексагональной решетки Te^0 , соответственно. ОКР нанокристаллитов Te^0 в наноконпозите, рассчитанная по формуле Шеррера, составила 4.7 нм.

На основании данных ВР-ПЭМ было установлено, что ПВТ- Te^0 формируются в виде высококонтрастных частиц, распределенных в полимерной матрице ПВТ и имеющих форму, близкую к сферической. Наночастицы имеют выраженную тенденцию к частичной агломерации и объединению в цепочки и димеры (рис. 3.9 а).

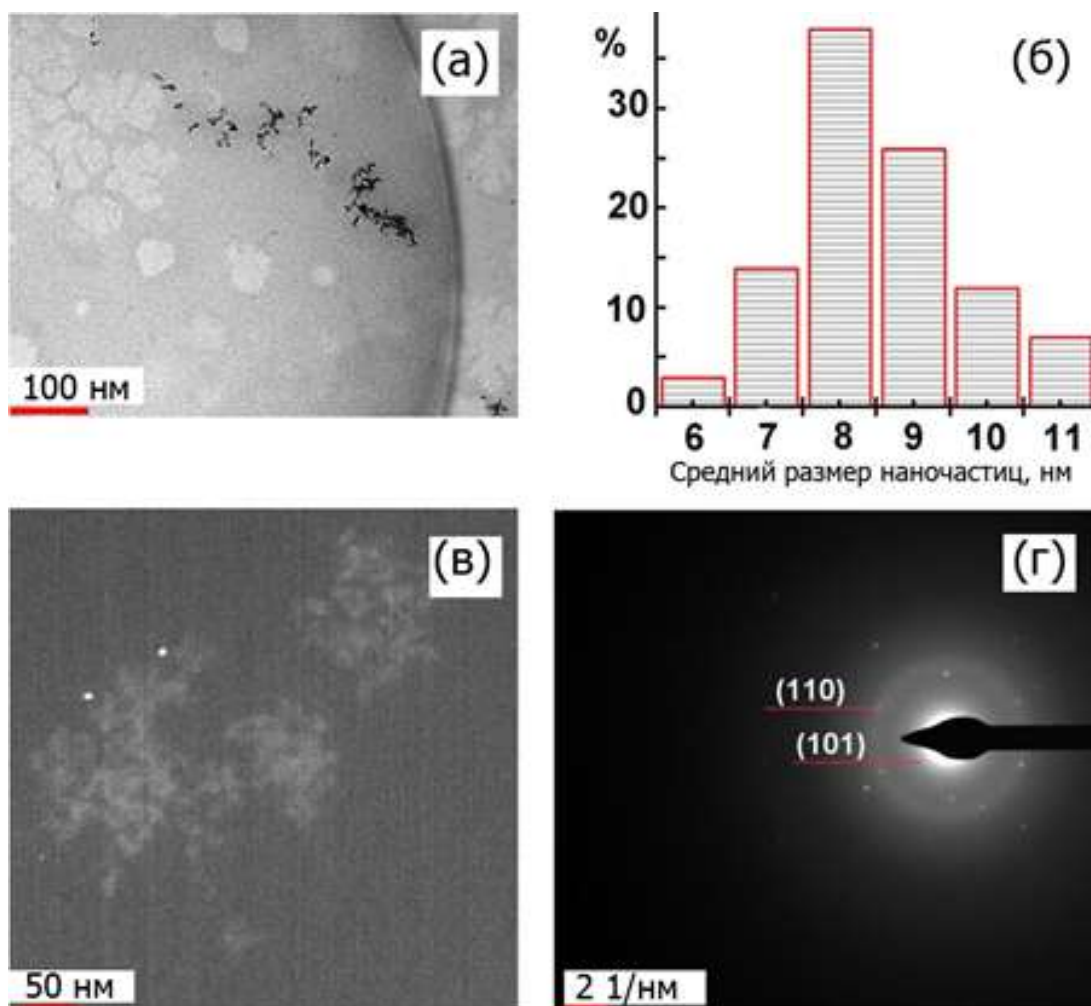


Рисунок 3.9 – ПЭМ-изображение нанокompозита ПВТ-Te⁰ (2.8 %) а) в режиме светлого поля; б) гистограмма распределения наночастиц по размерам нанокompозита ПВТ-Te⁰ (2.8 %); в) ПЭМ-изображение нанокompозита ПВТ-Te⁰ (2.8 %) в режиме темного поля; г) электрографическое изображение наночастиц Те в нанокompозите ПВТ-Te⁰ (2.8 %)

Размер сформированных в ПВТ наночастиц Te⁰ (2.8 %) варьирует в узком диапазоне 6-11 нм с преобладанием (64 % частиц) размера 8-9 нм и средним размером наночастиц Te⁰ 8.5 нм (рис. 3.9 б). Изображения в темнопольном режиме показывают, что наночастицы четко визуализируются, поскольку они значительно контрастируют с окружающей матрицей, что подтверждает их кристаллическую структуру (рис. 3.9 в).

Внутренняя микроструктура наночастиц также была исследована методом ВР-ПЭМ. Картина дифракции электронов в выбранной области ПВТ-Te⁰ демонстрирует четкие и дискретные точки переизлучения, что указывает на выраженную кристаллическую структуру наночастиц (рис. 3.9 г). Симметричные кольца со случайно распределенными контрастными точками без предпочтительной ориентации наблюдаются на рисунке 3.9 г нанокompозита (2.8 %), что указывает на его поликристаллическую природу. Два кольца, четко видимые на данном изображении, были использованы в качестве исходных данных для расчета межплоскостных расстояний наночастиц. Было установлено, что эти расстояния составляют 3.2 и 2.2 Å для

первого и второго кольца, соответственно. Эти значения очень близки к значениям межплоскостных расстояний гексагональной решетки элементарного теллура и соответствуют его (101) и (110) кристаллографическим плоскостям.

Исследование спектров оптического поглощения в диапазоне 200-700 нм 0.025 % водных растворов ПВТ и ПВТ-Te⁰ показало, что для всех образцов характерно наличие полосы поглощения в области 276 нм (4.5 эВ) (рис. 3.10).

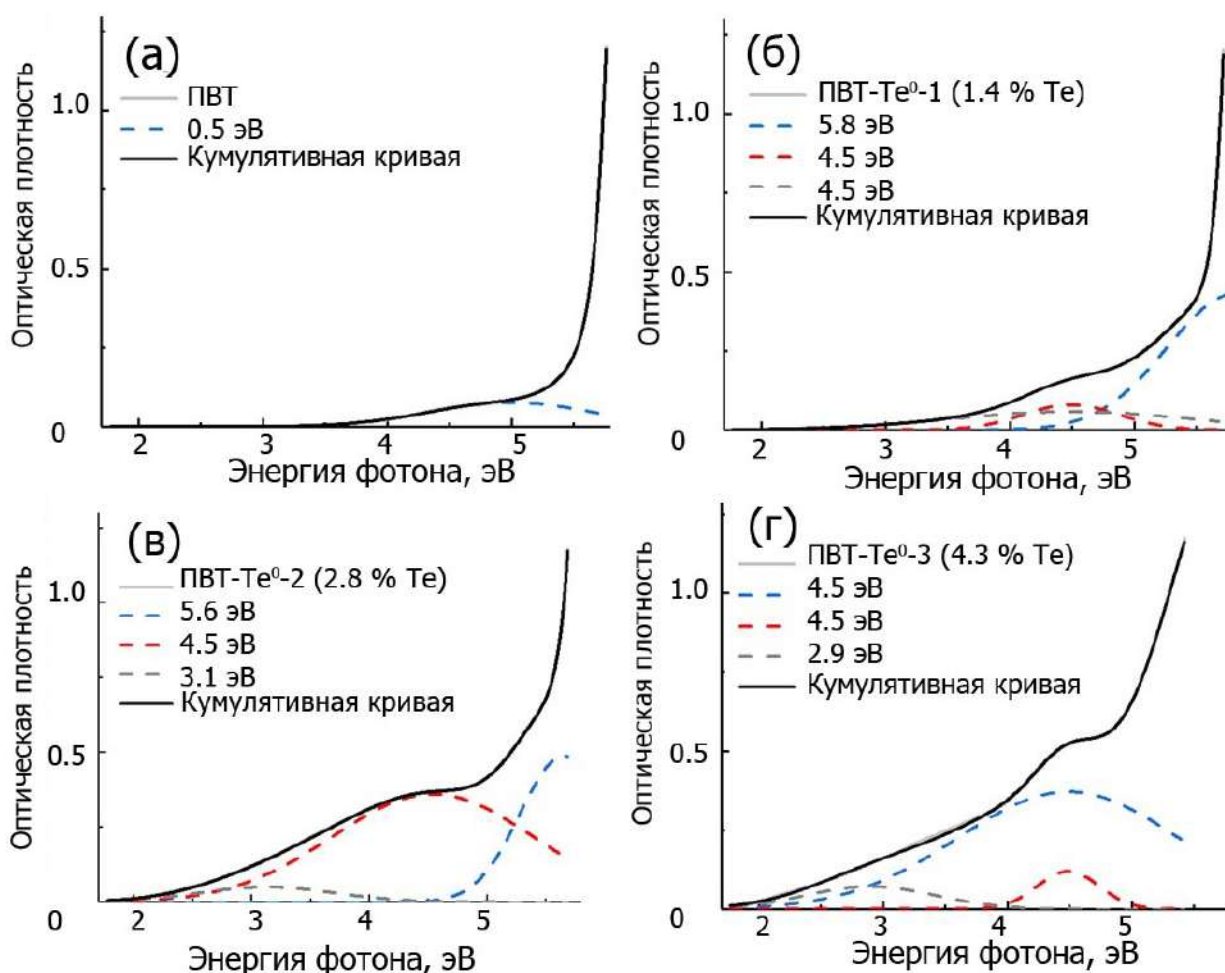


Рисунок 3.10 – Спектры оптического поглощения и кумулятивные кривые (сплошные линии) 0.025% водного раствора а) чистого ПВТ и ПВТ-Te⁰ с содержанием Те, б) 1.4, в) 2.8 и г) 4.3 %; энергии фотонов, соответствующие пикам гауссианов, показаны в легендах (пунктирные линии)

Полоса поглощения 5.0 эВ в спектре ПВТ, выделенная методом деконволюции, по-видимому, обусловлена наличием хромофорной группы C=N в полимерных цепях, для которой характерна полоса при 4.7-5.4 эВ в спектре поглощения [215]. Деконволюция также выявляет наличие трех полос в области 3.1, 4.5 и 5.6 эВ в спектрах поглощения исследуемых нанокомпозитов. В отличие от полосы поглощения 4.5 эВ, связанной с наличием ПВТ в нанокомпозитах и неизменно присутствующей в спектрах нанокомпозитов с различным содержанием неорганической нанопазы, две другие полосы поглощения претерпевают синий сдвиг с увеличением содержания Те. Так, при изменении содержания неорганической нанопазы

от 1.4 до 4.3% Te наблюдается сдвиг полос поглощения от 5.8 до 4.5 и от 4.5 до 2.9 эВ (рис. 3.10).

Согласно имеющимся данным [216, 217], для наночастиц Te^0 характерно наличие полосы поглощения в области 270-300 нм (4.6-4.1 эВ). В то же время спектр поглощения нанопроволок Te характеризуется наличием двух полос в области 278 нм (4.5 эВ) и 586 нм (2.1 эВ) [218]. Таким образом, можно сделать вывод, что полосы поглощения в области 5.8-4.5 эВ и 4.5-2.9 эВ напрямую связаны с присутствием наночастиц Te^0 в ПВТ- Te^0 .

На основании полученных спектров оптического поглощения нанокompозита мы определили его оптическую ширину запрещенной зоны, средний радиус наночастиц и распределение наночастиц нанокompозита Te^0 по размерам. Оптическая ширина запрещенной зоны была определена двумя способами: с использованием длины волны, соответствующей 10 % поглощения в измеренном спектре оптического поглощения исследуемых растворов [186] и по уравнению (2.1) метода Тауца (рис. 3.11 а) [219, 220].

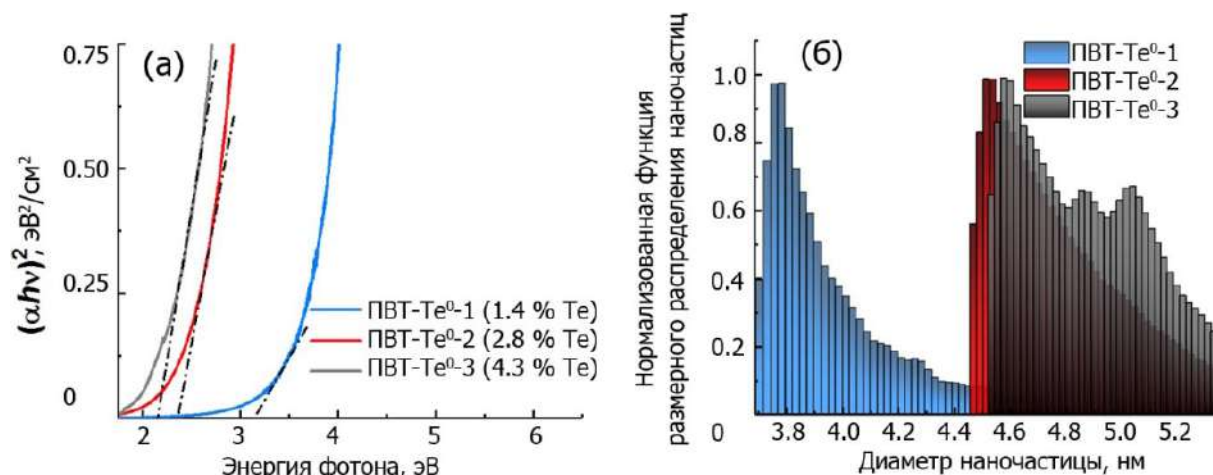


Рисунок 3.11 – а) Спектры оптического поглощения в координатах Тауца для нанокompозитов ПВТ- Te^0 с различным содержанием Te (1.4, 2.8, 4.3 %), б) зависимость нормированной функции распределения наночастиц по размерам от диаметра наночастиц для ПВТ- Te^0 с различным содержанием Te

Как видно из таблицы 3.2, оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с 3.17 до 2.16 эВ (рис. 3.11 а) или с 2.79 до 2.05 эВ с увеличением содержания неорганической нанofазы в исследуемых нанокompозитах, в зависимости от метода определения E_g .

Таблица 3.2 – Вычисленные значения оптической ширины запрещенной зоны, среднего диаметра наночастиц и "синего" сдвига для нанокompозитов ПВТ- Te^0

Нанокompозит	Метод Тауца			Метод 10%-го оптического поглощения		
	E_g^T / эВ	D^{BT} / нм	BS^T / эВ	E_g^{10} / эВ	D^{B10} / нм	BS^{10} / эВ
ПВТ- Te^0 (1.4 %)	3.17	2.9	2.84	2.79	4.2	2.46
ПВТ- Te^0 (2.8 %)	2.36	3.0	2.03	2.11	5.0	1.78
ПВТ- Te^0 (4.3 %)	2.16	3.2	1.83	2.05	5.1	1.72

Примечание: E_g^T – оптический зазор, рассчитанный по методу Тауца; D^{BT} – средний диаметр наночастиц, определенный по уравнению Брюса с использованием значения E_g^T ; BS^T – "синий" сдвиг значения E_g^T от оптической ширины запрещенной зоны макромасштабного Te; E_g^{10} – оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная по методу 10 % поглощения; D^{B10} – средний диаметр наночастиц, определенный по уравнению Брюса с использованием значения E_g^{10} ; BS^{10} – "синий" сдвиг значения E_g^T от оптической ширины запрещенной зоны макромасштабного Te.

Поскольку эти значения больше ширины запрещенной зоны объемного Те $E_g^{\text{bulk}} = 0.335$ [221] (рис. 3.11 а), можно предположить появление эффекта квантового удержания, приводящего к увеличению E_g при переходе материала из объемного в наноразмерное состояние ("синий" сдвиг E_g). Этот эффект хорошо описан в литературе [222].

О возможности регулировать величину ширины запрещенной зоны путем управления размером полупроводниковых наночастиц ранее сообщалось в исследованиях коллоидных растворов Se [223], наноструктурных пленок селенида кобальта [224] и наночастиц ZnS, стабилизированных поливиниловым спиртом [225]. Учитывая приблизительно сферическую форму наночастиц, оценить средний размер образующихся наночастиц Te^0 можно по уравнению Брюса (2.2), используя следующие значения переменных: $E_g^{\text{bulk}} = 0.335$ эВ – ширина запрещенной зоны макромасштабного Те, $\epsilon = 23$ – диэлектрическая проницаемость объемного Те, $m_h = m_h \cdot m_0 = 0.109m_0$ – эффективная масса дырки в Те, $m_e = m_e \cdot m_0 = 0.05m_0$ – эффективная масса электронов в Те [221].

Значения среднего размера (диаметра) наночастицы, рассчитанные без учета третьего члена в уравнении (2.2), приведены в таблице 3.2. Результаты расчетов показывают, что средний размер наночастиц Te^0 в нанокompозите увеличивается с ростом содержания неорганической нанofазы. При этом уменьшается величина оптической ширины запрещенной зоны, а значит, и "синий" сдвиг. Аналогичную тенденцию наблюдали Сингх и др. при исследовании оптических свойств квантовых точек Se [223].

Для определения характерных диаметров наночастиц Те в нанокompозитах соответствующие кривые функции распределения частиц по размерам были построены по уравнению (2.3) [226]. На рисунке 3.11 б представлены вычисленные кривые функции распределения частиц по размерам ПВТ- Te^0 в виде гистограмм. Установлено, что ПВТ- Te^0 с содержанием неорганической нанofазы 1.4 и 2.8 % характеризуются логнормальным распределением по размерам с максимальными значениями, соответствующими 3.8 и 4.5 нм, соответственно. Распределение частиц по размерам для ПВТ- Te^0 (4.3 %) имеет более сложную мультимодальную структуру. Наибольшее значение функции распределения наблюдается при 4.6 нм, а максимумы двух других мод приходятся на 4.9 и 5.0 нм. Полученные диаметры наночастиц Te^0 имеют тот же порядок величины, что и их размерные характеристики, определенные с помощью ВР-ПЭМ и уравнения Брюса.

3.2.3 Полимер-неорганические нанокompозиты на основе ПАНИ

ПАНИ – наиболее важный из известных на сегодняшний день типов проводящих полиспецифических полимеров. Известно, что ПАНИ относится к классу гетерополиариленов, то есть полимеров, основная цепь которых состоит из бензольных ядер (арильных групп) и гетероатомов. Как и подавляющее большинство гетерополиариленов, ПАНИ обладает высокой

стабильностью, химической стойкостью и термостойкостью. Значительный интерес к нему при синтезе нанокompозитов обусловлен простотой и доступностью его синтеза, устойчивостью к условиям окружающей среды, способностью вступать как в кислотно-основные, так и в окислительно-восстановительные реакции, а также способностью изменять свои физико-химические свойства в зависимости от кислотности среды, степени окисления основной цепи полимера и морфологии частиц. Эти ценные свойства ПАНИ обуславливают широкий спектр практических применений, включая устройства для преобразования энергии [23], аккумуляторы [227], сенсоры [228], электрохромные устройства [229], устройства защиты от электромагнитного излучения [230] и т.д. Цепи ПАНИ организованы в виде последовательности повторяющихся мономерных звеньев, что в свою очередь обуславливает полисопряженность - полимерная цепь образует зигзаг, лежащий в одной плоскости, облака π -электронов перекрываются над и под плоскостью цепи. Неразделенная пара электронов азота выполняет ту же функцию, что и π -электроны, поддерживая полисвязь. Система полисопряжения делокализует заряд на макромолекуле и определяет уровень подвижности носителей заряда вдоль цепи. Допирование любой формы ПАНИ, в том числе и эмеральдиновой соли ПАНИ, лежит в основе процессов, приводящих к увеличению его электропроводности.

Введение в матрицу ПАНИ термоэлектрических добавок с n- и p-типом проводимости (в частности, наночастиц Bi_2Te_3 и Te^0 , а также МУНТ) позволяет существенно модифицировать не только ее механические, но и проводящие и термоэлектрические свойства, а также позволяет получать современные материалы, сочетающие физико-химические свойства ПАНИ и легирующих агентов. Несмотря на кажущееся разнообразие методов синтеза нанокompозитов на основе ПАНИ, механоактивация является практически единственным действительно эффективным способом их получения из-за высокого риска депротонирования или переокисления ПАНИ в процессе синтеза нанокompозитов с потерей его ярко выраженных электропроводящих свойств. Экологически чистый подход к синтезу наночастиц теллура или теллурида висмута в полимерных матрицах из порошкообразного элементарного теллура путем его предварительного восстановления в основной восстановительной системе "гидразингидрат - основание" характеризуется введением высокореакционных анионов Te^{2-} в виде теллуридов щелочных металлов (Na, K) с последующим либо их окислением до Te^0 , либо соединением с ионами Bi^{3+} . В то же время ионы щелочных металлов взаимодействуют с ионами воды, образуя гидроксиды с увеличением pH реакционной среды. Следовательно, введение аликвоты раствора, содержащего теллурид-анионы, для *in situ* химического синтеза нанокompозитов на основе ПАНИ в процессе окислительной полимеризации анилина приведет к увеличению pH

реакционной среды и существенному ограничению протонирования ПАНИ и, как следствие, невозможности получения высокопроводящей формы ПАНИ.

Кроме того, наличие высокой концентрации протонов в реакционной среде (рН менее 2.5) также будет влиять на формирование самих наночастиц, приводя к массовой агрегации образующихся частиц Te^0 (или Bi_2Te_3) и получению материалов с ограниченной стабильностью. В связи с описанными выше факторами, а также истинной нерастворимостью ПАНИ практически во всех известных на сегодняшний день растворителях, синтез Te^0 и Bi_2Te_3 -содержащих нанокompозитов на его основе был осуществлен механохимическим путем. Так, механохимическая активация смеси ПАНИ и наночастиц Te^0 и Bi_2Te_3 , ранее синтезированных нами из порошкового элементарного теллура, в основно-восстановительной системе "гидразин-гидрат-NaOH" приводит к образованию полимер-неорганического композиционного материала, сочетающего в своей структуре ПАНИ и наночастицы Te^0 или Bi_2Te_3 (рис. 3.12).

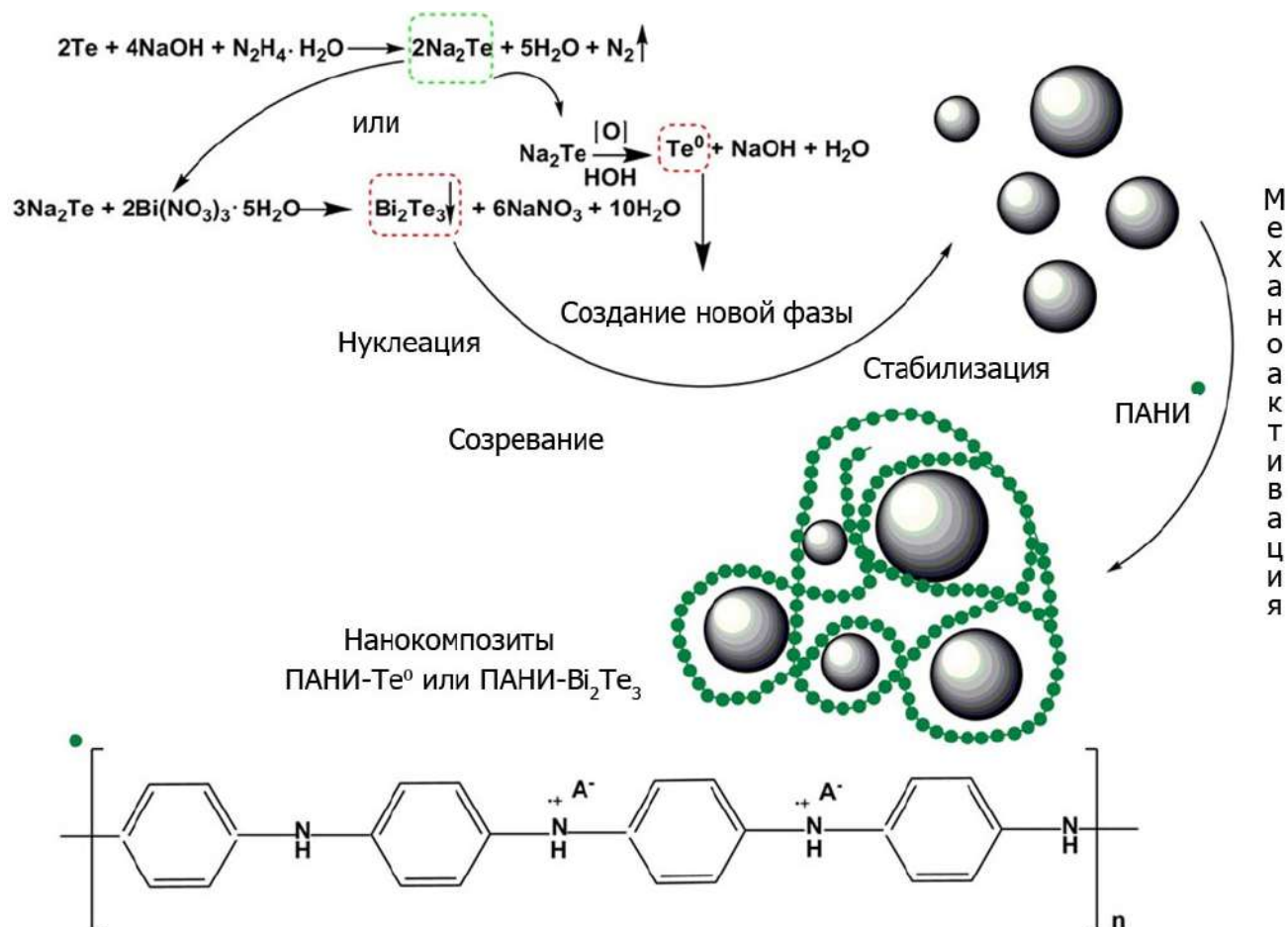


Рисунок 3.12 – Схема механохимического синтеза нанокompозитов Te^0 и Bi_2Te_3 на основе ПАНИ

Механохимический синтез нанокompозитов ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 осуществлялся путем смешивания в шаровой мельнице ПАНИ и предварительно синтезированных пегилированных наночастиц Te^0 или наночастиц Bi_2Te_3 в соотношении 1:20, 1:8 и 1:4 [231, 232]. Полученные нанокompозиты представляли собой черные аморфные водорастворимые порошки. Варьирование количественного соотношения органической и неорганической фаз в полученных

наноккомпозитах позволяет установить влияние нанофазных термоэлектриков на модификацию электропроводящих свойств наноккомпозитов на основе ПАНИ. Наноккомпозиты ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ и ПАНИ- Te^0 -МУНТ получали посредством добавления МУНТ к наноккомпозиту ПАНИ- Bi_2Te_3 или ПАНИ- Te^0 и проведения механосинтеза с использованием шаровой мельницы.

Как показано на рисунке 3.13 а, в ИК-спектре ПАНИ присутствует характерная полоса поглощения при 1577 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ хинондиаминовых фрагментов, а полоса при 1492 см^{-1} - валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ фенилендиаминовых фрагментов.

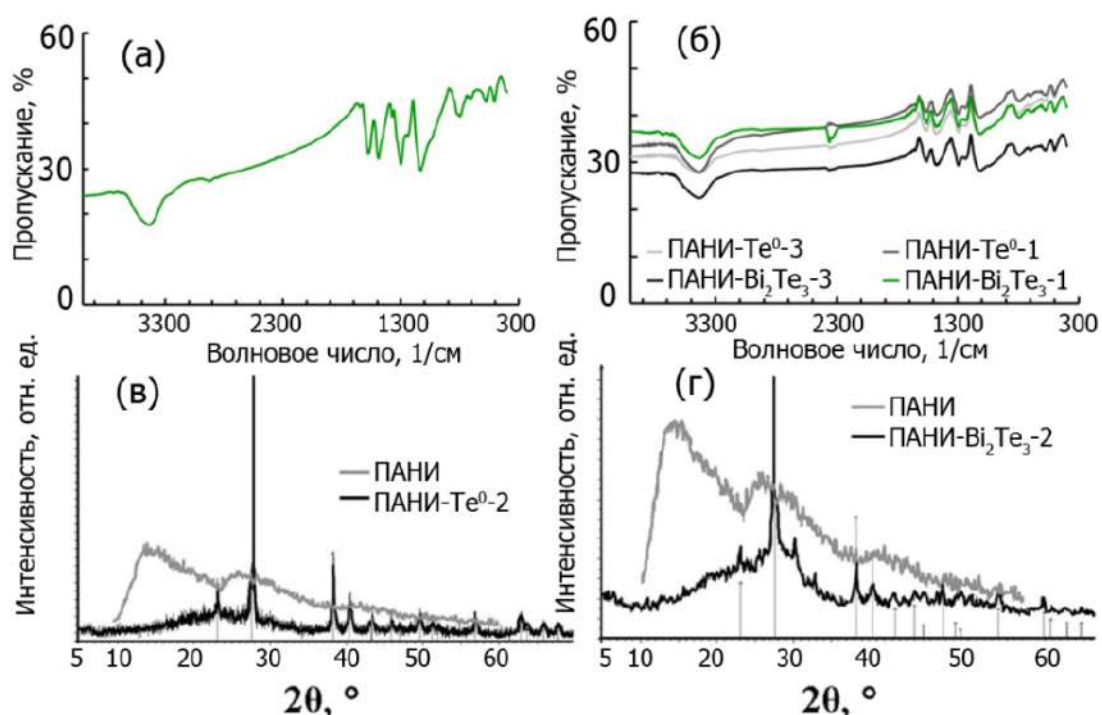


Рисунок 3.13 – ИК-спектры исследуемых образцов: а) ПАНИ; б) наноккомпозитов ПАНИ- Te^0 -1 (2.1 %), ПАНИ- Te^0 -3 (10.2 %), ПАНИ- Bi_2Te_3 -1 (1.5 %), ПАНИ- Bi_2Te_3 -3 (7.3 %); рентгенограммы наноккомпозитов: в) ПАНИ- Te^0 (4.4 %), г) ПАНИ- Bi_2Te_3 (2.9 %)

Колебаниям связи $\text{C}_{\text{бензол}}-\text{N}=\text{C}_{\text{хиноид}}$ соответствует полоса при 1374 см^{-1} . В области 1299 см^{-1} наблюдается полоса, соответствующая деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$, а полосы в области 1243 см^{-1} и 1134 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}^+$ поляронных структур. Полоса в области 1043 см^{-1} соответствует плоским деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ бензоидных колец. В области 818 см^{-1} наблюдается полоса, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям бензоидных колец $\text{C}-\text{H}$ [233]. ИК-спектры полученных композитов характеризуются наличием полос, идентичных полосам в спектре исходного ПАНИ, что свидетельствует о сохранении полимерной структуры ПАНИ после 60-минутной механохимической активации в присутствии добавок неорганической фазы Te^0 и Bi_2Te_3 (рис. 3.13 б). Так, ИК-спектры наноккомпозитов содержат характерную полосу в области $1540\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ хинондиаминовых фрагментов. В

области 1449–1453 см^{-1} присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям связей С–С фенилендиаминовых фрагментов. Полоса при 1367 см^{-1} соответствует колебаниям связи $\text{S}_{\text{бензол}}\text{--N}=\text{C}_{\text{хиноид}}$. В области 1280 см^{-1} наблюдается полоса, соответствующая растягивающим колебаниям связи С–N, а полоса в области 1208–1218 см^{-1} относится к валентным колебаниям поляронных структур С–N⁺. Полоса в области 1080–1090 см^{-1} соответствует планарным растягивающим колебаниям С–Н бензоидных колец. В области 770 см^{-1} наблюдается полоса, соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям бензоидных колец С–Н [233]. Соотношение интенсивностей указанных полос также соответствует таковому в исходном образце ПАНИ.

По данным РФА, полученные наноконпозиты имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру. Их дифрактограммы характеризуются наличием гало аморфной фазы ПАНИ, а также ряда рефлексов, соответствующих кристаллической фазе наночастиц Te^0 или Bi_2Te_3 (рис. 3.13 в-г). Так, образец наноконпозита ПАНИ- Te^0 содержит ряд высокоинтенсивных рефлексов в области 2θ 23.05°, 27.55°, 38.33°, 40.45°, 43.32°, 45.88°, 49.69°, 56.87°, 63.75° и 65.9°, которые можно отнести к (100), (101), (102), (110), (003), (200), (201), (202), (113) и (210) кристаллическим плоскостям гексагональной с параметрами $a = 0.446$ нм и $c = 0.593$ нм кристаллической решетки Te^0 соответственно (рис. 3.13 в) [234]. ОКГ нанокристаллитов Te^0 в матрице ПАНИ, рассчитанная по формуле Шеррера, составила 32 нм. Рентгеновская дифракционная картина наноконпозита ПАНИ- Bi_2Te_3 также характеризуется наличием гало аморфной фазы ПАНИ, а также рядом рефлексов различной интенсивности, соответствующих (101), (015), (1010), (110), (0015), (205), (0210) и (1115) плоскостям ромбоэдрической кристаллической решетки Bi_2Te_3 ($a = 0.4395$ нм), которые, в свою очередь, хорошо коррелируют с дифракционной картиной стандартных образцов теллурида висмута (JCPDS 15-0863) (рис. 3.13 г) [235]. ОКР кристаллитов Bi_2Te_3 в наноконпозите, рассчитанная по формуле Шеррера, составляет 17 нм.

Спектры оптического поглощения ПАНИ показывают две широкие полосы при 350–450 и 654 нм (рис. 3.14). Присутствие этих полос в оптическом спектре поглощения чистого ПАНИ отмечено в литературе [236, 237]. Первая полоса поглощения связана с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом бензоидных звеньев, а вторая - с $n \rightarrow \pi^*$ переходом между бензоидным звеном и хиноидным звеном. На рисунке 3.14 показано, что наличие неорганической нанофазы в наноконпозитах ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 приводит к гипсохромному сдвигу на 31 нм полосы поглощения при 654 нм для чистого ПАНИ (полоса поглощения при 623 нм для обоих типов наноконпозитов), гипсохромному сдвигу максимума полосы при 453 нм на 67 нм для наноконпозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (полоса поглощения при 386 нм) и на 98 нм для наноконпозита ПАНИ- Te^0 (полоса

поглощения при 355 нм), а также образованию полосы поглощения при 294 нм для ПАНИ- Bi_2Te_3 и при 297 нм для ПАНИ- Te^0 .

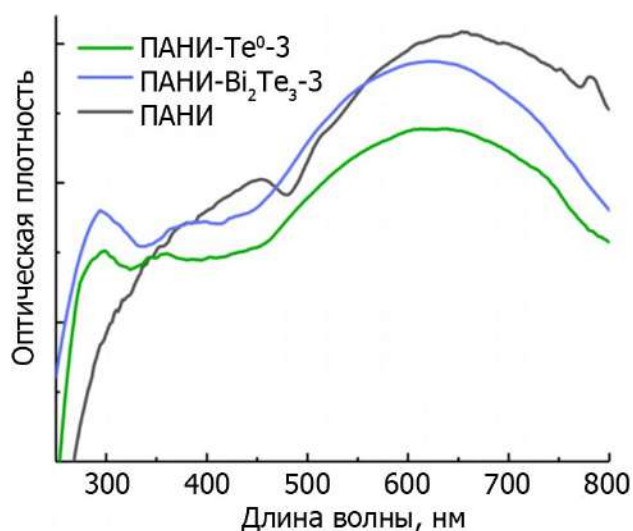


Рисунок 3.14 – Спектры оптического поглощения ПАНИ, ПАНИ- Te^0 (10.2 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %)

На рисунке 3.15 представлены СТМ-изображения ПАНИ, нанокompозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ.

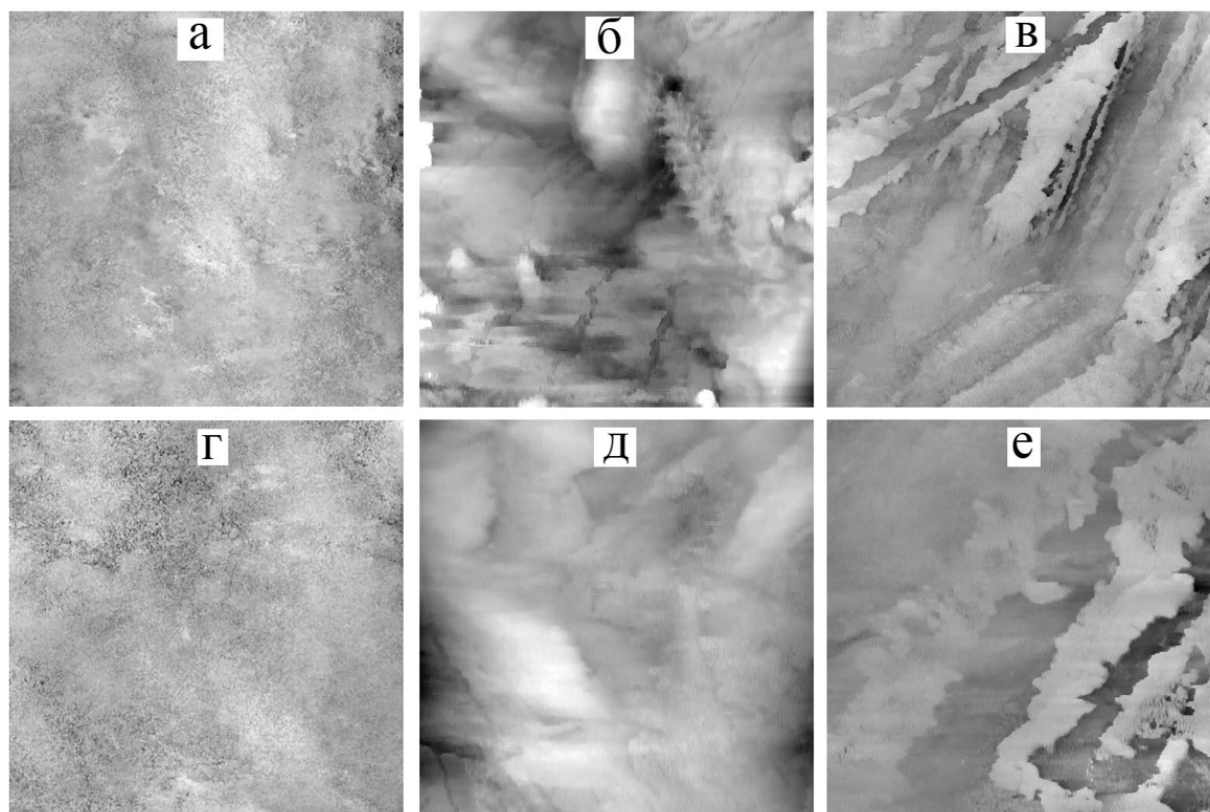


Рисунок 3.15 – СТМ-кадры размером 1.117 мкм x 1.117 мкм – верхний ряд, размером 558.3 нм x 558.3 нм – нижний ряд, поверхности образцов: ПАНИ, разброс высот 31.7 нм а), г); ПАНИ- Bi_2Te_3 , разброс высот 58.2 нм б), д); ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, разброс высот 44.8 нм в), е); относительная погрешность измерения не превышает $\pm 10\%$

Структура поверхности образцов напрямую зависит от их состава. Так, структура поверхности ПАНИ представляет собой случайным образом распределенные молекулы полимера (рис 3.15 а, г). Структура довольно однородна, значимых впадин и возвышенностей

нет. Разница между самой глубокой впадиной и наибольшей возвышенностью невелика, она составляет 31.5 нм. Структура поверхности нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 имеет принципиально иной характер (рис. 3.15 б, д). Разница между самой глубокой впадиной и наибольшей возвышенностью равная 58.2 нм значительна. Согласно рисунку 3.15 б, д также особенностью структуры данной поверхности является наличие отчётливо визуализирующихся возвышенностей двух типов. Первый тип возвышенностей высотой 37.0 нм обладает большей площадью и хаотичной формой. Данные возвышенности представляют собой наклонные поверхности с разницей высот на краях поверхности наклона равной 23.0 нм. По-видимому, в данных местах СТМ-кадра зафиксирована поверхность, глубже которой на протяжении некоторого расстояния не представлена нанофаза, т.е. ближе к поверхности расположен непосредственно ПАНИ. Второй тип возвышенностей обладает меньшей площадью и формой, близкой к сферической. Диаметр таких зерен варьирует от 40.0 до 476.0 нм, тогда как высота – от 19.0 до 58.2 нм. Возвышенности второго типа могут представлять собой наночастицы Bi_2Te_3 , «окруженные» ПАНИ, либо расположенные вблизи поверхности, либо пребывающие на некоторой глубине, но явно проявляющиеся сквозь слой ПАНИ.

Структура поверхности нанокompозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ значительно отличается от СТМ-данных двухкомпонентного композита и полимерной матрицы (рис. 3.15 в, е). Максимальный перепад высот СТМ-кадра составил 44.8 нм. На кадре отчетливо проявляются три квазирегулярные системы возвышенностей различной направленности. Каждая система представлена практически параллельными протяженными возвышенностями различной толщины. Протяженность таких возвышенностей варьирует от 500 до 800 нм, что составляет 4–24 часть от заявленного производителем диапазона длины МУНТ (3–12 мкм). Зафиксированная в самом низу кадра система представляет собой три похожие по высоте (10.0–12.0 нм), длине (443.0 нм) и ширине (121.0–173.0 нм) возвышенности, представляющие собой наклонные плоскости, берущие начало от правого нижнего угла и поднимающиеся к левому верхнему, резко обрывающиеся в своей верхней части. Данная система, по-видимому, представляет собой достаточно заглубленную группу МУНТ, настолько, что морфологические особенности МУНТ её окружения уже не видны, а наблюдается рисунок поверхностей, свойственный ПАНИ. Система, ближе расположенная к поверхности и показанная в левой верхнем углу СТМ-кадра, состоит из трех прерывающихся возвышенностей высотой 12.0 нм. Ширина каждой возвышенности значительно изменяется (37.0–121.0 нм), а сами они обладают сложной индивидуальной формой. Как видно на рис. 3.15 в, е, края возвышенностей частично образуют полуокружности диаметром, значение которого варьирует от 24.0 до 40.0 нм, немного выдающиеся за плоскость возвышенности (на 12.0–15.0 нм). Форма возвышенностей данной системы показывает наличие сферообразных частиц, вероятно, представляющих собой

наночастицы Bi_2Te_3 , покрытые ПАНИ, при этом показано (рис. 3.15, в, е), что частицы фактически расположены вблизи к протяженным возвышенностям ПАНИ-МУНТ. Третья близко расположенная к поверхности система высотой в среднем 41.0 нм, представленная в верхнем правом углу СТМ-кадра, включает в себя две широких (средняя ширина составляет 130.0 нм и 106.0 нм) возвышенности длиной 772.7 и 600.0 нм, группу из двух близко расположенных к левой из них узких (48.0 и 35.0 нм) протяженных (533.0 нм) возвышенностей (31.7 и 23.2 нм), а также три параллельных им возвышенности малой высоты (10.0 нм). Данные три возвышенности обеспечиваются глубоко заглублёнными ПАНИ-МУНТ, тогда как первые две – достаточно близкими к поверхности нанокompозита сложными слоистыми структурами, возможно, представляющими собой системы ПАНИ-МУНТ с находящимися поблизости частицами ПАНИ- Bi_2Te_3 . Таким образом, образец ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ представляет собой интеркалированный нанокompозит: полимер присутствует вокруг каждой из представленных в композите нанofаз, и при этом наблюдаются группы однонаправленных возвышенностей, по-видимому, представляющих собой взаимосвязанные посредством ПАНИ системы ПАНИ-МУНТ с находящимися поблизости частицами ПАНИ- Bi_2Te_3 .

3.3 Термическая деструкция и кинетические параметры деструкции АГ и нанокompозитов на его основе

3.3.1 Термическая деструкция и термостойкость АГ

Нагрев чистого АГ в интервале температур от 313 до 973 К сопровождается неравномерной скоростью потери массы (рис. 3.16 а), а также проявлением эндо- или экзотермических эффектов, зарегистрированных на ДСК-кривой на рисунке 3.16 г.

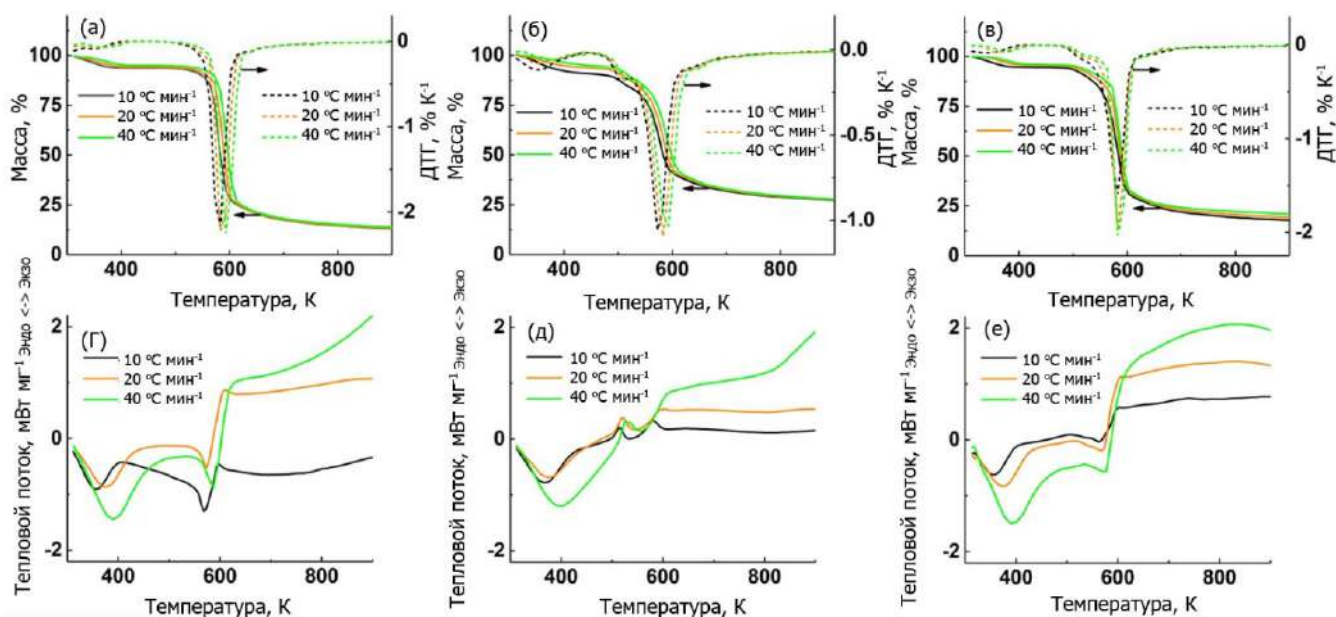


Рисунок 3.16 – Кривые ТГ и ДТГ (верхний ряд), кривые ДСК (нижний ряд) а, г) – чистого АГ; б, д) – нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %), в, е) – нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) при разных скоростях нагрева; относительная погрешность измерения прибором температуры не превышает ± 2.5 %, теплового потока ± 2 %; цифровое разрешение по массе составляет 0.025 мкг

Анализ данных ТГ, ДТГ и ДСК-кривой АГ (рис. 3.16 а, г) свидетельствует о том, что в данном диапазоне температур наблюдается две стадии потери массы полисахарида (см. табл. 3.3) [238].

Стадия I потери массы протекает при 313-503 К и приводит к падению массы на 5.2-6.16 % при различных скоростях нагрева. Этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом при 355-390 К, что соответствует удалению из образца адсорбированных молекул воды, определяющих его естественную влажность. Это предположение подтверждается также наличием в масс-спектре массового числа 18 (прил. 1 рис. 1.1).

Стадия II (собственно термическая деструкция полисахарида) АГ протекает при 513-663 К и характеризуется резкой (71.8-72.7 %) потерей массы образца и проявлением эндо- и экзотермических эффектов при 578 К и 598 К соответственно [239]. При этом профиль кривой ДСК АГ подобен аналогичному для картофельного крахмала [240].

Таблица 3.3 – Параметры термической деструкции чистого АГ и нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃ при различных скоростях нагрева

Образец	АГ			АГ-Bi ₂ Te ₃ (3.6 %)			АГ-Bi ₂ Te ₃ (10.0 %)		
	10	20	40	10	20	40	10	20	40
Скорость нагрева/ °С мин ⁻¹									
<i>Стадия I</i>									
T_{onset}/K	313	313	313	313	313	313	313	313	313
T_{offset}/K	503	503	503	443	443	443	443	443	443
T_{peak}/K	349	354	368	352	354	374	338	363	376
ML/%	6.2	5.9	5.2	9.1	6.1	5.0	5.5	4.6	4.1
<i>Стадия II</i>									
T_{onset}/K	513	513	513	513	453	453	453	453	453
T_{offset}/K	663	663	663	533	533	533	533	533	533
T_{peak}/K	583	585	593	504	514	523	514	523	524
ML/%	71.8	72.2	72.7	8.5	8.1	7.3	6.1	4.8	3.8
<i>Стадия III</i>									
T_{onset}/K	-	-	-	543	543	543	543	543	543
T_{offset}/K	-	-	-	653	653	653	653	653	653
T_{peak}/K	-	-	-	574	583	593	583	583	583
ML/%	-	-	-	45.1	48.2	49.7	61.2	63.5	64.8

Примечание: T_{onset} – температура начала стадии потери массы, T_{offset} – температура завершения стадии потери массы, T_{peak} – температура максимальной скорости разложения образца, ML – потеря массы образца за стадии потери массы деструкции.

В работе [239] упоминаются экзотермические эффекты АГ в атмосфере воздуха при 573 К и 713 К. Авторы работы [241] наблюдали интенсивный экзотермический пик при 553 К на кривой ДСК АГ, выделенного из камеди *Dorema ammoniacum* в атмосфере аргона в диапазоне 298-873 К. В масс-спектрах (на кривых ионного тока) стадии II наблюдаются испускание продуктов с m/z от 12 до 109, предположительно относящихся к кислородсодержащим органическим соединениям, в большей степени с m/z = 18 (-H₂O), 43 (-C₂H₃O), 44 (-C₂H₄O), 17 (-OH), 28 (-CO) (прил. 1, рис. 1.1). Наблюдаемое резкое уменьшение массы образца при его термическом разложении, вероятно, связано с протеканием ряда процессов, в частности

процессов химической дегидратации молекул АГ [242]. Результатом этих процессов является образование молекул воды как основного продукта разложения сложноэфирных сегментов. Дегидратация соседних гидроксильных групп в галактопиранозидных или арабинофуранозных кольцах приводит к образованию С=С связей или распаду кольца с образованием низкомолекулярных карбонильных соединений или ароматических структур, глицеральдегида, ацетона, диоксиацетона, глиоксаля, ацетальдегида, уксусной кислоты, формальдегида, а также продуктов их взаимодействия друг с другом [243]. Среди предполагаемых продуктов пиролитической деструкции в данном случае наиболее вероятными являются ангидросахариды - 1, 6-ангидро-d-галактопираноза (левогалактозан) и 1, 4-ангидро-арабинофураноза (арабинозан), образующиеся из фрагментов макромолекул галактозы и арабинозы АГ, соответственно [244]. Нагрев выше 700 К сопровождается увеличением числа образующихся ароматических структур при уменьшении алифатических фрагментов, а также карбонизацией с образованием аморфных углеродных структур и выделением газообразных продуктов (CH_4 , CO_2 , CO , CH_3 , HCO , HCON). Дальнейшее нагревание образца до 1250 К медленно уменьшает массу образца (7.5-7.7 %) без выраженного термического эффекта на кривых ДТГ и ДСК независимо от скорости нагрева с образованием спекшегося остатка в количестве 13.9 % от исходной массы образца АГ. Определенные на основе данных ТГ и ДТГ (рис. 3.18 а) параметры термостойкости АГ представлены в таблице 3.4 [245].

Таблица 3.4 – Общие характеристики термостойкости чистого АГ и нанокмпозтов АГ- Bi_2Te_3 на основе кривых ТГ и ДТГ, записанных при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и атмосфере Ar

Образец	$T_{\text{оп}} / \text{K}$	$T_{\text{мп}} / \text{K}$	T_5 / K	T_{10} / K	T_{30} / K	T_{50} / K	$T_{\text{HRI}} / \text{K}$
АГ	513.0	583.0	361.2	547.9	575.3	583.1	379.0
АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %)	477.0	574.0	363.4	475.9	564.6	582.9	376.5
АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %)	479.0	583.0	378.9	523.7	571.4	584.2	381.6

Примечание: $T_{\text{оп}}$ – температура начала второй стадии потери массы, $T_{\text{мп}}$ – температура максимальной скорости разложения образца, T_5 – температура 5 % потери массы образца, T_{10} – температура 10 % потери массы образца, T_{30} – температура 30 % потери массы образца, T_{50} – температура 50 % потери массы образца, T_{HRI} – индекс термостойкости. Точность измерения прибором температуры: $\pm 1.5\text{ K}$.

Данные таблицы 3.4 показывают, что значение $T_{\text{оп}}$ для АГ составляет 513 К, а значение температуры максимальной скорости деградации ($T_{\text{мп}}$) – 583 К. Авторы работы [239] получили значение $T_{\text{оп}} = 503\text{ K}$ для АГ в атмосфере воздуха. Такое пониженное значение можно объяснить присутствием кислорода при нагревании. Температуры, соответствующие 5, 10, 30, 50 % потери массы (T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50}) определяются формой кривой ТГ и, следовательно, спецификой термической деструкции. В целом, параметры T_{10} , T_{30} , T_{50} АГ имеют большие значения (547.9, 575.3, 583.1 К), чем T_5 (361.2 К) (табл. 3.4). Различия составляют 186.7, 214.1, 221.9 К, соответственно. При этом разница между значениями T_{30} и T_{10} , а также T_{50} и T_{30} значительно меньше и составляет 27.4 и 7.8 К соответственно. Индекс термостойкости (T_{HRI}) определяли по уравнению (2.4). Значение T_{HRI} для АГ составляет 379 К.

3.3.2 Кинетические параметры термической деструкции АГ

Изоконверсионные кривые, построенные в соответствии с методами KAS, OFW, STK для стадий деструкции АГ показаны на рисунке 3.17.

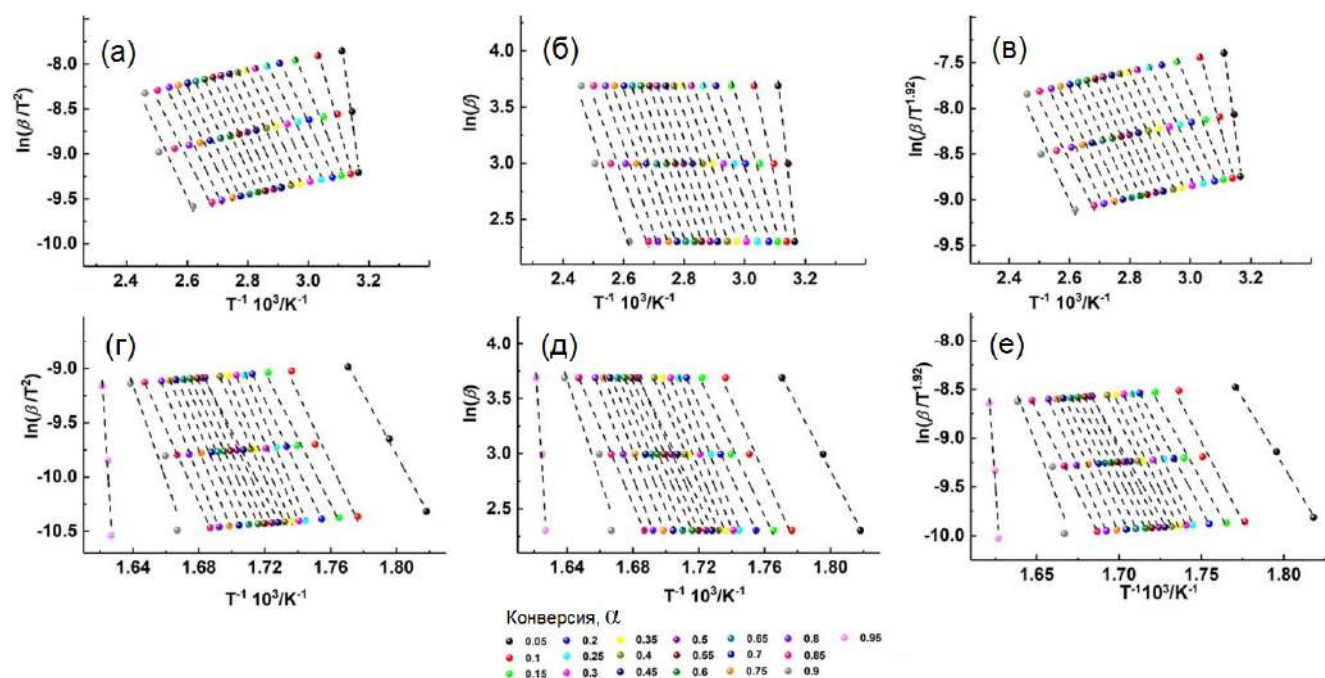


Рисунок 3.17 – Изоконверсионные кривые для стадии I (верхний ряд), стадии II (нижний ряд) деструкции чистого АГ, построенные с использованием методов KAS – а), г), OFW – б), д) и STK – в), е)

По изоконверсионным кривым были получены зависимости эффективной энергии активации и коэффициента детерминации от степени конверсии при разложении АГ (рис. 3.18). Зависимость эффективной энергии активации и коэффициента детерминации от степени конверсии при разложении АГ по методикам KAS, OFW, STK представлена на рисунке 3.18.

Стадия I потери массы АГ состоит из трех участков. На первом участке энергия активации снижается с 197.5 до 70.6 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.05-0.15. Вторым участком при 0.2-0.9 соответствует длительному периоду с приблизительно постоянной энергией активации со средним значением 61.8 кДж·моль⁻¹. Затем значение энергии возрастает до 157.6 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.95. На стадии II деструкции АГ наблюдается длительный участок при конверсии 0.05-0.85 с относительно постоянной энергией активации со средним значением 273.43 кДж·моль⁻¹, и резкий подъем до 1914.22 кДж·моль⁻¹ при конверсии 0.90-0.95. Таким образом, можно утверждать, что на каждой стадии разложения АГ процесс в значительной степени можно рассматривать как одностадийный и что термическое разложение данного образца во всем диапазоне температур протекает в две стадии (испарение воды и термическое разложение АГ), что можно наблюдать на соответствующей кривой ДТГ (рис. 3.16 а).

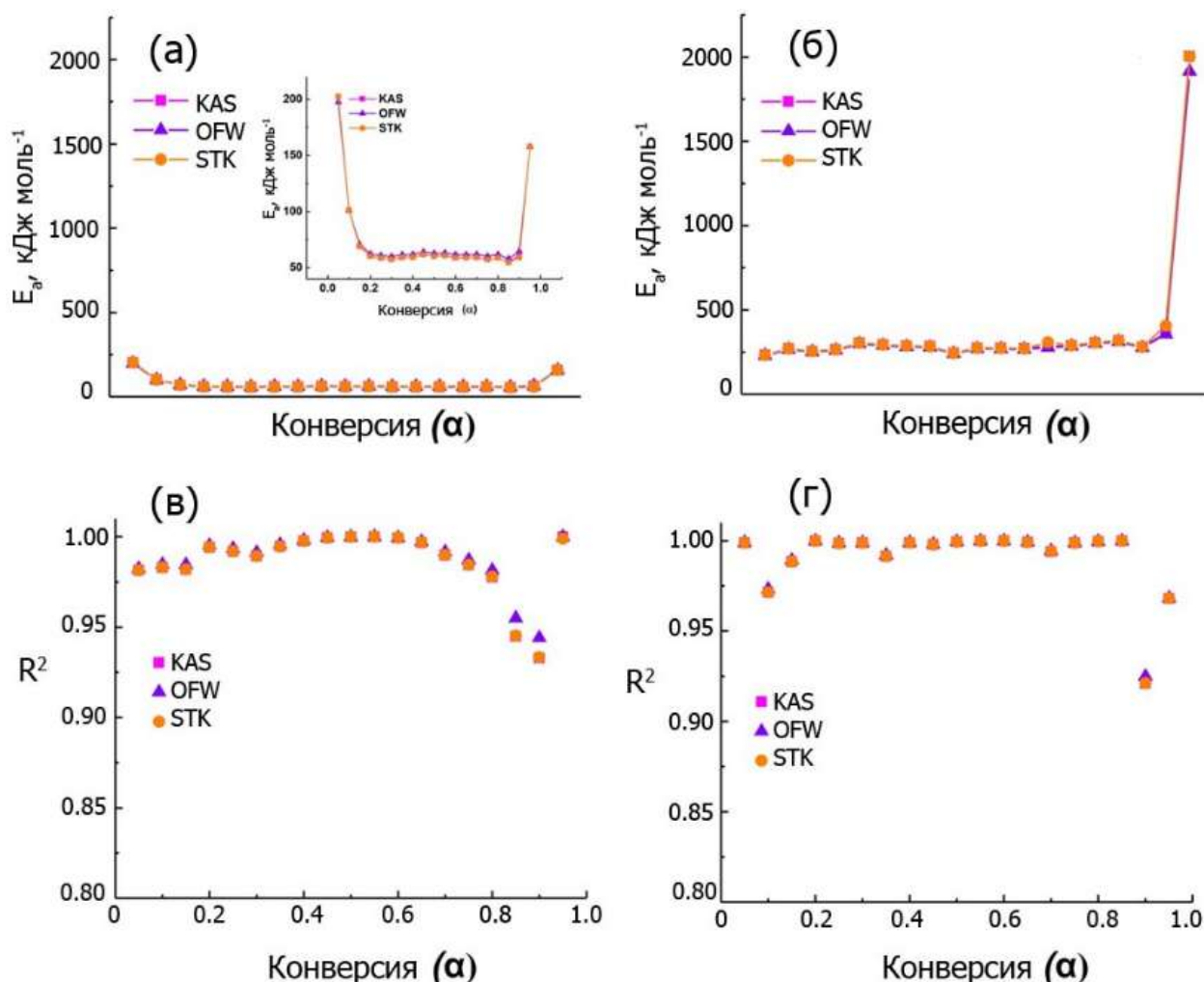


Рисунок 3.18 – Зависимости эффективной энергии активации (верхний ряд) и коэффициента детерминации (нижний ряд) от степени конверсии, построенные в соответствии с методами KAS, OFW and STK для стадий потери массы при деструкции АГ: для стадии I – а), в), стадии II – б), г)

Средние значения эффективной энергии активации и коэффициента детерминации для стадий термической деструкции АГ приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Средняя энергия активации и коэффициенты детерминации, полученные с применением изоконверсиональных методов OFW, KAS, STK для стадий потери массы при термическом разложении чистого АГ, нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃

Образец	Метод	Стадия I		Стадия II		Стадия III	
		$E_a / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	R^2	$E_a / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	R^2	$E_a / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	R^2
АГ	OFW	76.5	0.9884	364.2	0.9912	-	-
	KAS	74.4	0.9863	373.3	0.9907	-	-
	STK	74.5	0.9863	377.0	0.9908	-	-
АГ-Bi ₂ Te ₃ (3.6 %)	OFW	74.0	0.9063	506.8	0.9208	389.3	0.9875
	KAS	71.5	0.8904	524.7	0.9186	399.8	0.9871
	STK	71.8	0.8915	524.6	0.9187	399.9	0.9871
АГ-Bi ₂ Te ₃ (10.1 %)	OFW	48.5	0.9635	563.4	0.9012	528.5	0.9516
	KAS	45.1	0.9542	582.0	0.8989	474.0	0.9557
	STK	45.2	0.9549	581.8	0.8988	546.2	0.9497

Примечание: Относительная ошибка определения энергии активации не превышает 8 %.

Следует отметить, что большую точность показывает метод OFW, поскольку ему соответствуют наибольшие значения среднего коэффициента детерминации R^2 . Эффективная энергия активации деструкции АГ изменяется от 76.5 на стадии I до 364.2 кДж·моль⁻¹ на стадии

II. Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо, построенные для стадий деструкции АГ в соответствии с уравнениями (1.15) показаны на рисунке 3.19. В общих чертах экспериментальные главные графики Криадо достаточно похожи вне зависимости от скорости нагрева в рамках каждой отдельной стадии. Определенные с использованием данных графиков наиболее подходящие кинетические модели показаны в таблице 3.6.

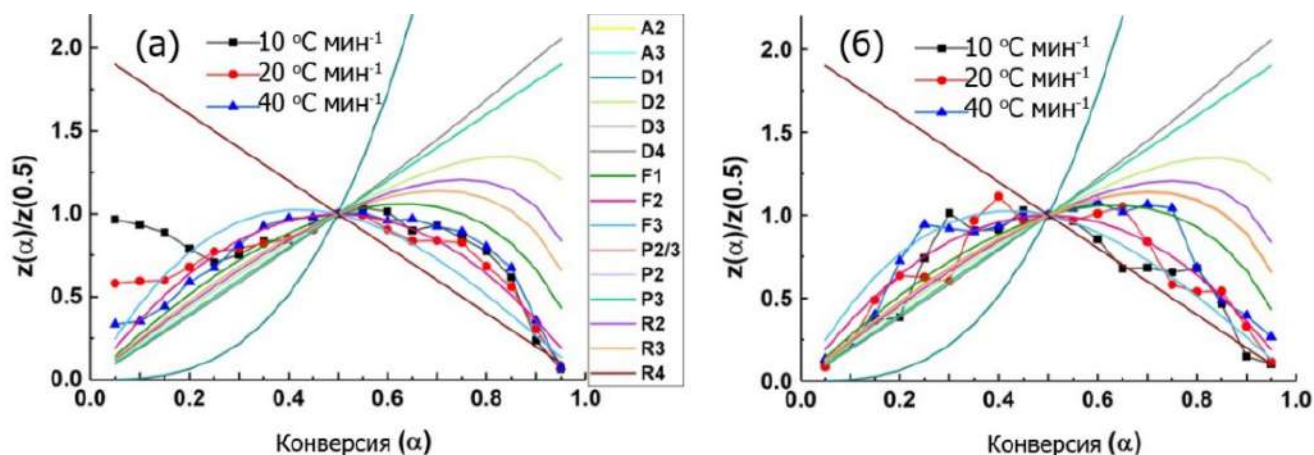


Рисунок 3.19 – Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо для стадии I – а), стадии II – б) термической деструкции АГ

Таблица 3.6 – Кинетические параметры (E_a , $g(a)$, A) стадий термической декомпозиции АГ при различных скоростях нагрева (10, 20, 40 °C мин⁻¹). α – степень конверсии; E_a – эффективная энергия активации, определенная по методу OFW (кДж·моль⁻¹); М – кинетическая модель; А – предэкспоненциальный фактор (с⁻¹)

α	E_a	R^2	Стадия I						E_a	R^2	Стадия II					
			10 °C мин ⁻¹		20 °C мин ⁻¹		40 °C мин ⁻¹				10 °C мин ⁻¹		20 °C мин ⁻¹		40 °C мин ⁻¹	
			М	А	М	А	М	А			М	А	М	А	М	А
0.05	197.48	0.9823	F3	1.95E+30	F3	1.95E+30	F3	1.95E+30	229.87	0.9990	D4	3.23E+16	D4	3.23E+16	D2	1.44E+17
0.1	101.11	0.9847	F3	1.00E+14	F3	1.00E+14	F2	9.48E+13	265.73	0.9732	D2	4.80E+20	D2	4.80E+20	D2	4.80E+20
0.15	70.62	0.9845	F3	9.75E+08	F3	9.75E+08	F2	8.97E+08	250.96	0.9892	R3	1.32E+20	F2	4.42E+20	F1	4.07E+20
0.2	62.40	0.9952	F3	4.98E+07	F2	4.43E+07	F2	4.43E+07	260.28	0.9999	D4	6.92E+19	F2	3.53E+21	F3	3.98E+21
0.25	60.82	0.9934	F1	2.17E+07	F2	2.52E+07	F2	2.52E+07	298.43	0.9987	F2	1.36E+25	F1	1.17E+25	F3	1.58E+25
0.3	60.03	0.9913	F1	1.47E+07	F2	1.77E+07	F2	1.77E+07	288.32	0.9989	F3	1.98E+24	D4	4.43E+22	F3	1.98E+24
0.35	61.54	0.9956	F1	2.38E+07	F1	2.38E+07	F2	2.97E+07	281.21	0.9920	F2	3.77E+23	F3	4.78E+23	F2	3.78E+23
0.4	61.85	0.9981	F1	2.53E+07	R3	7.78E+06	F2	3.32E+07	278.37	0.9990	F2	2.98E+23	F3	3.97E+23	F2	2.98E+23
0.45	64.14	0.9996	F1	4.92E+07	D4	2.37E+06	F2	6.73E+07	240.93	0.9981	F3	1.09E+20	F2	7.70E+19	F2	7.70E+19
0.5	62.72	0.9999	F1	2.87E+07	F2	4.13E+07	F2	4.13E+07	269.36	0.9995	F3	5.47E+22	F2	3.65E+22	F2	3.65E+22
0.55	63.19	1.0000	F1	3.32E+07	F2	5.07E+07	F2	5.07E+07	268.89	0.9999	F3	5.53E+22	F2	3.43E+22	F1	2.25E+22
0.6	61.61	0.9994	F1	1.68E+07	F3	4.82E+07	F2	2.75E+07	266.36	0.9999	F3	3.93E+22	F2	2.25E+22	F1	1.37E+22
0.65	61.61	0.9973	F1	1.58E+07	F3	5.38E+07	F2	2.78E+07	277.50	0.9993	R4	1.06E+24	F1	1.36E+23	F1	1.36E+23
0.7	61.85	0.9916	F1	1.51E+07	F2	2.92E+07	F2	2.92E+07	284.06	0.9944	F3	2.17E+24	F2	1.00E+24	F1	5.17E+23
0.75	60.19	0.9871	F1	8.00E+06	F2	1.73E+07	P2	4.45E+06	300.25	0.9988	F3	8.02E+25	F3	8.02E+25	F1	1.48E+25
0.8	61.85	0.9815	F1	1.21E+07	F2	3.00E+07	P2	5.60E+06	312.26	0.9996	F2	4.10E+26	F3	1.23E+27	F2	4.10E+26
0.85	57.90	0.9550	F1	3.10E+06	F2	9.27E+06	P2	1.18E+06	275.60	0.9999	F2	2.15E+23	F2	2.15E+23	F2	2.15E+23
0.9	64.77	0.9441	R4	8.67E+08	F3	4.28E+08	F2	7.80E+07	356.57	0.9249	R4	4.45E+31	F2	4.02E+30	F2	4.02E+30
0.95	157.59	0.9999	R4	1.39E+18	R4	1.39E+18	R4	1.39E+18	1914.22	0.9682	R4	1.04E+172	R4	1.03E+170	F2	4.95E+168

Примечание: Относительная ошибка не превышает 9 %.

Можно отметить, что для стадии I, связанной с удалением воды из образца АГ, характерно преобладанием моделей F (F1 и F2), тогда как для стадии II термической деструкции полисахарида при преобладании моделей F2, F3 наблюдается при малых степенях конверсии (0.05-0.2) соответствие процессов моделям D2 и D4, а при больших степенях конверсии (0.9-0.95) – модели R4. Это позволяет заключить, что процессы в начале стадии II деструкции полисахарида связаны с диффузией, возникающей при испускании летучих продуктов термостимулированных реакций, а также продуктов их взаимодействия с низкомолекулярными фрагментами АГ и фрагментов друг с другом. При завершении стадии II наблюдается появление процессов модели R4, что связано с увеличением рандомизации

заключительных процессов деградации АГ. Средние значения эффективного предэкспоненциального фактора для стадий потери массы АГ, определенные с использованием уравнения (1.10), $A=(Rg(\alpha)/E_a)e^{\text{intercept}+5.3305}$, показаны в таблице 3.7.

Известно, что величина порядка предэкспоненциального фактора может быть использована для получения представления о специфике протекающих при термической деградации процессов. Поверхностные процессы наблюдаются, когда порядок величины фактора меньше или равен 10^9 мин^{-1} . Термостимулированные химические реакции протекают в случае, если величина порядка выше 10^9 мин^{-1} [246]. Известно также, что высокие значения предэкспоненциального фактора ($> 10^{14} \text{ с}^{-1}$) свидетельствуют о наличии высокорекционной системы со сложными и интерактивными реакциями [247], приводящими, как правило, к разрыву сложно структурированных молекул большой массы и реакциям взаимодействия фрагментов бывшей молекулы между собой.

Таблица 3.7 – Среднее значение эффективного предэкспоненциального фактора, полученное при различной скорости нагрева для стадий потери массы при термической деструкции чистого АГ и нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3

Образец	$\beta, ^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$	Стадия I	Стадия II		Стадия III	Стадия IV
		$A, \text{с}^{-1}$	$A, \text{с}^{-1}$	$A, \text{с}^{-1}$	$A, \text{с}^{-1}$	$A, \text{с}^{-1}$
АГ	10	1.03E29	-	-	5.48E170	-
	20	1.03E29	-	-	5.44E168	-
	40	1.03E29	-	-	2.61E167	-
АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %)	10	2.23E13	-	9.68E72	8.74E93	-
	20	2.23E13	-	9.73E72	4.36E93	-
	40	4.71E12	-	1.00E73	4.36E93	-
АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %)	10	1.06E06	-	5.86E79	6.76E100	-
	20	1.09E06	-	5.86E79	1.32E101	-
	40	4.34E06	-	5.86E79	1.36E101	-

Примечание: Относительная ошибка не превышает 11 %.

Так, значения предэкспоненциального фактора показывают, что на стадии I наблюдаются реакции, при которых макромолекулы АГ не претерпевают структурные изменения (вибрационная частота относительно не большая – порядок величины равен 29), тогда как на стадии II потери массы образца, очевидно (вибрационная частота велика – порядок величины равен 167-170), протекают термостимулированные химические реакции, приводящие к разрушению структуры полисахарида, химическое взаимодействие низкомолекулярных соединений – фрагментов АГ.

3.3.3 Термическая деструкция и термостойкость нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3

Введение в АГ наночастиц Bi_2Te_3 в количестве 3.6 % приводит к изменению характера термической деструкции исходного АГ. Так, в исследованном диапазоне температур (313-973 К) на кривой ТГ и ДТГ композита АГ- Bi_2Te_3 четко выделяются три стадии потери массы (рис. 3.16 б; табл. 3.3). Стадия I потери массы заканчивается на 60 К раньше, чем для чистого АГ, а именно в интервале 313-443 К, и характеризуется уменьшением массы образца на 5.0-9.1 % при различных скоростях нагрева, а также появлением на кривой ДСК одного эндотермического

эффекта с минимумом при 365-391 К, вероятно, связанного с удалением из образца адсорбированных молекул воды. Это предположение подтверждается наличием и формой масс-спектра с массовым числом 18. (прил. 1., рис. 1.2). Стадия II потери массы композита (термическое разложение) образца на 7.3-8.5 % наблюдается при 453-533 К и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 510-525 К (для разных скоростей нагрева). На масс-спектрах данной стадии потери массы зафиксировано испускание веществ с массовыми числами преимущественно 18, а также 43, 17, 44, 13 в меньшей степени. Стадия III потери массы при деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %), связанная с наибольшей потерей массы (45.1-49.7 %), наблюдается при 543-653 К. Термическая деструкция нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) завершается на 10 К раньше, по сравнению с данными для АГ. На этой стадии два эффекта (эндотермический при 533-557 К и экзотермический при 578-608 К), вероятно, обусловлены рядом деструкционных процессов, приводящих, как и в случае АГ, к массовому испусканию летучих продуктов термолитического разложения образца (рис. 3.16 д). Так, потеря массы сопровождается испусканием веществ с массовыми числами 18 (H_2O), 43 ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 17 ($-\text{OH}$), 28 ($-\text{CO}$) в меньшей степени с 41, 42, 45, 54, 55, 58, 60, 83, 84, 95, 96, 98, 109 (предположительно различные углеводороды и их производные) (прил. 1, рис. 1.2). При 653-973 К наблюдается медленная и постепенная потеря массы образца АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) на 7.3-8.1 %. Предположительно, основной причиной потери массы образца на этом этапе является продолжающаяся трансформация полисахаридной матрицы АГ, а также продуктов ее деструкции, образующихся на стадии III деструкции, и образование Bi_2TeO_5 при нагревании образца Bi_2Te_3 , как наблюдали для образца объемного Bi_2Te_3 [248].

Увеличение количества нанofазы Bi_2Te_3 в композите до 10.0 % сужает температурный интервал на стадии I потери массы нанокompозита до 313-443 К по сравнению с чистым АГ (рис. 3.16 в и е; табл. 3.3). Эта стадия характеризуется потерей массы образца на 4.1-5.5 % и сопровождается эндотермическим эффектом на кривой ДСК с минимумом при 348-389 К вследствие удаления адсорбированной на образце воды, о чем свидетельствует наличие и форма масс-спектра с массовым числом 18 (прил. 1, рис. 1.3). Стадия II потери массы (термическое разложение) данного нанокompозита наблюдается при 453-533 К и приводит к уменьшению массы анализируемого образца на 3.8-6.1 % с соответствующим слабым экзотермическим эффектом с максимумом при 503-535 К (для разных скоростей нагрева). Стадия III потери массы нанокompозита протекает при 543-563 К. Самая большая потеря массы на данной стадии среди всех других стадий составляет 61.2-64.8 %. Кривая ДСК в анализируемом диапазоне температур демонстрирует два эндо- и экзотермических эффекта с минимумами при 563-577 К и максимумами при 597-637 К (рис. 3.16 е). При температурах данной стадии потери массы на масс-спектрах, соответствующих массовым числам 18 (H_2O), 43

(-C₂H₃O), 44 (C₂H₄O), 17 (-OH), 28 (-CO) в меньшей степени с 41, 42, 45, 54, 55, 58, 60, 83, 84, 95, 96, 98, 109 (предположительно различные углеводороды и их производные) (прил. 1, рис. 1.3). Последующее повышение температуры нагрева с 653 до 973 К характеризуется медленным уменьшением массы анализируемого образца (6.8-5.4 %). Предположительно, данная потеря массы образца связана с плавлением самого Bi₂Te₃, а также, возможно, с дальнейшим разложением органической фазы нанокompозита за счет процессов термической деструкции АГ и продуктов его пиролиза.

Как показано в таблице 3.4, наличие в АГ наночастиц Bi₂Te₃ приводит к понижению термостойкости по параметру T_{0п}. Так, для нанокompозита с процентным содержанием неорганической нанофазы 3.6 % параметр составляет 477.0 К. С ростом содержания Bi₂Te₃ до 10.0 % наблюдается увеличение параметра T_{0п} до 479.0 К. Аналогичная тенденция наблюдается для значений параметра T_{мп}. Данный параметр для нанокompозита АГ-Bi₂Te₃ (3.6 %) составляет 574.0 К, тогда как для матрицы он равен 583.0 К. Дальнейшее увеличение процентного содержания Bi₂Te₃ приводит к росту T_{мп} до 583.0 К. Похожее поведение наблюдается для параметров T₁₀, T₃₀, T₅₀, T_{НRI}, при этом большое содержание нанофазы приводит к увеличению термостойкости по параметрам T₅₀, T_{НRI}, по сравнению с данными для АГ. По-видимому, наличие наноразмерного полупроводника за счет формирования областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов наночастица-полимер, вызванного частичным рассеянием носителей тепла на границах разделах двух сред [249], приводит к более эффективному локальному прогреву и деградации полисахарида, что проявляется в снижении основных параметров термостойкости, по сравнению с матрицей. Увеличение термостойкости нанокompозитов с ростом процентного содержания нанофазы Bi₂Te₃ до 10.0 % (с увеличением среднего размера наночастиц) вызвано изменением их формы со сферической на эллипсоидно-стержневую. Направленная форма наночастиц препятствует свободному отходу испускаемых продуктов термостимулированных реакций, способна приводить к частичному ограничению движения полимера [250]. Этот процесс, согласно экспериментальным данным, превалирует над термической деградацией образца, вызванной областями локального нагрева вблизи интерфейсов наночастиц -полимер.

3.3.4 Кинетические параметры термической деструкции нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃

Эффективные энергии активации для нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃ (3.6 %) и АГ-Bi₂Te₃ (10.1 %) были определены в соответствии с изоконверсионными методами KAS, OFW, STK для степеней конверсии в диапазоне 0.05-0.95 с шагом 0.05, как рекомендовано Кинетическим комитетом МКТАК [251] (рис. 3.20 и 3.21). Рассчитанные эффективные энергии активации и коэффициенты детерминации приведены в таблицах 3.8 и 3.9. Для удобства

средние значения эффективных энергий активации и коэффициентов детерминации, определенных методами KAS, OFW, STK для стадий деструкции нанокompозитов приведены отдельно в таблицы 3.5 и 3.7.

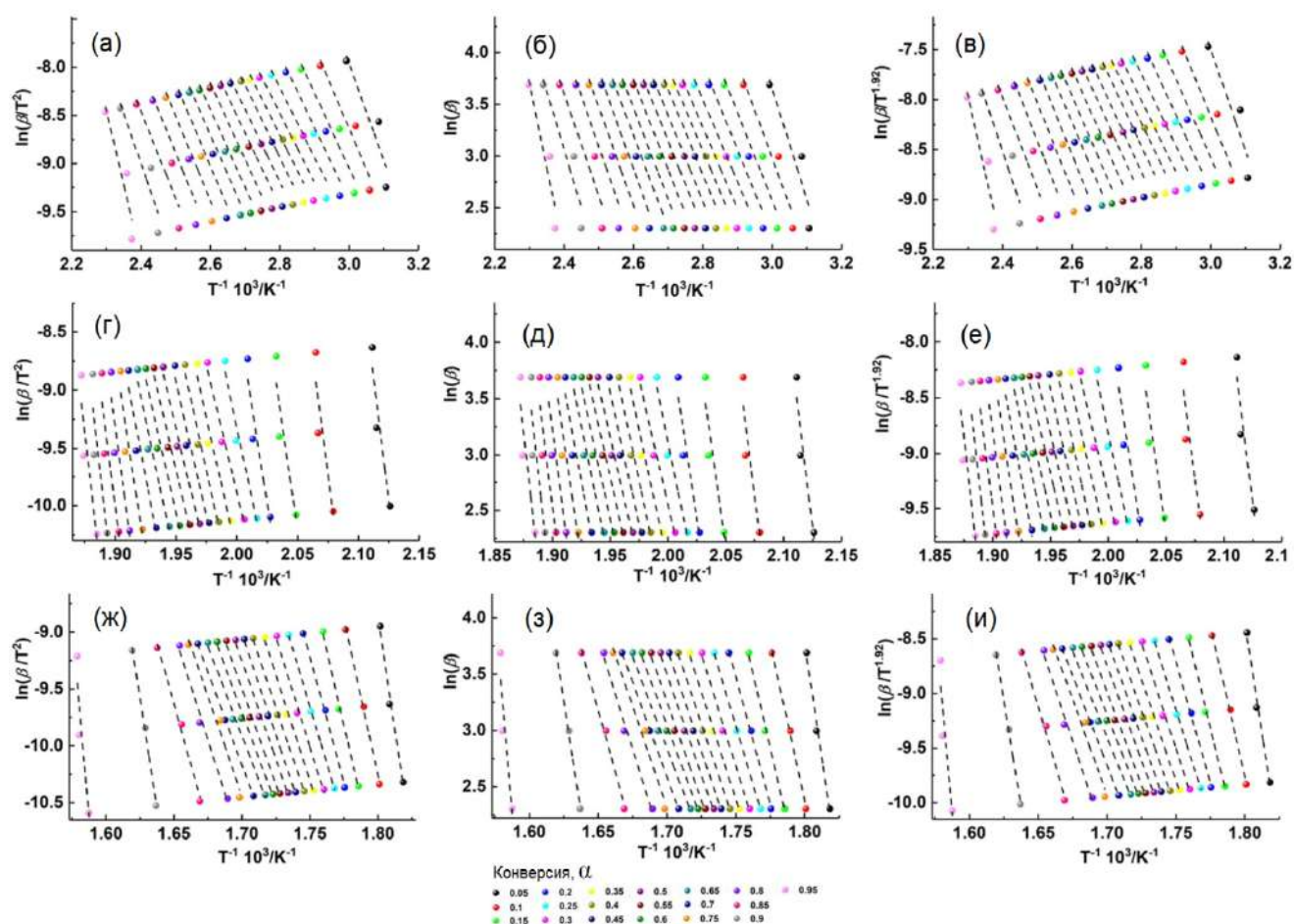


Рисунок 3.20 – Изоконверсионные кривые для стадии I (верхний ряд), стадии II (средний ряд), стадии III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %), построенные в соответствии с методами KAS – а), г), ж), OFW – б), д), з) и STK – в), е), и)

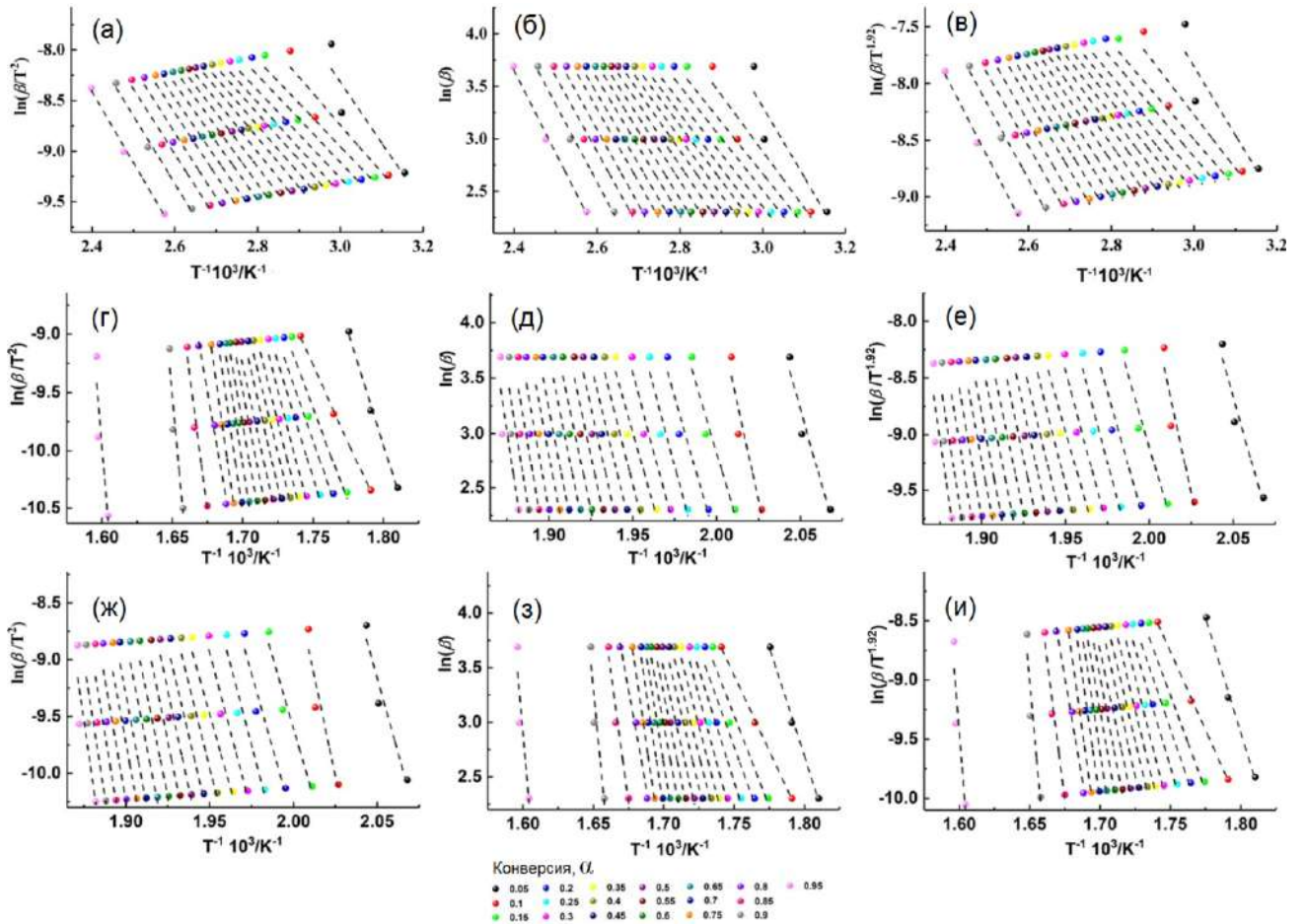


Рисунок 3.21 – Изоконверсионные графики для стадии I (верхний ряд), стадии II (средний ряд), стадии III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %), построенные в соответствии с методами KAS – а), г), ж), OFW – б), д), з) и STK – в), е), и)

Зависимость эффективной энергии активации и коэффициента детерминации от степени конверсии при термическом разложении нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) представлена на рисунках 3.22 и 3.23.

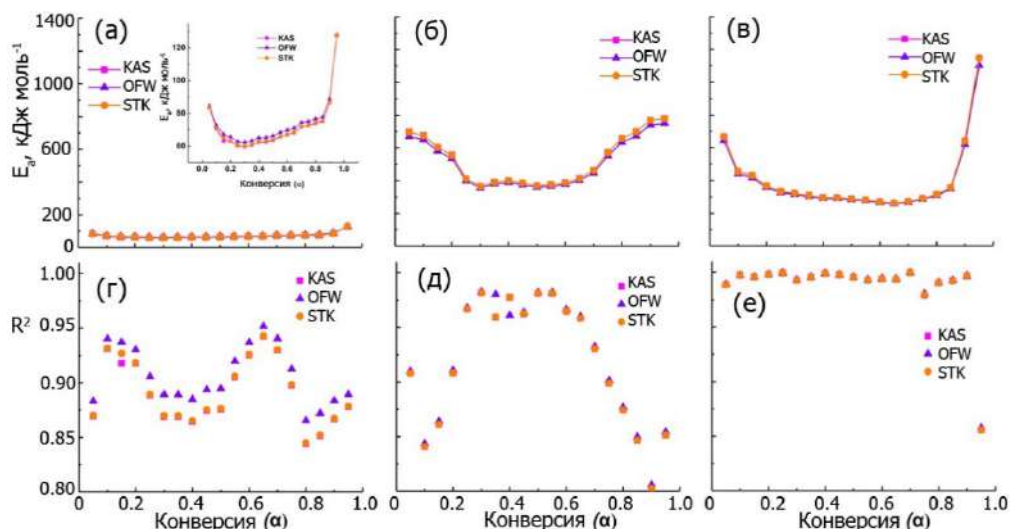


Рисунок 3.22 – Зависимости эффективной энергии активации (верхний ряд) и коэффициента детерминации (нижний ряд) от степени конверсии, построенные в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %): для стадии I – а, г), стадии II – б), д) и стадии III – в), е)

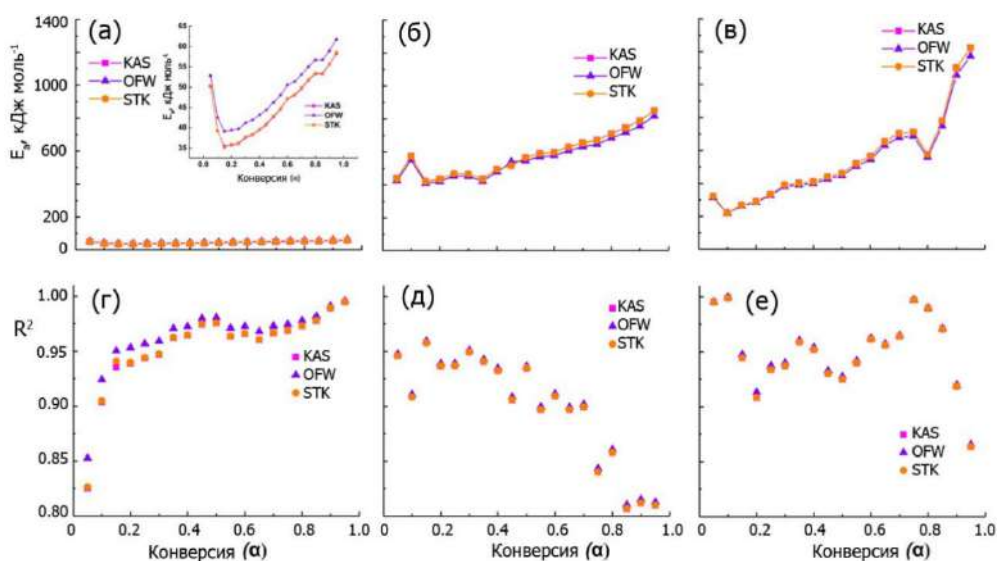


Рисунок 3.23 – Зависимости эффективной энергии активации (верхний ряд) и коэффициента детерминации (нижний ряд) от степени конверсии, построенные в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %): для стадии I – а, г), стадии II – б), д) и стадии III – в), е)

Как видно из рисунков 3.22 а) и 3.23 а), стадию I потери массы нанокompозитных образцов также можно разделить на три этапа. Для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) при степени конверсии от 0.05 до 0.25 энергии активации уменьшается с 84.60 до 62.33 кДж·моль⁻¹. Для образца АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) длительность данного этапа сокращается (0.05-0.15) и энергия активации снижается с 52.85 до 39.10 кДж·моль⁻¹. На втором этапе, в отличие от второго этапа разложения АГ с постоянной энергией активации, наблюдается монотонное увеличение энергии активации с одинаковой

скоростью для обоих образцов при степени конверсии 0.30-0.80 для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и 0.20-0.85 для АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %). При увеличении степени конверсии от 0.85 до 0.95 для обоих образцов скорость увеличения энергии активации меняется, а именно происходит более резкий рост с 77.89 до 128.05 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и с 56.72 до 61.77 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %).

Стадию II потери массы при термической деструкции нанокompозитов также можно разделить на три этапа. Первый этап - это падение энергии активации при степени конверсии 0.05-0.3 с 669.86 до 354.83 для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и с 553.42 до 408.39 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.1-0.15 для АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %). На втором этапе стадии II потери массы нанокompозитов наблюдается относительное постоянство энергии активации со средним значением 377.76 кДж·моль⁻¹ для степеней конверсии от 0.35 до 0.65 для малых и средним значением 436.55 кДж·моль⁻¹ для больших степеней конверсии от 0.20 до 0.35. Третий этап характеризуется увеличением энергии активации при 0.70-0.95 от 446.86 до 749.16 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и при 0.40-0.95 от 478.30 до 817.57 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %).

Стадия III потери массы при термической деструкции нанокompозитов также протекает в три этапа. На первом этапе наблюдается падение энергии активации при 0.05-0.15 с 643.63 до 417.63 кДж·моль⁻¹ для малых и при 0.5-0.1 с 314.55 до 218.65 кДж·моль⁻¹ для больших. На втором этапе стадии III потери массы при разложении АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) наблюдается длительное постоянство энергии активации со средним значением 294.08 кДж·моль⁻¹, аналогичное постоянству энергии на втором этапе разложения АГ, при степенях конверсии 0.15-0.8. Для образца АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) на втором этапе стадии III потери массы при термическом разложении наблюдается монотонное увеличение энергии активации с 263.83 до 686.21 кДж·моль⁻¹ при конверсии 0.15-0.75. Третий этап стадии III потери массы характеризуется резким увеличением энергии активации при 0.85-0.95 с 348.32 до 1102.48 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и при 0.80-0.95 с 558.40 до 1172.64 кДж·моль⁻¹ для АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %). Также при степени конверсии 0.80 наблюдается локальный минимум энергии активации (558.40 кДж·моль⁻¹) для образца АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %). Исходя из значений коэффициента детерминации, полученных различными изоконверсионными методами (рис. 3.22 и 3.23) для всех образцов, можно сделать вывод, что более качественно линейная аппроксимация при определении энергии активации осуществляется при использовании метода ОФУ, поскольку этому методу соответствует наибольший коэффициент детерминации.

Таким образом, термическая деструкция нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) и АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) проходит три стадии: испарение воды, процессы, связанные с присутствием наночастиц в матрице АГ и термическое разложение самой матрицы. Влияние наночастиц, присутствующих в нанокompозите, на характер каждой стадии термического разложения

является определяющим. Так, испарение воды в нанокompозитных образцах протекает более сложно (монотонный рост энергии активации с одинаковой скоростью для обоих нанокompозитов). На этой стадии разложения наблюдается снижение средней энергии активации, не только по сравнению с чистым АГ ($76.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), но и уменьшение с 74.0 до $48.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при более высоком содержании неорганической нанofазы (табл. 3.5). Это объясняется более эффективным испарением воды в присутствии неорганической нанofазы, которая, вероятно, обладает более высокой теплоемкостью. Как показывают кривые ТГ, ДТГ стадия II потери массы при деструкции нанокompозита (рис. 3.22 б и 3.23 б) характерна для исследуемых образцов, она напрямую связана с наличием неорганической нанofазы и не наблюдается для АГ. Это сложный многоэтапный процесс. Как показано на рисунках 3.20 б, 3.24 в, 3.25 в, на термическое разложение матрицы АГ, характеризующееся сложным многоэтапным процессом, влияют наночастицы, содержащиеся в композите. Это влияние становится более выраженным при более высоком процентном содержании неорганической нанofазы в композите, о чем свидетельствует значительное искажение кривой зависимости энергии активации от степени конверсии (рис. 3.22 в, 3.23 в).

Теоретические и экспериментальные графики Криадо для стадий разложения и нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 при различных скоростях нагрева были построены на основе уравнений (1.15) (рис. 3.24).

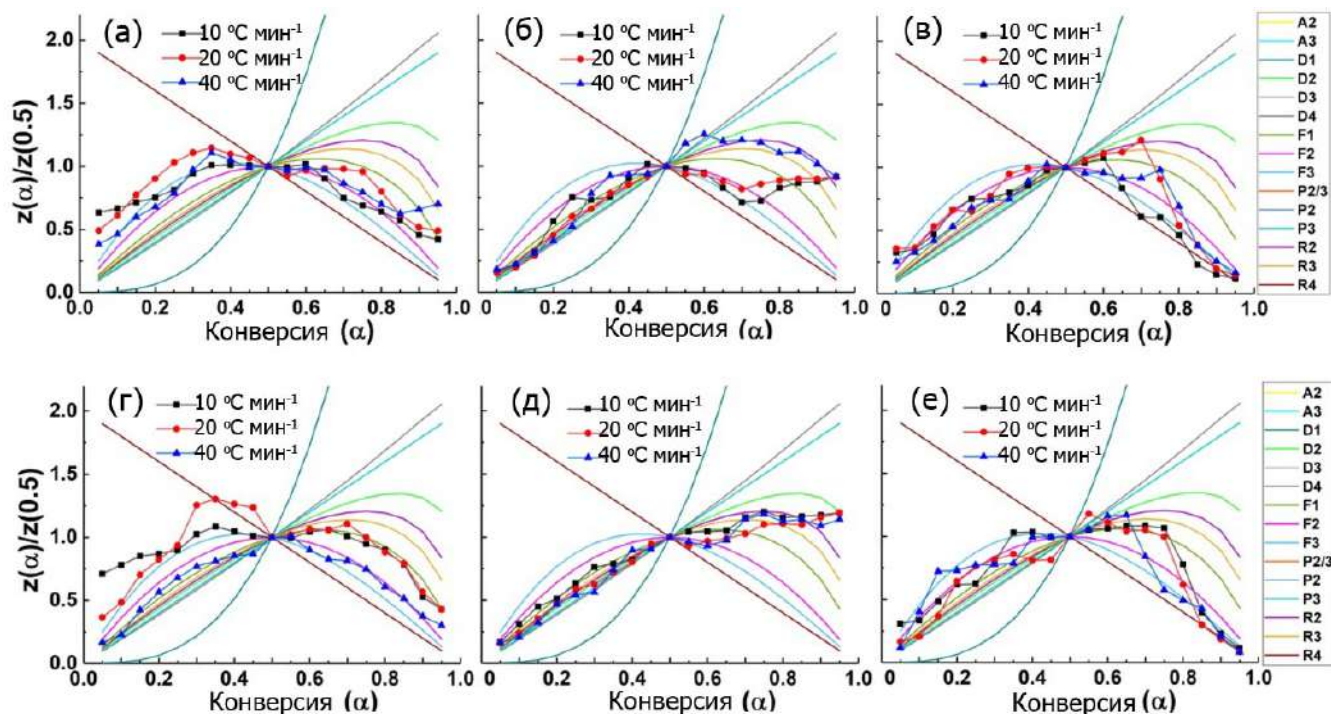


Рисунок 3.24 – Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо для стадии I – а), г), стадии II – б), д) и стадии III – в), е) термической деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) (верхний ряд) и АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) (нижний ряд)

Можно отметить, что для всех образцов на каждой отдельной стадии, независимо от значения скорости нагрева, наблюдается определенное единообразие формы основной кривой. Как мы отмечали ранее, стадия I потери массы образцов-композитов связана с испарением воды. Экспериментальные главные графики для этой стадии имеют тенденцию к F-модели, главным образом F3. Для стадии II потери массы при термической деструкции нанокompозитов наблюдается тенденция экспериментальных главных графиков к R-моделям при наличии F-моделей, в большей степени к R2 (рис. 3.24 б, д, табл. 3.8 и 3.9). Следует отметить, что с ростом процентного содержания нанофазы в нанокompозите 10.1 % наблюдается появление также D2 моделей на некоторых стадиях конверсии. Для стадии III потери массы при разложении нанокompозитов наблюдается соответствие экспериментальных главных графиков Криадо F-моделям, подобно стадии разложения АГ, главным образом F1 и F2 с преобладанием на поздних стадиях конверсии R4-модели (рис. 3.24 в, е). При этом для АГ-Bi₂Te₃ (10.1 %) наблюдается также появление D1 и D4 моделей на некоторых стадиях конверсии. Возникновение соответствия экспериментальных главных графиков Криадо D-моделям на стадиях II и III подтверждает наличие диффузионных процессов при испускании летучих продуктов термостимулированных реакций, что выражается также в увеличении параметров термостойкости АГ-Bi₂Te₃ (10.1 %), что, вероятно, вызвано эллипсоидно-стержневой формой его наночастиц. Наблюдающееся соответствие главных графиков модели R4 на поздних стадиях конверсии показывает увеличение рандомизации заключительных процессов деградации АГ.

Следует отметить, что полного согласия между экспериментальными и теоретическими главными графиками не наблюдается. В рамках каждой отдельной стадии разложения исследуемых образцов происходит последовательность соответствующих кинетических моделей. Соответствующие кинетические модели, полученные в результате анализа мастер-графика Криадо для стадий разложения АГ и нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃ (3.6 %) и АГ-Bi₂Te₃ (10.1 %) при различных скоростях нагрева, представлены в таблицах 3.8 и 3.9. Таким образом, анализ главных графиков Криадо также подтверждает, что термическое разложение образцов представляет собой сложный процесс, протекающий по многоступенчатой модели реакции.

Знание значений эффективной энергии активации, а также кинетической модели на каждом из рассматриваемых уровней конверсии позволило определить предэкспоненциальный фактор. Значения предэкспоненциального фактора рассчитывали по уравнению (1.10). Кинетические параметры для образцов АГ и нанокompозита приведены в табл. 3.8 и 3.9. Средние значения предэкспоненциального фактора показаны в таблице 3.7. В соответствии с критериями, упоминаемыми в [246, 247], процессы термической деструкции на стадии I разложения нанокompозитов АГ-Bi₂Te₃ имеют поверхностный характер (удаление молекул

воды). При этом сложные химические реакции разрыва полисахаридных молекул и взаимодействия их фрагментов между собой протекают на стадиях II и III потери массы нанокompозитов, причем термическая деструкция на стадии III потери массы протекает более интенсивно, чем на стадии II, что подтверждается также данными масс-спектров.

3.3.5 Термическая деструкция и термостойкость нанокompозитов АГ-Аg⁰

СТА проводили для образцов АГ-Аg⁰ (0.5 %), АГ-Аg⁰ (3.5 %), АГ-Аg⁰ (16.5 %). На основании этих данных, оценены параметры термостойкости образцов, детально выявлены особенности их термической деструкции, а также определены соответствующие кинетические параметры. В ходе исследования выявлено влияние параметров нанокompозитов (размера наночастиц Аg⁰ и их содержания в образцах) на термическое разложение нанокompозитов [252-254].

Согласно данным ТГ, ДТГ, ДСК, записанным для скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ в атмосфере Аг, (рис. 3.25) термическая деструкция чистого АГ протекает в температурном интервале 313-973 К. Основные параметры термостойкости АГ и нанокompозитов АГ-Аg⁰ были определены на основе данных ТГ и ДТГ (рис. 3.25 а, б) и приведены в таблице 3.10.

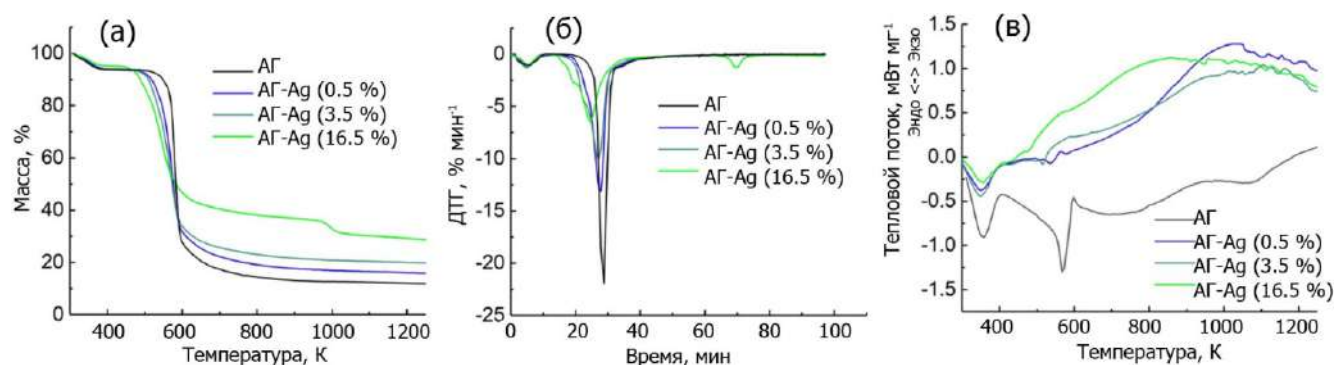


Рисунок 3.25 – а) ТГ, б) ДТГ, и) ДСК – в кривые чистого АГ и нанокompозитов АГ-Аg⁰ при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ и инертной атмосфере (Аг); относительная погрешность измерения прибором температуры не превышает ± 2.5 %, теплового потока ± 2 %; цифровое разрешение по массе составляет 0.025 мкг

Таблица 3.10 – Параметры термостойкости чистого АГ и нанокompозитов АГ-Аg⁰ на основе кривых ТГ и ДТГ, записанных при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ и атмосфере Аг

Образец	T _{0II} / К	T _{mp} / К	T ₅ / К	T ₁₀ / К	T ₃₀ / К	T ₅₀ / К	T _{HRI} / К	ДТГ _{mp} / %·мин ⁻¹	m _r / %
АГ	513.0	583.0	361.2	547.9	575.3	583.1	379.0	-21.8	12.0
АГ-Аg ⁰ (0.5 %)	468.0	572.5	371.3	517.3	559.4	575.8	376.5	-13.0	15.9
АГ-Аg ⁰ (3.5 %)	421.0	569.0	363.0	509.5	551.0	572.0	372.6	-9.9	19.8
АГ-Аg ⁰ (16.5 %)	418.0	543.0	441.1	487.7	539.2	582.8	384.2	-6.4	28.8

Примечание: T_{0II} – температура начала второй стадии потери массы, T_{mp} – температура максимальной скорости разложения образца, T₅ – температура 5 % потери массы образца, T₁₀ – температура 10 % потери массы образца, T₃₀ – температура 30 % потери массы образца, T₅₀ – температура 50 % потери массы образца, T_{HRI} – индекс термостойкости, ДТГ_{mp} – максимальная скорость потери массы образца, m_r – остаточная масса после завершения измерения. Относительная ошибка не превышает 0.25 %.

Присутствие наночастиц Аg⁰ в матрице АГ, а также увеличение содержания неорганической нанофазы оказывает существенное влияние на характер протекающих процессов, выражающееся в поведении термической деструкции, зафиксированном методами

ТГ и ДТГ (рис. 3.25 а, б). Наноконпозиты нагреваются более эффективно, по сравнению с АГ, что обусловлено разницей в значениях теплопроводности серебра (теплопроводность нанофазного Ag обычно значительно меньше, чем объемного, для которого она равна $430 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [255], однако на порядок превышает теплопроводность матрицы) и полисахарида ($0.037\text{--}0.042 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [256]. Теплопроводность полимерных наноконпозитов зависит от характеристик полимерной матрицы, нанонаполнителя (природа, форма, размер) и взаимодействия (загрузки) полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель [257]. Следует отметить, что для повышения теплопроводности полимера можно использовать серебряные наполнители в композиции с полимером [258].

Например, теплопроводность ПЭГ-стабилизированных наночастиц Ag имеет значения в диапазоне $0.3\text{--}0.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [259]. Можно сделать вывод, что увеличение среднего размера наночастиц Ag^0 , образовавшихся в матрице АГ, а также увеличение общего количества неорганической нанофазы в композитах вносят коллективный вклад в кинетику термического разложения полученных композитов. Следует также отметить, что наночастицы Ag^0 катализируют химические реакции, сопровождающие термическое разложение АГ (в частности, химическую дегидратацию и декарбоксилирование). Все это приводит к проявлению дополнительной стадии разложения наноконпозита, по сравнению с АГ. Как показывают кривые ТГ, для наноконпозитов АГ- Ag^0 (0.5 %) и АГ- Ag^0 (3.5 %) наблюдаются три стадии потери массы, а для АГ- Ag^0 (16.5 %) – четыре.

Стадия I потери массы наноконпозита связана с испарением воды. Характер этого процесса существенно не отличается от аналогичного, зафиксированного для матрицы. Незначительные различия в потере массы наноконпозитов на этой стадии, вероятно, связаны с небольшим различием в гигроскопичности образцов, так как содержание полисахаридов уменьшается с увеличением содержания металлов в образце. Ключевые процессы термической деструкции, проявляющиеся в значительной потере массы, связаны со стадиями II и III потери массы наноконпозитов. Стадия II потери массы при термической деструкции не характеризуется большой потерей массы, она перекрывается со стадией III основной потери массы образцов. Таким образом, мы рассматриваем температуру начала стадии II термического разложения наноконпозитов (T_{0II}) как один из основных параметров их термостойкости.

Из данных таблицы 3.10 видно, что присутствие наночастиц Ag в матрице АГ, а также увеличение содержания неорганической нанофазы приводит к снижению термостойкости, по сравнению с матрицей АГ. Последнее может быть связано с более интенсивной деградацией матрицы в локальных областях повышенной теплопроводности вблизи интерфазы, вызванной ростом теплопроводности наночастиц. Значение T_{0II} для АГ- Ag^0 (0.5 %) (468 К), АГ- Ag^0 (3.5 %) (456 К), АГ- Ag^0 (16.5 %) (415 К) уменьшается на 45, 57, 98 К относительно данных АГ (513 К).

О снижении термостойкости свидетельствует уменьшение значения T_{mp} . Появление наночастиц в матрице АГ приводит к снижению параметра T_{mp} с 583.0 до 572.5 (АГ- Ag^0 с 0.5 %), 569.0 (АГ- Ag^0 с 3.5 %) и 543.0 К (АГ- Ag^0 с 16.5 %) по мере увеличения содержания неорганической нанофазы. Влияние наночастиц Ag^0 (10.0 и 18.7 %) на термостабильность АГ было впервые зарегистрировано в интервале 293-773 °С при скорости нагрева 10 °С мин⁻¹ в атмосфере воздуха и описано в работе [239]. Авторы наблюдали смещение основной стадии разложения нанокompозита АГ-Аg с 473-643 К на 463-633 К с увеличением содержания неорганической нанофазы.

Следует отметить, что наблюдается снижение большинства характерных температур термического разложения нанокompозитов (T_{10} , T_{30} , T_{50}) (табл. 3.10). Немонотонная зависимость параметра T_5 от содержания неорганической нанофазы, вероятно, является следствием либо различной степени гигроскопичности образцов в зависимости от величины содержания в них неорганических наночастиц, либо незначительной разницы в начальной массе образцов. Такое поведение данного параметра не влияет на общую оценку термостойкости образцов, поскольку определенный на его основе индекс T_{HRI} монотонно уменьшается с увеличением содержания Ag^0 в нанокompозитах от нуля до 16.5 %. Следует отметить, что с увеличением содержания Ag^0 в нанокompозитах процессы термического разложения образцов начинаются раньше по времени и температуре, при этом их максимальная скорость потери массы существенно снижается (DTG_{mp}) при относительном сохранении значений времени и температуры завершения термического разложения (T_{offset}). Увеличение содержания нанофазы приводит к увеличению остаточной массы (табл. 3.10). На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что увеличение содержания неорганической нанофазы от нуля до 16.5 % в АГ- Ag^0 приводит к снижению термостабильности нанокompозита в интервале температур 300-1250 К при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ в атмосфере Ar.

Как было сказано выше, кривые ТГ и ДТГ показывают, что в исследованном диапазоне температур (300-1250 К) для образцов АГ- Ag^0 (0.5 %) и АГ- Ag^0 (3.5 %) наблюдаются три стадии потери массы, а для АГ- Ag^0 (16.5 %) – четыре (рис. 3.26; табл. 3.11). Наблюдается смещение стадии I потери массы нанокompозита в сторону более высоких температур, а стадии II и III - в сторону более низких с увеличением скорости нагрева. При этом на стадии I потери массы с увеличением скорости нагрева разложение замедляется, а на стадии II и III - ускоряется.

Стадия I потери массы, наблюдающаяся от 300 до 428-445 К (при различных скоростях нагрева), характеризуется уменьшением массы на 6.3-5.8 %, а также появлением на кривой ДСК одного эндотермического эффекта с минимумом при 351.0, 366.8, 372.0 К (что соответствует скорости нагрева 10, 20, 40 °С мин⁻¹ соответственно), вероятно, обусловленного удалением из

образца адсорбированных молекул воды (рис. 3.26 а и г). Это предположение подтверждается наличием и формой масс-спектра массового числа 18. Согласно масс-спектрам (прил. 1, рис. 1.4), на стадии I потери массы разложения АГ-Аg⁰ (0.5 %) фиксируются летучие продукты главным образом с массовыми числами 18 (-H₂O), 17 (-ОН), 19 (-Н₃O) [260].

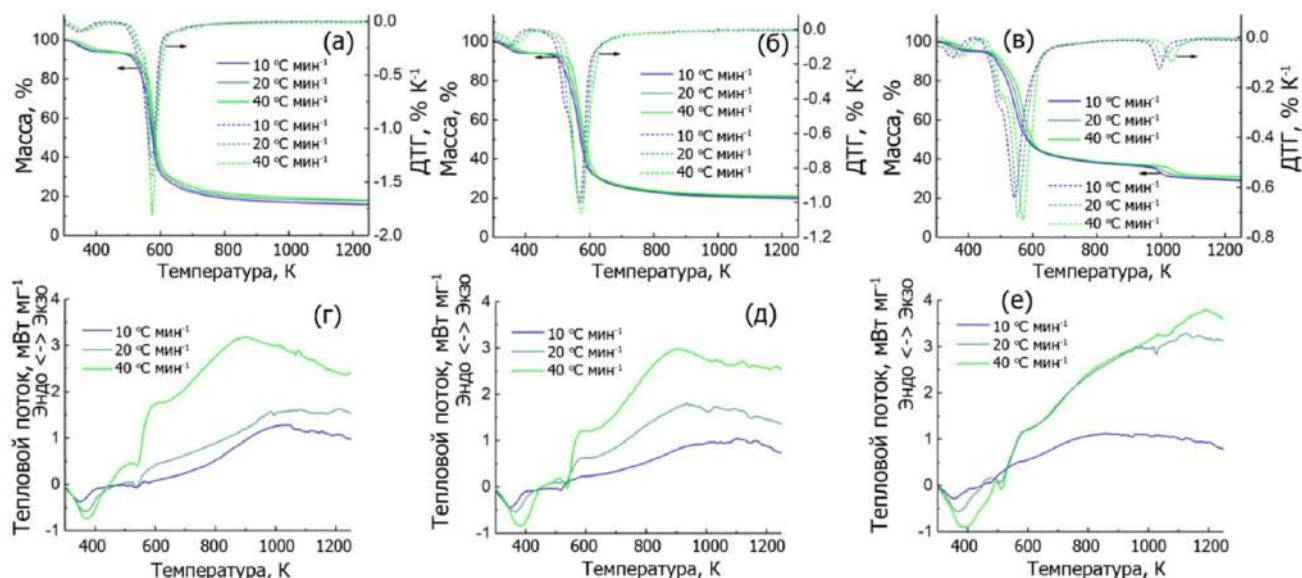


Рисунок 3.26 – ТГ и ДТГ кривые (верхний ряд) и ДСК кривые (нижний ряд), записанные при скорости нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹ в атмосфере Аг для образцов АГ-Аg⁰ (0.5 %) – а), г), АГ-Аg⁰ (3.5 %) – б), д), АГ-Аg⁰ (16.5 %) – в), е)

Таблица 3.11 – Параметры термической деструкции чистого АГ и наноконтропозитов АГ-Аg⁰ при различных скоростях нагрева

Образец	АГ			АГ-Аg ⁰ (0.5 %)			АГ-Аg ⁰ (3.5 %)			АГ-Аg ⁰ (16.5 %)		
	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40
<i>Стадия I</i>												
T _{onset} /K	313	313	313	300	300	300	300	300	300	300	300	300
T _{offset} /K	503	503	503	428	435	445	421	437	451	418	431	446
T _{peak} /K	349	354	368	345	358	370	345	359	373	350	368	381
ML/%	6.2	5.9	5.2	6.3	6.3	5.8	5.9	5.9	5.9	4.9	4.9	4.9
<i>Стадия II</i>												
T _{onset} /K	-	-	-	468	475	485	421	437	451	418	431	446
T _{offset} /K	-	-	-	543	544	551	532	540	543	500	510	520
T _{peak} /K	-	-	-	532	535	540	527	535	539	495	503	509
ML/%	-	-	-	12.2	8.3	7.7	13.4	12.1	6.1	8.5	8.7	8.7
<i>Стадия III</i>												
T _{onset} /K	513	513	513	543	544	551	532	540	543	500	510	520
T _{offset} /K	663	663	663	700	713	728	680	710	733	676	688	711
T _{peak} /K	583	585	593	572.5	573	575	569	573	574	543	555	570
ML/%	71.8	72.2	72.7	59.0	62.1	62.2	54.3	56.3	62.6	45.4	45.7	45.7
<i>Стадия IV</i>												
T _{onset} /K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	908	928	966
T _{offset} /K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1075	1098	1131
T _{peak} /K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	995.6	1007.4	1033.7
ML/%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.3	6.0	5.4

Примечание: T_{onset} – температура начала стадии потери массы, T_{offset} – температура завершения стадии потери массы, T_{peak} – температура максимальной скорости разложения образца, ML – потеря массы образца за стадии потери массы деструкции.

Стадия II потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Аg⁰ (0.5 %) наблюдается при температурах от 468-485 до 543-551 К и приводит к уменьшению массы анализируемого образца на 12.2-7.7 %. Следует отметить, что стадия II потери массы нанокompозита представлена слабо выраженным плечом на кривой ДТГ и соответствует эндотермическому эффекту с минимумом при 532, 535, 540 К (что соответствует скорости нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹). На масс-спектре получены летучие продукты главным образом с массовыми числами 18 (-H₂O), 17 (-ОН), 43 (-C₂H₃O), 44 (-C₂H₄O) и 1(-Н), 18 (H₂O), 17 (-ОН), 12 (-С), 16 (-О) в меньшей степени.

Основная потеря массы нанокompозита (59.0-62.2 %) обнаружена на стадии III при его термической деструкции при температурах от 543-551 до 700-728 К. На этой стадии наблюдается экзотермический эффект при 563.6, 578.1, 588.7 К (что соответствует скорости нагрева 10, 20, 40 °С мин⁻¹). Стадия III, вероятно, обусловлена рядом процессов, наблюдаемых при разложении АГ (рис. 3.26 г). Так, потеря массы сопровождается максимумами на масс-спектрах, соответствующих главным образом массовым числам 18 (-H₂O), 43 (-C₂H₃O), 44 (-C₂H₄O), 17 (-ОН), 28 (-CO), и в меньшей степени 19(H₃O), 1(-Н), 16 (-О), 29 (-C₂H₅ или -СНО), 42(-C₂H₂O), 41 (-C₃H₅), 12 (-С), 15 (-СН₃), 30 (-СН₂O), 26 (-C₂H₂). Следует отметить, что некоторые из происходящих процессов могут быть связаны не только с присутствием наночастиц Ag, но и, возможно, с их плавлением. Согласно литературным данным, температура плавления наночастиц Ag зависит от их размера [261], в частности, она равна 723 К для наночастиц размером 4.0 нм. Меньший размер наночастиц серебра в нанокompозите АГ-Аg⁰ (0.5 %), также как и наличие матрицы, очевидно, могут приводить к снижению значения температуры плавления наночастиц, что наблюдается, например, в области 650 К. Дальнейший нагрев АГ-Аg⁰ (0.5 %), наблюдаемый после завершения стадии IV потери массы, происходит в интервале 700-728 и 1250 К и приводит к медленной и постепенной потере массы образца на 6.4-5.1 %.

Увеличение содержания Ag в композите до 3.5 % сужает температурный интервал на стадии I потерим массы до интервала от 300 до 421-451 К, по сравнению с чистым АГ (табл. 3.11). Эта стадия характеризуется потерей массы образца 5.9 % и сопровождается эндотермическим эффектом на кривой ДСК (рис. 3.26 б и д) с минимумом при 351, 367.7, 383.4 К (что соответствует скорости нагрева 10, 20, 40 °С мин⁻¹) за счет удаления адсорбированной на образце воды, о чем свидетельствует наличие и форма масс-спектров с массовыми числами 18 (-H₂O), и в меньшей степени 19 (-H₃O), 16 (-О) и 17 (-ОН) (прил. 1, рис. 1.5).

Стадия II потери массы при разложении композита наблюдается в интервале от 421-451 до 532-543 К и характеризуется уменьшением массы анализируемого образца на 13.4-6.1 %. Стадия соответствует эндотермическому эффекту с минимумом 515.9, 534.0, 539.5 К для

различных скоростей нагрева (рис. 3.26 д). Масс-спектры показывают наличие летучих продуктов с массовыми числами 18 ($\text{-H}_2\text{O}$), 17 (-OH), 43 ($\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$) и 1 (-H), 18 (H_2O), 17 (-OH), 12 (-C), 16 (-O) в меньшей степени.

Стадия III потери массы при термической деструкции нанокompозита обнаружена в интервале от 532-543 до 680-733 К. Потеря массы здесь максимальна для всех стадий и составляет 54.3-62.6 %. Кривая ДСК в анализируемом диапазоне температур демонстрирует экзотермический эффект с максимумом при 561.0, 573.1, 578.0 К (рис. 3.26 д). Потеря массы на этой стадии сопровождается пиками на масс-спектрах с массовыми 18 ($\text{-H}_2\text{O}$), 43 ($\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$), 17 (-OH), 28 (-CO), и в меньшей степени 19 (H_3O), 1 (-H), 16 (-O), 29 ($\text{-C}_2\text{H}_5$ или -CHO), 42 ($\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}$), 41 ($\text{-C}_3\text{H}_5$), 12 (-C), 15 (-CH_3), 30 ($\text{-CH}_2\text{O}$), 26 ($\text{-C}_2\text{H}_2$). Часть процессов может быть связана не только с наличием, но и с плавлением наночастиц Ag. Следует, однако, отметить, что присутствие Ag, вероятно, снижает известную температуру плавления наночастиц серебра размером 4 нм [261]. Последующее повышение температуры нагрева с 680-733 до 1250 К характеризуется медленным уменьшением массы анализируемого образца (6.6-5.1 %).

Увеличение количества нанofазы Ag^0 в композите до 16.5 % сужает температурный интервал на стадии I потери массы до интервала от 300 до 418-446 К, по сравнению с чистым Ag (рис. 3.26 в; табл. 3.11). Эта стадия характеризуется потерей массы образца на 4.9 % и сопровождается эндотермическим эффектом на кривой ДСК с минимумом при 356.0, 370.0, 386.6 К (что соответствует скорости нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}$ мин^{-1}) за счет удаления адсорбированной на образце воды (рис. 3.26 в и е), о чем свидетельствует наличие и форма масс-спектров с массовыми числами 19 ($\text{-H}_3\text{O}$), 18 ($\text{-H}_2\text{O}$), 16 (-O) и 17 (-OH) (прил. 1, рис. 1.6). Стадия II потери массы при деструкции наблюдается в интервале от 418-446 до 500-520 К и приводит к уменьшению массы анализируемого образца на 8.5-8.7 % с соответствующим эндотермическим эффектом с минимумом при 479.1, 506.4, 512.3 К для различных скоростей нагрева (рис. 3.28 в и е). На масс-спектрах получены летучие продукты с массовыми числами 1 (-H), 18 (H_2O), 17 (-OH), 12 (-C), 16 (-O). Стадия III потери массы при термической деструкции нанокompозита обнаружена в интервале от 500-520 до 676-711 К. Потеря массы здесь максимальна для всех стадий и составляет 45.4-45.7 %. Кривая ДСК в анализируемом диапазоне температур демонстрирует экзотермический эффект с максимумами при 546.9, 566.8, 576.0 К (рис. 3.26 е). Потеря массы на этой стадии сопровождается пиками на кривых ионного тока с массовыми числами 18 ($\text{-H}_2\text{O}$), 43 ($\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$), 17 (-OH), 28 (-CO), и в меньшей степени 19 (H_3O), 1 (-H), 16 (-O), 29 ($\text{-C}_2\text{H}_5$ или -CHO), 42 ($\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}$), 41 ($\text{-C}_3\text{H}_5$), 12 (-C), 15 (-CH_3), 30 ($\text{-CH}_2\text{O}$), 26 ($\text{-C}_2\text{H}_2$).

Стадию IV потери массы при разложении Ag-Ag⁰ (16.5 %) можно наблюдать в интервале температур от 908-966 до 1075-1131 К. Стадия характеризуется минимумом на кривой ДТГ при

995.6-1033.7 К и выделением летучих продуктов с массовыми числами 28 (-CO), 27 (-C₂H₃), 43 (-CH₃CO), 44 (-C₂H₄O), 12 (-C) [260]. Стадия IV потери массы образца АГ-Аg (16.5 %) связана с дальнейшим разложением органической фазы нанокompозита за счет процессов термодеструкции АГ и продуктов его пиролиза [262]. Эти процессы могут быть вызваны действием (более эффективный нагрев образца) наночастиц Аg достаточно большого размера (от 29 нм) в АГ-Аg⁰ (16.5 %), а также их плавлением. Известно, что для наночастиц Аg размером 20 нм наблюдается температура плавления при 873 К [261], тогда как деструкция на стадии IV потери массы Аg⁰-АГ начинается при 908 К. Данной стадии потери массы соответствует эндотермический эффект при 1008, 1027, 1060 К (10, 20, 40 °С·мин⁻¹), более заметный при скоростях нагрева 20 и 40 °С·мин⁻¹. Последующее повышение температуры нагрева в интервале от 1131 до 1250 К характеризуется медленным уменьшением массы анализируемого образца (1.7-0.4 %).

3.3.6 Кинетические параметры термической деструкции нанокompозитов АГ-Аg⁰

Одним из критических кинетических параметров является эффективная энергия активации. Этот параметр обозначает энергию активации, оцененную из экспериментальных кинетических данных, и дает информацию об усредненном или эффективном энергетическом барьере, который соответствует реальной температурной зависимости экспериментально измеренной скорости процесса [22]. Изоконверсионные графики для стадий разложения нанокompозитов АГ-Аg⁰ представлены на рисунках 3.27, 3.28, 3.29. Рассчитанные эффективные энергии активации и коэффициенты детерминации сведены в таблицы 3.12, 3.13, 3.14.

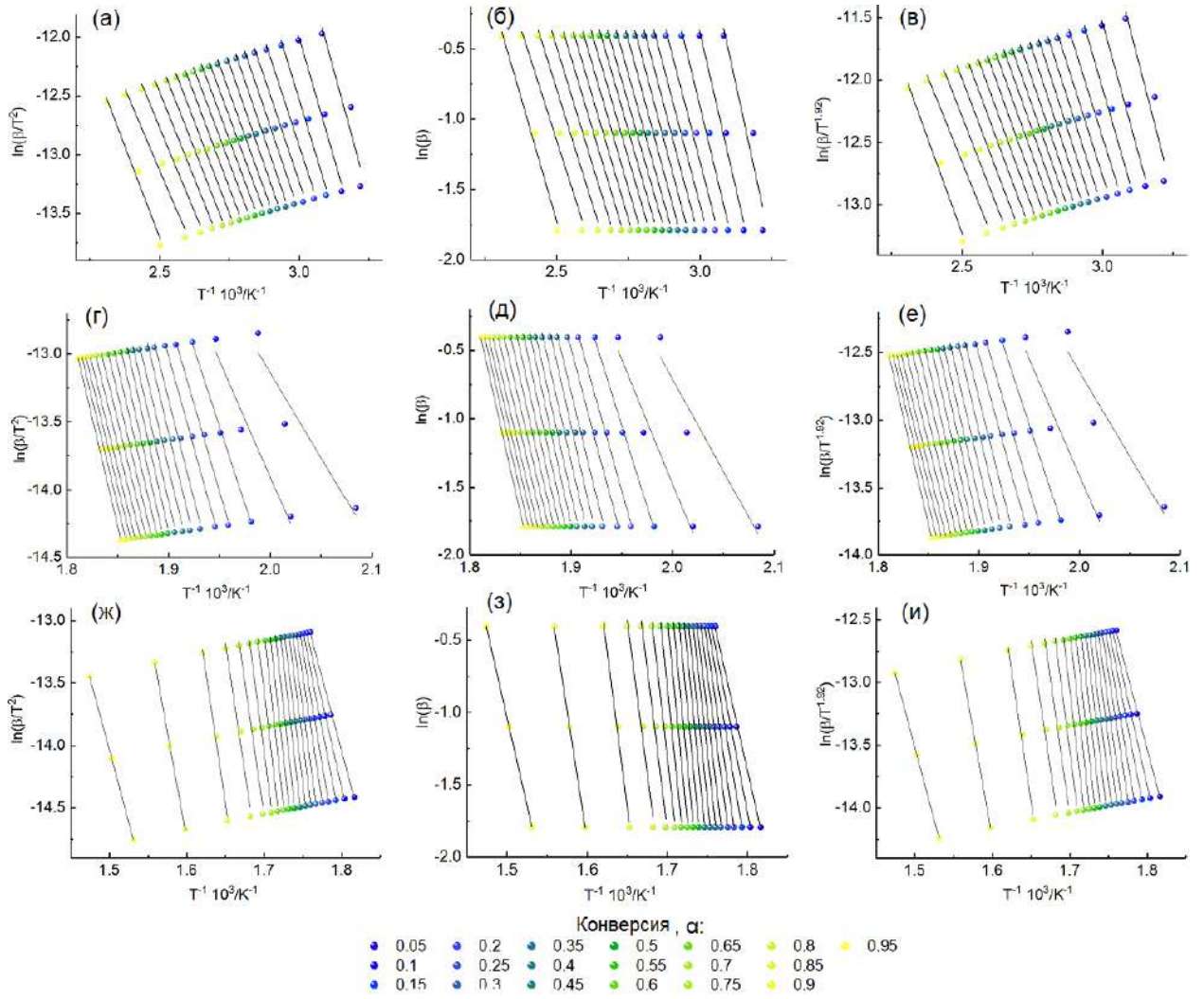


Рисунок 3.27 – Изоконверсионные кривые для стадий I (верхний ряд), II (средний ряд) и III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Аg⁰ (0.5 %) на основе методов KAS – а), г), ж), OFW – б), д), з) и STK – в), е), и)

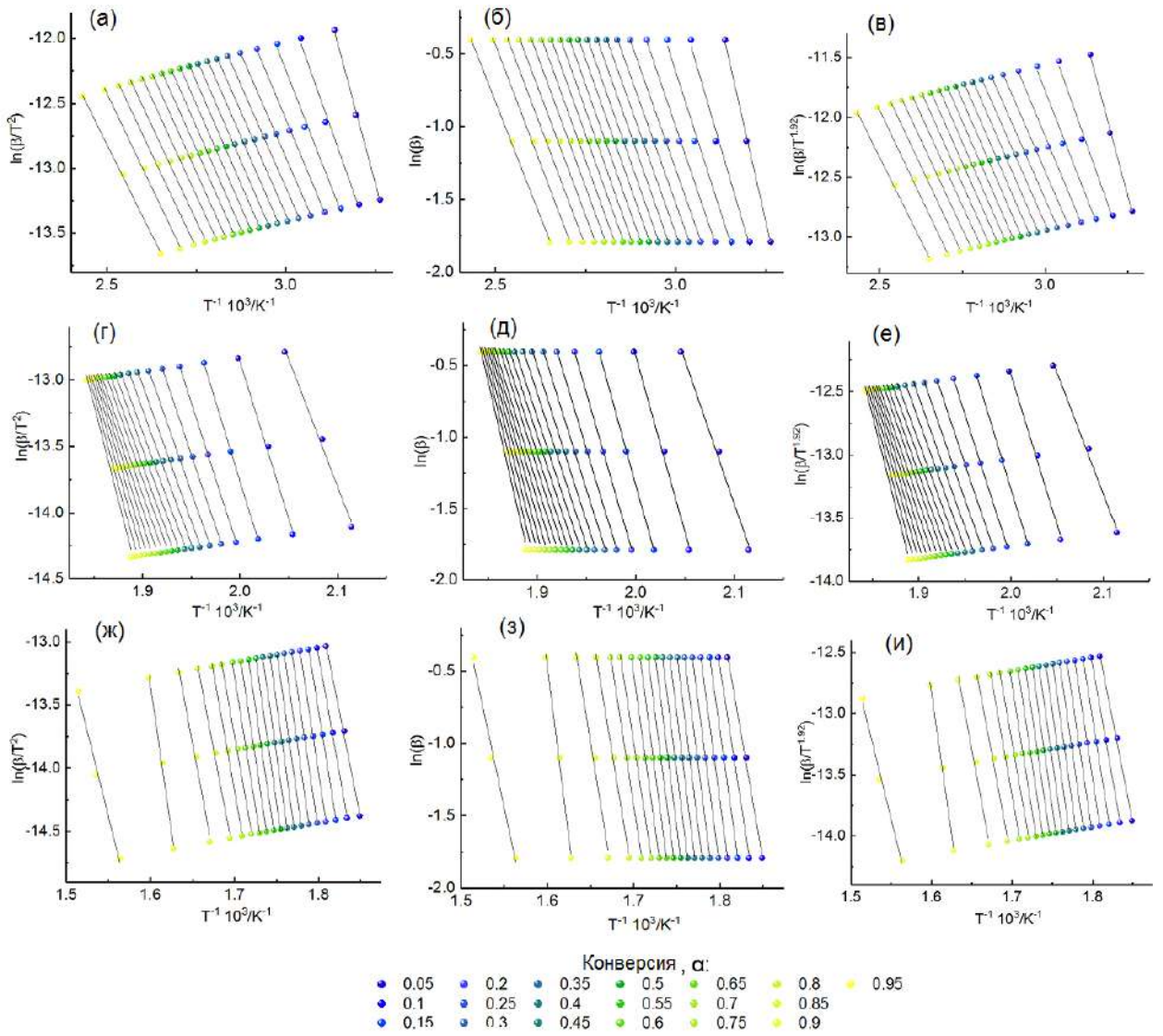


Рисунок 3.28 – Изоконверсионные кривые для стадий I (верхний ряд), II (средний ряд) и III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Аg⁰ (3.5 %) на основе методов KAS – а), г), ж), OFW – б), д), з) и STK – в), е), и)

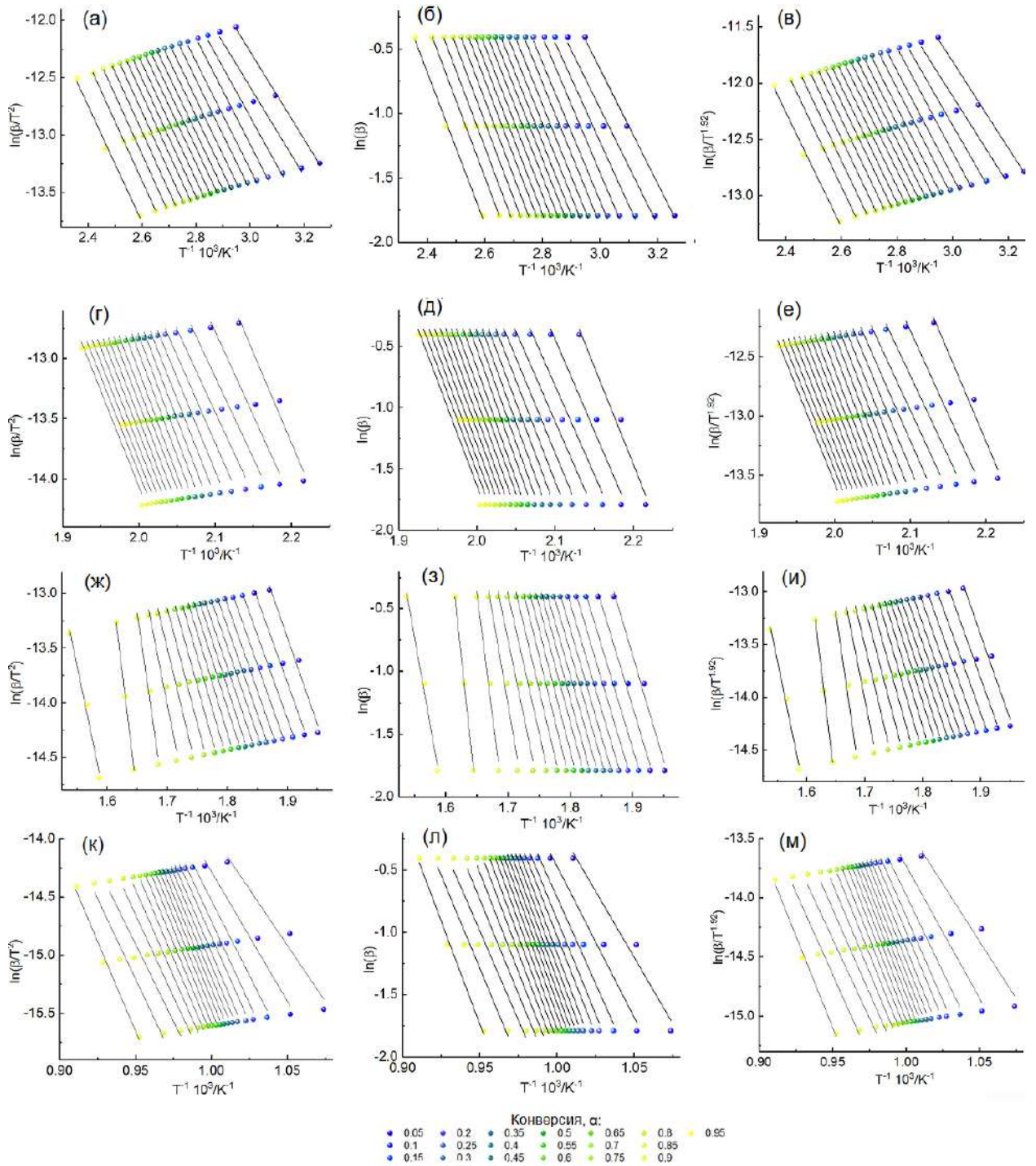


Рисунок 3.29 – Изоконверсионные кривые для стадий I, II, III, IV (ряды сверху вниз) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Аg⁰ (16.5 %) на основе методов KAS – а), г), ж), к); OFW – б), д), з), л) и STK – в), е), и), м)

Таблица 3.12 – Кинетические параметры (E_a , $g(a)$ и A) термической деструкции нанокмозитов АГ-Аg⁰ (0.5 %)

α	Стадия II												Стадия III											
	10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹		10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹		10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹							
	R^2	E_a	M	A	M	A	M	A	M	A	M	A	R^2	E_a	M	A	M	A						
0.05	73.74	0.9185	F3	2.77E+09	F3	2.77E+09	F3	2.77E+09	F3	2.77E+09	F3	2.77E+09	0.9344	D4	1.15E+06	F1	2.08E+08	F1	1.56E+15	F3	1.56E+15	R4	3.21E+16	
0.10	69.83	0.9853	F3	6.49E+08	F3	6.49E+08	F2	6.15E+08	F2	6.15E+08	R2	8.88E+11	R2	8.88E+11	R2	8.88E+11	R2	8.88E+11	F3	3.74E+18	F3	3.74E+18	R4	3.94E+19
0.15	67.14	0.9862	F2	1.97E+08	F2	1.97E+08	F4	1.97E+08	F4	1.97E+08	R3	2.53E+16	R3	2.53E+16	R3	2.53E+16	R3	2.53E+16	F3	8.81E+21	F3	8.81E+21	R4	6.35E+22
0.20	62.64	0.9805	F2	4.05E+07	F2	4.05E+07	F2	4.05E+07	F2	4.05E+07	R2	5.55E+18	R2	5.55E+18	R2	5.55E+18	R2	5.55E+18	F3	4.44E+25	F3	4.44E+25	R4	2.47E+26
0.25	61.46	0.9801	F2	2.57E+07	F2	2.57E+07	F2	2.57E+07	F2	2.57E+07	D4	5.95E+18	D4	5.95E+18	D4	5.95E+18	D4	5.95E+18	F3	1.53E+28	F3	1.53E+28	R4	6.98E+28
0.30	61.30	0.9829	F2	2.36E+07	F1	1.96E+07	F1	1.96E+07	F1	1.96E+07	D2	2.36E+07	D2	2.36E+07	D2	2.36E+07	D2	2.36E+07	F3	4.75E+31	F3	4.75E+31	R4	1.86E+32
0.35	60.90	0.9873	F2	2.00E+07	F1	1.60E+07	F1	1.60E+07	F1	1.60E+07	D2	2.00E+07	D2	2.00E+07	D2	2.00E+07	D2	2.00E+07	F3	1.57E+34	F3	1.57E+34	R4	5.45E+34
0.40	60.11	0.9904	F2	1.52E+07	F2	1.52E+07	F2	1.52E+07	F2	1.52E+07	D2	1.46E+23	D2	1.46E+23	D2	1.46E+23	D2	1.46E+23	F3	8.46E+35	F3	8.46E+35	R4	2.64E+36
0.45	57.98	0.9878	F3	1.00E+07	F2	7.13E+06	D4	2.50E+05	D4	2.50E+05	D2	7.19E+23	D2	7.19E+23	D2	7.19E+23	D2	7.19E+23	F3	2.19E+38	R4	6.29E+38	R4	6.29E+38
0.50	56.56	0.9858	F2	4.43E+06	F2	4.43E+06	F2	4.43E+06	F2	4.43E+06	D2	4.43E+06	D2	4.43E+06	D2	4.43E+06	D2	4.43E+06	F3	9.84E+39	R4	2.62E+40	R4	2.62E+40
0.55	56.40	0.9843	F2	4.19E+06	F2	4.19E+06	F2	4.19E+06	F2	4.19E+06	D2	2.03E+24	D2	2.03E+24	D2	2.03E+24	D2	2.03E+24	F1	2.94E+39	F3	7.25E+39	R4	1.82E+40
0.60	55.61	0.9852	F2	3.29E+06	F3	5.76E+06	F2	3.29E+06	F2	3.29E+06	D2	5.33E+23	D2	5.33E+23	D2	5.33E+23	D2	5.33E+23	F2	2.80E+39	F3	4.90E+39	R4	1.17E+40
0.65	55.85	0.9897	F2	3.53E+06	F3	6.81E+06	F2	3.53E+06	F2	3.53E+06	D2	2.82E+23	D2	2.82E+23	D2	2.82E+23	D2	2.82E+23	F2	8.34E+36	F3	1.61E+37	R4	3.67E+37
0.70	55.06	0.9933	F2	2.90E+06	F2	2.90E+06	F2	2.90E+06	F2	2.90E+06	D2	2.90E+06	D2	2.90E+06	D2	2.90E+06	D2	2.90E+06	F3	6.43E+33	F3	6.43E+33	R4	1.41E+34
0.75	54.11	0.9934	F2	2.08E+06	F2	2.08E+06	F2	2.08E+06	F2	2.08E+06	D2	3.00E+22	D2	3.00E+22	D2	3.00E+22	D2	3.00E+22	R4	7.89E+30	R4	7.89E+30	R4	7.89E+30
0.80	53.00	0.9905	F2	1.55E+06	F2	1.55E+06	F2	1.55E+06	F2	1.55E+06	D2	2.49E+22	D2	2.49E+22	D2	2.49E+22	D2	2.49E+22	R4	1.51E+29	R4	1.51E+29	R4	1.51E+29
0.85	51.82	0.9860	F2	1.12E+06	F2	1.12E+06	F2	1.12E+06	F2	1.12E+06	D2	2.94E+22	D2	2.94E+22	D2	2.94E+22	D2	2.94E+22	R4	2.35E+29	R4	2.35E+29	R4	2.35E+29
0.90	50.40	0.9789	F2	8.20E+05	F2	8.20E+05	F2	8.20E+05	F2	8.20E+05	D2	9.75E+22	D2	9.75E+22	D2	9.75E+22	D2	9.75E+22	R4	5.72E+23	R4	5.72E+23	R4	5.72E+23
0.95	55.77	0.9884	F2	4.84E+06	F2	4.84E+06	F1	7.64E+05	D2	2.61E+15	D2	3.43E+23	D2	3.43E+23	D2	3.43E+23	D2	3.43E+23	R4	1.02E+16	R4	1.02E+16	R4	1.02E+16

Примечание: α – степень конверсии; E_a – энергия активации, определенная по методу OFW (кДж·моль⁻¹), M – кинетическая модель, A – предэкспоненциальный фактор (с⁻¹). Относительная ошибка не превышает 9 %.

Таблица 3.13 – Кинетические параметры (E_a , $g(a)$ и A) термической деструкции нанокмозитов АГ-Аg⁰ (3.5 %)

α	Стадия II												Стадия III											
	10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹		10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹		10 °С/мин ⁻¹		20 °С/мин ⁻¹		40 °С/мин ⁻¹							
	R^2	E_a	M	A	M	A	M	A	R^2	E_a	M	A	M	A	M	A	R^2	E_a	M	A	M	A		
0.05	86.10	0.9984	F3	5.04E+11	F3	5.04E+11	F3	5.04E+11	D4	1.36E+12	D4	1.36E+12	D4	1.36E+12	D4	1.36E+12	D4	1.36E+12	F3	2.70E+23	F3	2.70E+23	F3	2.70E+23
0.10	66.67	0.9920	F3	2.74E+08	F2	2.59E+08	F2	2.59E+08	D4	1.68E+16	D4	1.68E+16	D4	1.68E+16	D4	1.68E+16	D4	1.68E+16	F3	5.54E+26	F3	5.54E+26	F3	5.54E+26
0.15	61.14	0.9928	F2	3.20E+07	F2	3.20E+07	F1	2.95E+07	D4	3.10E+16	D4	3.10E+16	D4	3.10E+16	D4	3.10E+16	D4	3.10E+16	F3	7.59E+29	F3	7.59E+29	F3	7.58E+29
0.20	57.66	0.9993	F2	8.88E+06	F2	8.88E+06	F1	7.93E+06	D4	3.82E+15	D4	3.82E+15	D4	3.82E+15	D4	3.82E+15	D4	3.82E+15	F3	4.31E+31	F3	4.31E+31	F3	4.30E+31
0.25	55.29	0.9998	F2	4.32E+06	F2	4.32E+06	F1	3.73E+06	D4	6.42E+14	D4	6.42E+14	D4	6.42E+14	D4	6.42E+14	D4	6.42E+14	F3	2.14E+32	F3	2.14E+32	F3	2.13E+32
0.30	55.29	0.9991	F2	3.54E+06	F2	3.54E+06	F1	2.95E+06	D4	1.53E+14	D4	1.53E+14	D4	1.53E+14	D4	1.53E+14	D4	1.53E+14	F2	6.77E+32	F2	6.77E+32	F3	9.87E+32
0.35	55.29	0.9987	F2	3.75E+06	F2	3.75E+06	F2	3.75E+06	D4	7.43E+13	D4	7.43E+13	D1	5.58E+14	D1	5.58E+14	D1	5.58E+14	F2	7.51E+33	F2	7.51E+33	F3	1.19E+34
0.40	55.29	0.9983	F1	3.63E+06	F1	3.63E+06	F2	4.74E+06	D4	4.63E+13	D1	3.37E+14	D1	3.37E+14	D1	3.37E+14	D1	3.37E+14	F2	5.25E+33	F2	5.25E+33	F3	9.14E+33
0.45	55.29	0.9990	F2	4.86E+06	F1	3.55E+06	F2	4.86E+06	D4	2.68E+13	R3	1.68E+14	D1	1.88E+14	D1	1.88E+14	D1	1.88E+14	F2	1.45E+33	F2	1.45E+33	F3	2.78E+33
0.50	55.29	0.9986	F2	4.82E+06	F1	3.34E+06	F2	4.82E+06	D4	4.82E+06	F3	9.90E+14	D4	4.57E+13	D4	4.57E+13	D4	4.57E+13	F2	9.99E+32	F2	9.99E+32	F3	2.16E+33
0.55	55.29	0.9988	F2	4.82E+06	F1	3.15E+06	F2	4.82E+06	D4	8.54E+13	D4	8.54E+13	D4	8.54E+13	D4	8.54E+13	D4	8.54E+13	F2	6.86E+31	F2	6.86E+31	F3	1.69E+32
0.60	54.50	0.9984	F1	3.06E+06	F1	3.06E+06	F2	5.01E+06	D4	2.16E+14	D4	2.16E+14	D4	2.16E+14	D4	2.16E+14	D4	2.16E+14	F2	1.21E+31	F2	1.21E+31	F3	3.47E+31
0.65	54.50	0.9985	F1	2.24E+06	F1	1.88E+06	F1	2.24E+06	F2	3.96E+06	D4	4.24E+14	D4	4.24E+14	D4	4.24E+14	D4	4.24E+14	F2	1.47E+29	F2	1.47E+29	R4	1.146E+30
0.70	54.50	0.9980	F1	1.88E+06	F1	1.33E+06	F1	1.88E+06	F2	3.65E+06	D4	3.13E+15	D4	3.13E+15	D4	3.13E+15	D4	3.13E+15	F2	1.08E+26	F2	1.08E+26	F3	4.519E+26
0.75	52.92	0.9973	F1	1.33E+06	F1	1.33E+06	F2	2.87E+06	D4	2.02E+17	D4	4.16E+16	D4	4.16E+16	D4	4.16E+16	D4	4.16E+16	F3	3.65E+26	F3	3.65E+26	F3	3.65E+26
0.80	52.13	0.9980	F1	9.48E+05	F1	9.48E+05	F1	9.48E+05	F1	9.48E+05	D4	5.52E+17	D4	5.52E+17	D4	5.52E+17	D4	5.52E+17	F3	5.24E+24	F3	5.24E+24	F3	5.24E+24
0.85	52.13	0.9985	F1	7.80E+05	F1	7.80E+05	F1	7.80E+05	F1	7.80E+05	D2	1.32E+19	D4	3.52E+18	D4	3.52E+18	D4	3.52E+18	R4	2.68E+25	R4	2.68E+25	R4	2.67E+25
0.90	52.13	0.9989	F1	6.54E+05	F1	6.54E+05	F1	6.54E+05	F1	6.54E+05	D2	2.11E+20	D4	5.80E+19	D4	5.80E+19	D4	5.80E+19	R4	2.63E+32	R4	2.63E+32	R4	2.629E+32
0.95	49.76	0.9992	F1	3.48E+05	F1	3.48E+05	F1	3.48E+05	F1	3.48E+05	D2	2.78E+21	D4	8.01E+20	D4	8.01E+20	D4	8.01E+20	R4	5.61E+18	R4	5.61E+18	R4	5.607E+18

Примечание: α – степень конверсии; E_a – энергия активации, определенная по методу OFW (кДж·моль⁻¹), M – кинетическая модель, A – предэкспоненциальный фактор (с⁻¹). Относительная ошибка не превышает 7 %.

Таблица 3.14 – Кинетические параметры (E_a , $g(a)$ и A) термической деструкции нанокмпозитов АГ-Аg⁰ (16.5 %).

Стадия I										Стадия II									
α	E_a	10 °С·мин ⁻¹		20 °С·мин ⁻¹		40 °С·мин ⁻¹		R^2	E_a	10 °С·мин ⁻¹		20 °С·мин ⁻¹		40 °С·мин ⁻¹					
		М	А	М	А	М	А			М	А	М	А	М	А				
0.05	35.55	F3	8.81E+02	F3	8.81E+02	F3	8.81E+02	0.9780	125.99	F3	2.97E+11	F3	2.97E+11	F2	2.89E+11				
0.10	35.55	F2	1.62E+03	F3	1.71E+03	F3	1.71E+03	0.9707	117.70	F1	4.04E+10	F1	4.04E+10	F1	4.04E+10				
0.15	38.71	F1	5.81E+03	F2	6.31E+03	F3	6.86E+03	0.9663	114.34	F1	1.74E+10	F1	1.74E+10	R3	5.66E+09				
0.20	41.87	F1	1.71E+04	F1	1.71E+04	F2	1.91E+04	0.9656	116.12	D2	2.56E+09	D2	2.56E+09	F1	2.66E+10				
0.25	42.66	F1	2.18E+04	F1	2.18E+04	F2	2.53E+04	0.9700	122.44	D2	1.70E+10	D2	1.70E+10	F1	1.43E+11				
0.30	43.45	F1	3.38E+04	F1	3.38E+04	F1	3.38E+04	0.9719	130.34	D2	1.37E+11	R2	4.44E+11	F2	1.16E+12				
0.35	44.24	F1	4.66E+04	F1	3.97E+04	F1	3.97E+04	0.9732	135.08	D2	5.73E+11	R3	1.10E+12	F2	4.41E+12				
0.40	44.24	F1	4.66E+04	F1	4.66E+04	F1	4.66E+04	0.9746	140.61	D2	2.44E+12	F1	1.33E+13	F3	2.32E+13				
0.45	45.03	F2	7.18E+04	F2	7.18E+04	F1	5.25E+04	0.9740	142.98	F1	2.58E+13	F2	3.54E+13	F3	4.98E+13				
0.50	45.03	F2	8.35E+04	F2	8.35E+04	F1	5.79E+04	0.9719	143.77	F1	3.23E+13	D2	7.15E+12	F3	6.97E+13				
0.55	45.34	F2	1.01E+05	F1	6.62E+04	F1	6.62E+04	0.9732	144.40	D2	8.84E+12	D2	8.84E+12	F3	9.13E+13				
0.60	45.82	F2	1.23E+05	F1	7.52E+04	F2	1.23E+05	0.9705	139.82	D2	2.90E+12	D2	2.90E+12	R3	3.27E+12				
0.65	46.61	F2	1.61E+05	F1	9.09E+04	F2	1.61E+05	0.9712	141.40	D2	4.87E+12	D2	4.87E+12	R2	7.04E+12				
0.70	46.61	F1	9.72E+04	F1	9.72E+04	F2	1.88E+05	0.9698	140.61	D2	4.40E+12	D2	4.40E+12	R3	4.29E+12				
0.75	46.10	F1	1.03E+05	F2	2.23E+05	F2	2.23E+05	0.9698	139.82	D2	3.36E+12	D2	3.36E+12	R3	3.08E+12				
0.80	47.80	F1	1.07E+05	F2	2.67E+05	F2	2.67E+05	0.9698	138.24	D2	2.64E+12	D2	2.64E+12	R3	2.30E+12				
0.85	47.60	F2	1.08E+05	F2	3.22E+05	F2	3.22E+05	0.9678	136.66	D2	1.96E+12	D2	1.96E+12	R2	2.12E+12				
0.90	47.08	F1	1.01E+05	F2	3.95E+05	F2	3.95E+05	0.9672	135.08	D2	1.31E+12	D2	1.31E+12	D2	1.31E+12				
0.95	46.61	F1	7.50E+04	F2	4.76E+05	F1	7.50E+04	0.9673	133.97	D2	1.08E+12	D2	1.08E+12	D2	1.08E+12				
Стадия III										Стадия IV									
α	E_a	10 °С·мин ⁻¹		20 °С·мин ⁻¹		40 °С·мин ⁻¹		R^2	E_a	10 °С·мин ⁻¹		20 °С·мин ⁻¹		40 °С·мин ⁻¹					
		М	А	М	А	М	А			М	А	М	А	М	А				
0.05	133.18	F3	2.37E+10	F3	2.37E+10	F3	2.37E+10	0.9720	167.46	P3	5.50E+06	F1	7.66E+05	F1	7.66E+05				
0.10	130.02	F3	1.65E+10	F3	1.65E+10	F3	1.65E+10	0.9809	191.95	D4	2.26E+05	P3	9.00E+07	R2	9.95E+06				
0.15	130.02	F3	1.93E+10	F2	1.77E+10	F2	1.77E+10	0.9858	219.60	D4	1.16E+07	R3	5.99E+09	F1	7.03E+08				
0.20	131.92	F3	3.23E+10	F2	2.87E+10	F2	2.88E+10	0.9839	240.14	D4	2.27E+08	F2	1.16E+10	F2	1.16E+10				
0.25	132.71	F3	4.48E+10	F2	3.84E+10	F2	3.84E+10	0.9870	249.62	D4	9.51E+08	F2	4.04E+10	F2	4.04E+10				
0.30	135.08	F3	8.13E+10	F3	8.13E+10	F2	6.69E+10	0.9839	261.46	P3	3.14E+11	F2	2.01E+11	F2	2.01E+11				
0.35	135.87	F3	1.10E+11	F3	1.10E+11	F2	8.70E+10	0.9872	266.20	F1	3.62E+11	F3	5.74E+11	F2	4.52E+11				
0.40	138.24	F2	1.39E+11	F3	1.85E+11	F2	1.39E+11	0.9905	268.57	F1	4.70E+11	F3	8.17E+11	F2	6.13E+11				
0.45	144.56	F3	7.77E+11	F3	7.77E+11	F3	7.77E+11	0.9919	269.36	F1	5.48E+11	R4	3.03E+12	F2	7.50E+11				
0.50	146.14	R4	3.56E+12	F3	1.34E+12	F3	1.34E+12	0.9954	270.15	F1	7.00E+11	R4	4.04E+12	F2	1.01E+12				
0.55	153.25	R4	1.63E+13	R4	1.63E+13	F3	6.52E+12	0.9984	270.94	F3	1.79E+12	R4	4.50E+12	F3	1.79E+12				
0.60	159.80	R4	6.59E+13	R4	6.59E+13	R4	6.59E+13	1.0000	271.73	F2	1.36E+12	R4	5.68E+12	R4	5.68E+12				
0.65	165.49	R4	2.26E+14	R4	2.26E+14	R4	2.26E+14	0.9989	266.20	F2	8.14E+11	R4	3.58E+12	R4	3.58E+12				
0.70	175.36	R4	1.72E+15	R4	1.72E+15	R4	1.72E+15	0.9942	260.67	F3	9.67E+11	R4	2.13E+12	R4	2.13E+12				
0.75	190.37	R4	4.32E+16	R4	4.32E+16	F3	2.02E+16	0.9841	251.20	F3	3.86E+11	R4	8.23E+11	R4	8.23E+11				
0.80	229.08	R4	1.31E+20	R4	1.31E+20	F3	6.31E+19	0.9726	239.35	R4	2.73E+11	R4	2.73E+11	R4	2.73E+11				
0.85	309.65	R4	1.80E+27	R4	1.88E+27	F3	9.17E+26	0.9680	226.71	R4	8.46E+10	F3	4.13E+10	R4	8.46E+10				
0.90	368.10	R4	1.43E+32	R4	1.43E+32	R4	1.43E+32	0.9786	235.00	R4	4.04E+11	F2	3.63E+10	R4	4.04E+11				
0.95	221.18	F2	4.23E+17	F2	4.23E+17	R4	8.90E+18	0.9942	260.67	F3	9.41E+12	F2	8.96E+11	F2	8.96E+11				

Примечание: α – степень конверсии; E_a – энергия активации, определенная по методу OFW (кДж·моль⁻¹), M – кинетическая модель, A – предэкспоненциальный фактор (с⁻¹). Относительная ошибка не превышает 12 %.

Для удобства средние значения энергии активации и коэффициентов детерминации, определенные методами KAS, OFW, STK для стадий термической деструкции нанокompозитов АГ-Аg⁰ приведены отдельно в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Средняя эффективная энергия активации и коэффициенты детерминации, полученные с использованием методов OFW, KAS, STK для стадий потери массы при термическом разложении чистого АГ, нанокompозитов АГ-Аg⁰

Образец	Метод	Стадия I		Стадия II		Стадия III		Стадия IV	
		$E_a/$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a/$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a/$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a/$ кДж· моль ⁻¹	R ²
АГ	OFW	76.5	0.9884	-	-	364.2	0.9912	-	-
	KAS	74.4	0.9863	-	-	373.3	0.9907	-	-
	STK	74.5	0.9863	-	-	377.0	0.9908	-	-
АГ-Аg ⁰ (0.5 %)	OFW	58.9	0.9829	235.6	0.9913	344.1	0.9957	-	-
	KAS	55.9	0.9791	239.1	0.9903	352.2	0.9955	-	-
	STK	56.1	0.9792	239.2	0.9904	352.4	0.9955	-	-
АГ-Аg ⁰ (3.5 %)	OFW	56.9	0.9980	186.5	0.9939	335.0	0.9978	-	-
	KAS	54.3	0.9975	187.6	0.9933	342.8	0.9976	-	-
	STK	54.3	0.9975	187.8	0.9933	342.9	0.9976	-	-
АГ-Аg ⁰ (16.5 %)	OFW	44.0	0.9970	134.5	0.9707	175.3	0.9911	246.7	0.9864
	KAS	40.2	0.9962	132.4	0.9669	242.6	0.9900	259.5	0.9847
	STK	40.4	0.9963	132.8	0.9671	174.9	0.9900	243.3	0.9847

Примечание: Относительная ошибка определения энергии активации не превышает 7 %.

Зависимость энергии активации и коэффициента детерминации от степени конверсии по методам KAS, OFW, STK при разложении нанокompозитов представлена на рис. 3.32, 3.33, 3.34. Из значений коэффициента детерминации, полученных различными изоконверсионными методами для всех образцов, можно сделать вывод, что метод OFW демонстрирует наилучшую точность.

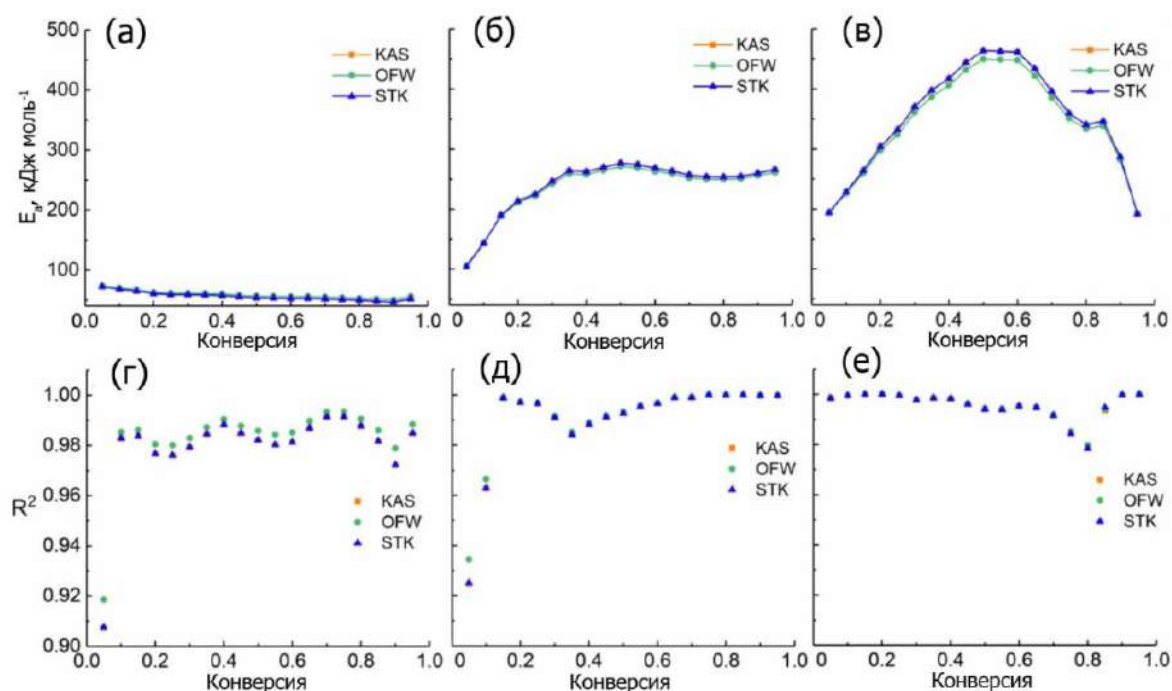


Рисунок 3.30 – Зависимость эффективной энергии активации (верхний ряд) и R^2 (нижний ряд) от степени конверсии, построенная в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции АГ-Аg⁰ (0.5 %): для стадии I – а), г), стадии II – б), д), стадии III – в), е)

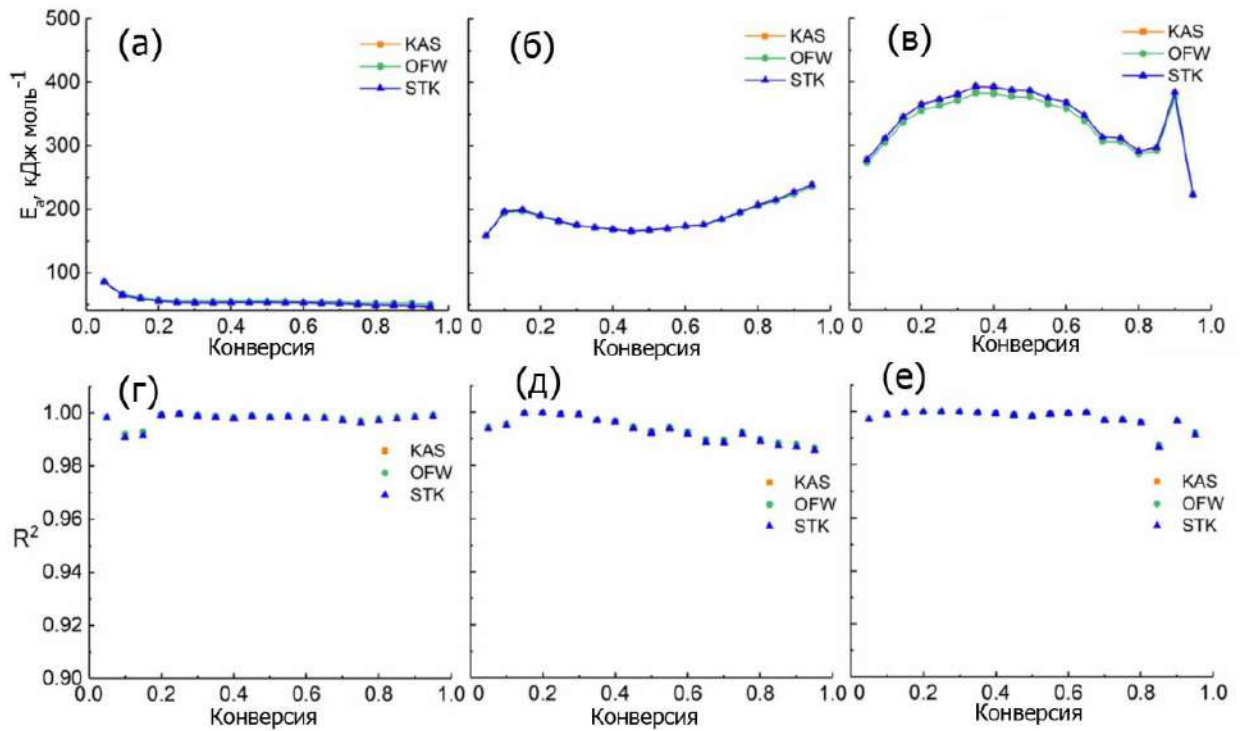


Рисунок 3.31 – Зависимость эффективной энергии активации (верхний ряд) и R^2 (нижний ряд) от степени конверсии, построенная в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции АГ-Аg⁰ (3.5 %): для стадии I – а), г), стадии II – б), д), стадии III – в), е)

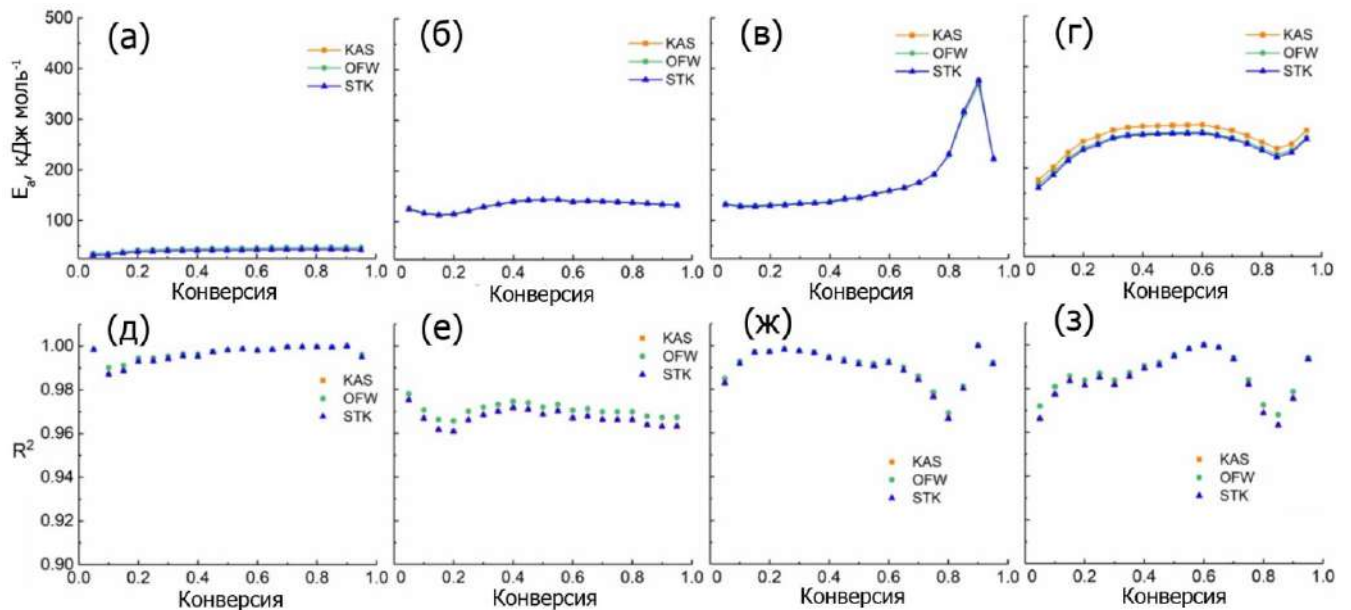


Рисунок 3.32 – Зависимость эффективной энергии активации (верхний ряд) и R^2 (нижний ряд) от степени конверсии, построенная в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции образцов АГ-Аg⁰ (16.5 %): для стадии I – а), д), стадии II – б), е), стадии III – в), ж) и стадии IV – г), з)

Кривая зависимости E_a от α на стадии I термической деструкции нанокompозита АГ-Аg⁰ (0.5 %) (рис. 3.30 а) имеет характер трехступенчатого спада от 73.7 до 50.4 кДж·моль⁻¹ (OFW). Изменение эффективной E_a незначительно, так как разница между максимальным и минимальным значением энергии активации составляет менее 20 % от ее среднего значения [263]. На стадии I потери массы нанокompозита АГ-Аg⁰ (3.5 %) наблюдается резкое падение эффективной энергии активации с 86.1 до 55.3 кДж·моль⁻¹ (OFW) в диапазоне значений степени

конверсии 0.05-0.25 (рис. 3.31 а). Затем наблюдается плато значений E_a . Эти значения изменяются не более чем на 4.5 % от среднего значения энергии активации. Изменение энергии активации на первой стадии термической деструкции АГ-Аg⁰ (16.5 %) (рис. 3.32 а), которое можно наблюдать после ее быстрого роста с 35.5 до 43.4 кДж·моль⁻¹ (OFW) в диапазоне значений степени превращения 0.05-0.30, также незначительно (< 5 %).

По форме кривой можно условно выделить три различных этапа на стадии II потери массы при термической деструкции АГ-Аg⁰ (0.5 %) (рис. 3.30 б). На первом этапе наблюдается постепенное увеличение энергии активации от 106.5 до 259.1 кДж·моль⁻¹ (OFW) в диапазоне значений степени конверсии 0.05-0.35. Далее значения энергии активации отличаются незначительно (< 5.8%). Второй этап стадии II потери массы АГ-Аg⁰ (0.5 %) характеризуется наличием максимума при 271.3 кДж·моль⁻¹ в диапазоне значений 0.35-0.75. Стадия III потери массы при термической деструкции композита связана с незначительным увеличением энергии активации, которое наблюдается при степени конверсии 0.75-0.95. Увеличение содержания неорганической нанофазы до 3.5 % приводит к сужению подъема энергии активации (0.05-0.10 значения степени конверсии) и ее меньшей амплитуде (158.3-194.6 кДж·моль⁻¹) на первом этапе стадии II потери массы (рис. 3.31 б). Максимум энергии активации (второй этап) смещается в сторону меньших степеней превращения ($\alpha = 0.15$) и имеет значение 197.4 кДж·моль⁻¹. Рост энергии активации на третьем шаге второй стадии деградации АГ-Аg⁰ (3.5 %) становится более протяженным (степени конверсии 0.45-0.95), по сравнению с данными для АГ-Аg⁰ (0.5 %). В соответствии с зависимостью E_a от α , на стадии II потери массы при деградации АГ-Аg⁰ (16.5 %) можно выделить два этапа (рис. 3.32 б). Первый этап показывает быстрый нисходящий наклон от 126.0 до 114.5 кДж·моль⁻¹ при степенях конверсии 0.05-0.15. Затем наблюдается широкая полоса при степенях превращения 0.15-0.95 с максимумом 144.4 кДж·моль⁻¹ при $\alpha = 0.55$ (второй этап). Следует отметить, что значения энергии активации на стадии II потери массы при термическом разложении АГ-Аg⁰ (0.5 %), а также АГ-Аg⁰ (3.5 %) существенно различаются (< 54.8 % для АГ-Аg⁰ (0.5 %) и < 26.3 % для АГ-Аg⁰ (3.5 %)). Это показывает, что процессы деградации имеют сложный многостадийный характер. Однако изменение энергии активации на стадии II потери массы для АГ-Аg (16.5 %) незначительно (< 8.4%). Можно сделать вывод, что при уменьшении содержания неорганической нанофазы в образце происходит усложнение процессов деградации. Повышение термостабильности в данном случае напрямую связано с этим.

Стадия III потери массы при термическом разложении АГ-Аg⁰ (0.5 %) характеризуется наличием двух (уширенной и узкой) асимметричных полос с максимумами 449.5 кДж·моль⁻¹ при степени превращения 0.5 и 338.9 кДж·моль⁻¹ при $\alpha = 0.85$ соответственно (рис. 3.30 в). Разброс энергии активации значителен (< 33.9 %). С увеличением содержания неорганической

нанофазы до 3.5 % форма полос становится симметричной (рис. 3.31 в). При этом максимум первой полосы смещается от 0.5 до 0.35 степени конверсии и имеет меньшее значение ($382.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), тогда как вторая полоса с максимумом при $374.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ становится более выраженной и смещается от α , равного 0.85, до 0.09. Изменение E_a значительно ($< 33.9\%$). Дальнейшее увеличение количества неорганической нанофазы 16.5 % приводит к исчезновению первой полосы, в то время как вторая полоса с максимумом $368.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ становится более выраженной (рис. 3.32 в). Изменение E_a существенно, даже если не принимать во внимание данные о ярко выраженном максимуме при высоких степенях конверсии ($< 29.7\%$).

Стадия IV потери массы при деструкции образца АГ- Ag^0 (16.5 %) характеризуется наличием уширенной полосы (α равно 0.05-0.85) с максимумом 270.9 при $\alpha = 0.55$ и кратковременным увеличением энергии активации с 226.7 до 260.7 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при степени превращения 0.85-0.95 на кривой $E_a(\alpha)$ (рис. 3.32 г). Изменение E_a на этой стадии значительное ($< 32.1\%$).

Таким образом, данные зависимости энергии активации от степени конверсии показывают, что процессы термической деструкции на стадиях II, III, IV потери массы нанокompозита сложный многостадийный характер. При этом изменение энергии активации на этих стадиях имеет ярко выраженную зависимость от содержания металла в нанокompозитах. Эта зависимость имеет огромное значение, что особенно ярко проявляется на стадиях II и IV потери массы. Изменение энергии активации значительно уменьшается (< 54.8 до $< 8.4\%$) на стадии II, то есть для образца с наибольшим содержанием металла (16.5 %) на стадии II потери массы при термической деструкции исчезает сложность процессов, протекающих в условиях нагрева, и зависимость энергии активации от степени превращения можно считать постоянной. Наибольшее содержание металла в нанокompозите приводит к возникновению сложной многостадийности новой четвертой стадии дегradации. Изменение E_a на этой стадии значительно ($< 32.1\%$).

Теоретические и экспериментальные графики Криадо для стадий разложения нанокompозитов АГ- Ag^0 при различных скоростях нагрева были получены из уравнений (1.15) (рис. 3.33).

Как показано на рисунке 3.33, наблюдаются общие тенденции значений экспериментальных данных: для всех образцов на каждой отдельной стадии, независимо от значения скорости нагрева, наблюдается некоторое единообразие формы кривой главного графика. Плавные переходы между моделями для разных значений конверсии на первой, а также на третьей стадии потери массы. Это связано с однородностью для всех рассматриваемых

нанокмпозитов протекающих в них процессов - испарения легкосвязанной воды на стадии I и основной термической деструкции полисахаридной матрицы на стадии III.

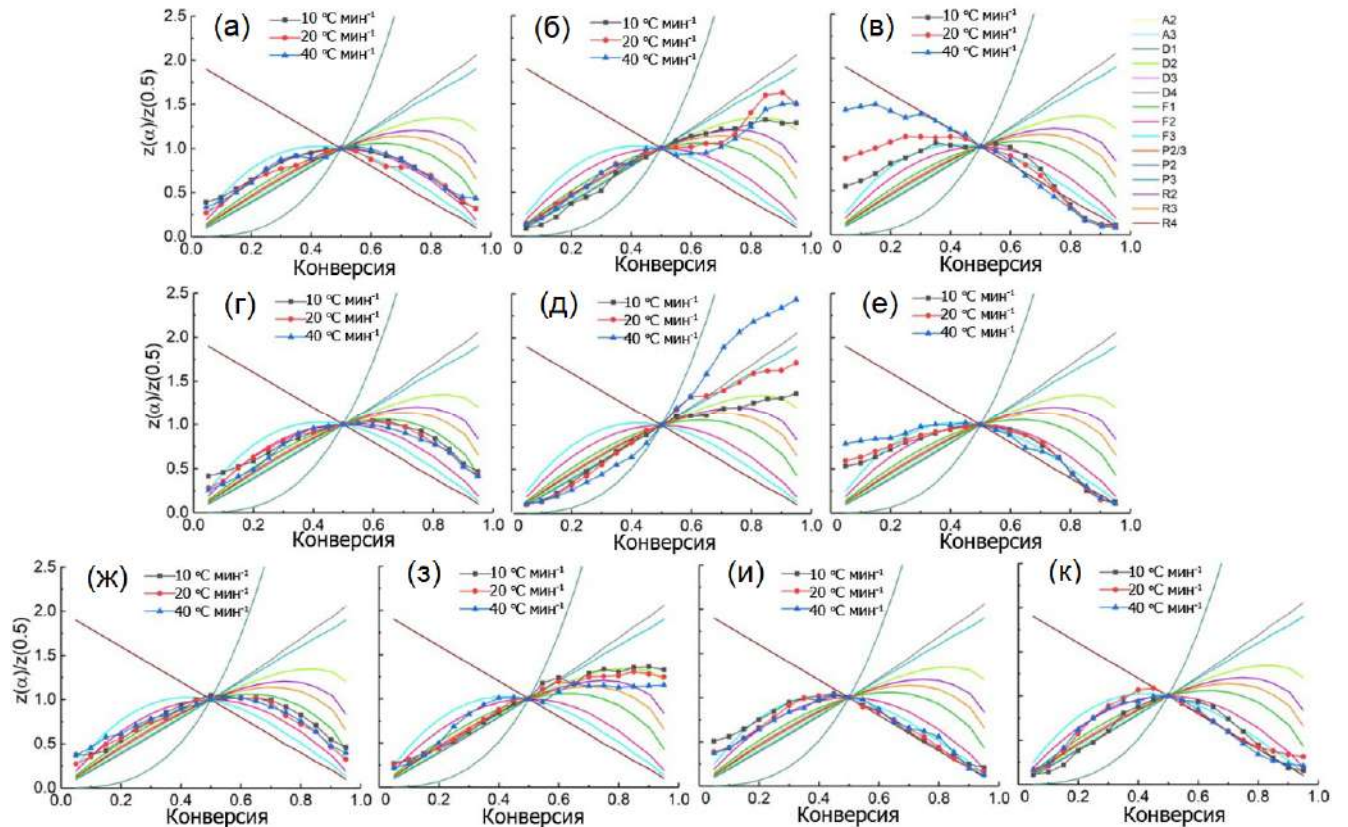


Рисунок 3.33 – Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо для стадии I – а), г), ж), стадии II – б), д), з), стадии III – в), е), и) и стадии IV – к) потери массы при термической деструкции нанокмпозитов АГ-Аg⁰ (0.5 %) (верхний ряд), АГ-Аg⁰ (3.6 %) (средний ряд), и АГ-Аg⁰ (16.5 %) (нижний ряд)

Согласно данным ТГ, эти процессы происходят под влиянием наночастиц, входящих в состав нанокмпозита, но инициируются характером термической деструкции АГ матрицы. Одновременно наблюдается частая смена различных кинетических моделей по мере увеличения степени конверсии для стадий разложения, инициированных непосредственно присутствием наночастиц Аg⁰ (стадии II и IV деградации). Это свидетельствует о сложном характере процессов на этих стадиях. Следует также отметить, что сложно точно определить подходящие кинетические модели для перекрывающихся стадий разложения (стадии II и III потери массы перекрываются). С этим может быть связана и частая смена различных преобладающих эффективных кинетических моделей на стадии II потери массы образца.

Как мы отмечали ранее, стадия I потери массы всех образцов связана с испарением воды. Экспериментальные главные графики для этой стадии тяготеют к F-моделям (в основном, F1 и F2). На стадии II потери массы для всех нанокмпозитов наиболее подходящими моделями являются D- и R-модели. Таким образом, модели D2, D4, R2 с редкими вкраплениями моделей F1, R3, P3, F1, F2, F3 могут быть определены как наиболее подходящие для нанокмпозита АГ-Аg⁰ (0.5 %). Для нанокмпозита АГ-Аg⁰ (3.5 %) можно выделить модели D2, D4, R2, с

преобладанием модели D4 при низких степенях конверсии и редкими включениями моделей R3, P3, D1. Для нанокompозита АГ-Аg⁰ (16.5 %) наиболее подходящей можно считать модель D2, преимущественно при $\alpha < 0.5$ с включением моделей F1, F3, R2, R3, в основном при 40 °С·мин⁻¹. Следует отметить, что механизм D2 и D4 соответствует двумерной диффузии (модель Валенси) и трехмерной диффузии (модель Гинстлинга-Брунштейна), тогда как модель R2 соответствует случайной нуклеации второго порядка с двумя ядрами на отдельной частице. Наиболее подходящими кинетическими моделями для стадии III потери массы можно считать в основном модели F3 и R4. Причем с увеличением содержания металла в нанокompозите при степенях конверсии от 0 до 0.5 наблюдаются переходы от модели F3 к модели F2, а преобладание модели R4 остается явным при $0.5 < \alpha < 1$. Стадия IV потери массы при деструкции образца АГ-Аg⁰ (16.5 %) характеризуется преобладанием моделей D4, R4, а также моделей F (F1, F2, F3) с включением модели P3, R2. Для I – II – III – IV стадий потери массы при деструкции нанокompозитов наблюдается тенденция к появлению моделей F – (D2,D4,R2) – (F3,R4) – (D4,R4,F) соответственно. На основании преобладания D-моделей на главных графиках стадий II и IV потери массы можно сделать вывод, что присутствие наночастиц Ag приводит к диффузионным процессам при нагревании образца. Можно отметить, что присутствие наночастиц Ag⁰ приводит к появлению модели R4 на главных графиках нанокompозитов для стадии III разложения, поскольку основная стадия деградации матрицы АГ не имеет такой модели на экспериментальном главном графике. Соответствующие кинетические модели из анализа главных графиков Криадо для стадий потери массы при деструкции нанокompозитов АГ-Аg⁰ при различных скоростях нагрева представлены в таблицах 3.12, 3.13, 3.14. Таким образом, анализ главных графиков Криадо также подтверждает, что термическое разложение образцов представляет собой сложный процесс, протекающий по многоступенчатой модели реакции.

Знание значений энергии активации, а также кинетической модели для каждого из рассматриваемых уровней конверсии позволило определить предэкспоненциальный коэффициент. Значения предэкспоненциального фактора были рассчитаны с помощью уравнения (1.10). Кинетический триплет для образцов нанокompозитов приведен в таблицах 3.12-3.14. Полученные значения показывают, что для всех образцов форма кривой зависимости $\log A$ от α аналогична зависимости E_a от α . В соответствии с критериями, упоминаемыми в [246, 247], процессы термической деструкции на стадии I потери массы всех образцов и частично на стадии IV потери массы при деструкции АГ-Аg⁰ (16.5 %) имеют поверхностный характер (удаление влаги) (табл. 3.16). Тогда как сложные химические реакции разрыва полисахаридных молекул и взаимодействия их фрагментов между собой протекают на стадиях II и III потери массы АГ-Аg⁰ (0.5 %) и АГ-Аg⁰ (3.5 %), а также на стадии III нанокompозита АГ-Аg⁰ (16.5 %).

Таблица 3.16 – Средний эффективный предэкспоненциальный фактор, определенный для стадий потери массы при термической деструкции нанокомпозитов АГ-Аg⁰ для разных скоростей нагрева

Образец	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$	Стадия I	Стадия II	Стадия III	Стадия IV
		A/c^{-1}	A/c^{-1}	A/c^{-1}	A/c^{-1}
АГ-Аg ⁰ (0.5 %)	10	1.99E8	0.43E24	8.32E38	-
	20	1.99E8	2.06E24	2.06E39	-
	40	1.96E8	3.58E24	2.99E39	-
АГ-Аg ⁰ (3.5 %)	10	2.66E10	1.58E20	0.87E33	-
	20	2.66E10	1.97E20	0.87E38	-
	40	2.66E10	4.54E19	1.46E33	-
АГ-Аg ⁰ (16.5 %)	10	0.68E5	4.90E12	7.50E30	0.94E12
	20	1.23E5	4.69E12	7.50E30	1.40E12
	40	1.11E5	1.39E13	7.50E30	0.99E12

Примечание: Относительная ошибка определения энергии активации не превышает 12 %.

3.3.7 Термическая деструкция и термостойкость нанокомпозитов АГ-Аu⁰

На основе данных синхронного термического анализа нанокомпозитов АГ и нанокомпозитов АГ-Аu⁰ нами выявлено влияние наночастиц золота и их среднего размера на особенности термической деструкции и термостойкости нанокомпозитов, детально определены особенности наблюдаемых процессов, определены кинетические параметры термической деструкции нанокомпозитов [254, 264].

На рисунке 3.34 показаны ТГ, ДТГ, ДСК кривые нанокомпозитов в сравнении с аналогичными данными для чистого АГ.

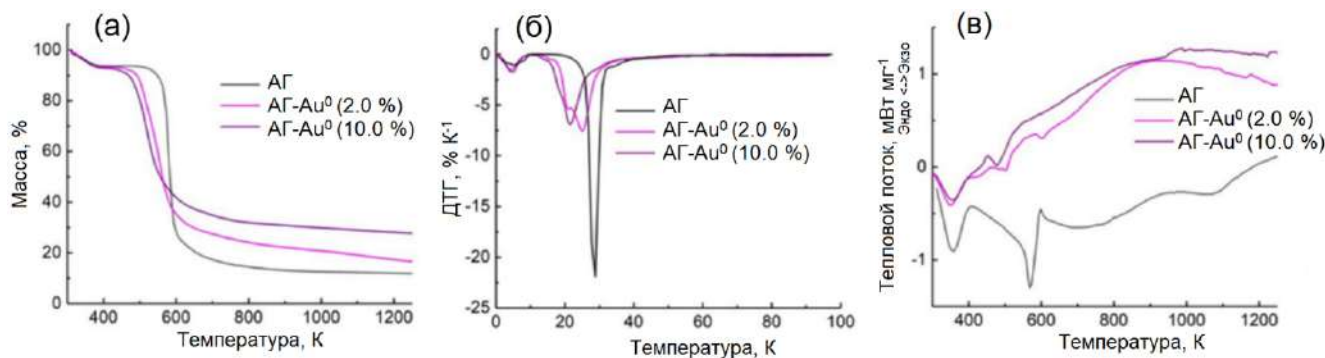


Рисунок 3.34 – Кривые а) ТГ, б) ДТГ, в) ДСК чистого АГ и нанокомпозитов АГ-Аu⁰ при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ и инертной атмосфере (Ar); относительная погрешность измерения прибором температуры не превышает ± 2.5 %, теплового потока ± 2 %; цифровое разрешение по массе составляет 0.025 мкг

Как видно из рисунка 3.34, само наличие наночастиц Au⁰ в АГ значительно влияет на форму кривых. Так, в соответствии с данными ТГ и ДТГ (рис 3.34 а и б), присутствие наночастиц Au⁰ приводит к появлению двух стадий (стадия Па и Пб), занимающих промежуточное положение между стадией I потери массы и основной стадией деградации образца (стадией Пв), а также к существенному сдвигу стадии Пв в область меньших температур и значительному изменению формы ДСК кривой (рис. 3.34 б, в). При этом стадии Па и Пб, а также стадии Пб и Пв перекрываются между собой. Наличие наночастиц серьезным образом изменяет форму и интенсивность второго минимума и максимума на кривой ДСК (второй

эндотермический и экзотермический эффекты, связанный с основной термической деградацией образцов), при этом данные процессы протекают раньше и при более низких температурах, имеют более сложный характер. Значительное влияние наночастиц Au⁰ на форму кривых ТГ, ДТГ, ДСК говорит об их влиянии на характер протекающих деградационных процессов, прежде всего каталитическом. Термоокислительная деструкция нанокомпозитов, представляющих собой наночастицы Au, стабилизированные АГ, исследована в работе [185] при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ для образцов с содержанием металла 10.0 %. Исследование показало смещение в область меньших температур процессов деструкции нанокомпозитов, зафиксированных при 443-663 К, по сравнению с матрицей, основные процессы термоокислительной деструкции которой наблюдали при 503-753 К.

Помимо самого наличия наночастиц Au⁰ в полисахаридной матрице значительное влияние на характер протекающих деградационных процессов имеет средний размер наночастиц и содержание металла в нанокомпозите (рис 3.34). Так, с ростом среднего размера наночастиц в нанокомпозите (с увеличением процентного содержания в нем металла) стадии потери массы Па, Пб и Пв наблюдаются раньше и при более низких температурах. При этом два последовательных слабо выраженных минимума на кривой ДСК для стадии П и два последующих сильно перекрывающихся максимума для стадии Пв, характерных для нанокомпозита с наночастицами меньшего среднего размера (АГ-Au⁰ с 2.0 %), преобразуются в один минимум и один максимум, сдвинутые в область ещё более низких температур (АГ-Au⁰ с 10.0 %).

Особенности кривых ТГ, ДТГ, ДСК нанокомпозитов находят свое отражение в параметрах, характеризующих термостойкость образцов. Вычисленные значения основных параметров термостойкости нанокомпозитов АГ-Au⁰ показаны в таблице 3.17. В данной таблице также приведены сведения о параметрах термостойкости АГ, вычисленные на основе данных, опубликованных в работе.

Таблица 3.17 – Общие характеристики термостойкости чистого АГ и нанокомпозитов АГ-Au⁰ на основе кривых ТГ и ДТГ, записанных при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ и атмосфере Ar

Образец	T _{оп} /К	T _{мп} /К	T ₅ /К	T ₁₀ /К	T ₃₀ /К	T ₅₀ /К	T _{HRI} /К	ДТГ _{мп} /% мин ⁻¹	m _r /%
АГ	513.0	583.0	361.2	547.9	575.3	583.1	379.0	-21.8	13
АГ-Au ⁰ (2.0 %)	425.0	554.0	355.1	491.5	534.1	562.4	365.9	-7.6	22
АГ-Au ⁰ (10.0 %)	420.0	518.0	356.2	469.2	517.0	556.5	361.0	-6.9	31

Примечание: T_{оп} – температура начала второй стадии потери массы, T_{мп} – температура максимальной скорости разложения образца, T₅ – температура 5 % потери массы образца, T₁₀ – температура 10 % потери массы образца, T₃₀ – температура 30 % потери массы образца, T₅₀ – температура 50 % потери массы образца, T_{HRI} – индекс термостойкости, ДТГ_{мп} – максимальная скорость потери массы образца, m_r – остаточная масса после завершения измерения.

Как показывает таблица 3.17, наблюдается снижение основных параметров термостойкости с появлением наночастиц золота в полисахариде и с увеличением их среднего

размера. Так, по параметру $T_{\text{оп}}$ значению термостойкости сокращается на 88 К (для АГ- Au^0 с 2.0 %), на 93 К (для АГ- Au^0 с 10.0 %). По параметру T_{mp} термостойкость сокращается на 29 (для АГ- Au^0 2.0 %) и на 65 К (для АГ- Au^0 с 10.0 %). Термостойкость на уровне 5 % потери массы не велика, разность с данными для АГ составляет 6.1 и 5.0 % для образцов АГ- Au^0 (2.0 %) и АГ- Au^0 (10.0 %), соответственно. Наибольшую разность с данными АГ можно наблюдать для параметров нанокompозитов T_{10} и, в меньшей степени, для T_{30} . Разность параметра T_{10} нанокompозитов с данными для АГ составляет 56.4 и 78.7 К для образцов АГ- Au^0 (2.0 %) и АГ- Au^0 (10.0 %), соответственно. Разность параметров T_{30} с данными для АГ составляет 41.2 (для нанокompозита АГ- Au^0 с 2.0 %) и 58.3 К (для образца АГ- Au^0 10.0 %). По сравнению этими значениями, термостойкость на уровне 50 % потери массы заметно уменьшается, разность с данными для АГ составляет 20.7 и 26.6 % для образцов АГ- Au^0 (2.0 %) и АГ- Au^0 (10.0 %), соответственно. С ростом среднего размера наночастиц в нанокompозите уменьшается также и индекс термостойкости. Разность индексов термостойкости матрицы и нанокompозита составляет 13.1 (АГ- Au^0 с 2.0 %) и 18.0 К (АГ- Au^0 с 10.0 %). Отдельно стоит отметить сокращение модуля скорости изменения степени конверсии на основной стадии декомпозиции (ДТГ_{mp}) (разность между модулями ДТГ_{mp} АГ и нанокompозитов составила 14.2 и 14.9 $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ для АГ- Au^0 с 2.0 % и АГ- Au^0 с 10.0 % соответственно) и увеличение остаточной массы образца с ростом среднего размера наночастиц в нанокompозите. Параметр m_r увеличился, по сравнению с аналогичным для матрицы на 9 % (АГ- Au^0 с 2.0 %) и на 18 % (АГ- Au^0 с 10.0 %).

Таким образом, на основе выше изложенного, можно заключить, что с ростом среднего размера наночастиц в образце (с увеличением содержания наноразмерного золота) снижается термостойкость нанокompозитов АГ- Au^0 (2.0 %) и АГ- Au^0 (10.0 %).

Как показано на рисунках 3.35 а и б, а также в таблице 3.18, термическая деструкция нанокompозитов АГ- Au^0 (2.0 %) и АГ- Au^0 (10.0 %) протекает в три стадии в температурном диапазоне 300-1250 К.

Стадия I потери массы нанокompозита АГ- Au^0 (2.0 %) наблюдается при температуре от 300 до 401-415 К. Минимумы на ДТГ кривой составляют 340, 351, 362 К для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Потеря массы убывает с ростом скорости нагрева с 6.7 до 6.1 %. Данная стадия характеризуется наличием эндотермического эффекта при 350.0, 367.0, 374.0 К для скорости нагрева 10, 20, 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, вероятно вследствие испарения поглощенной образцом воды (рис. 3.35 а и в).

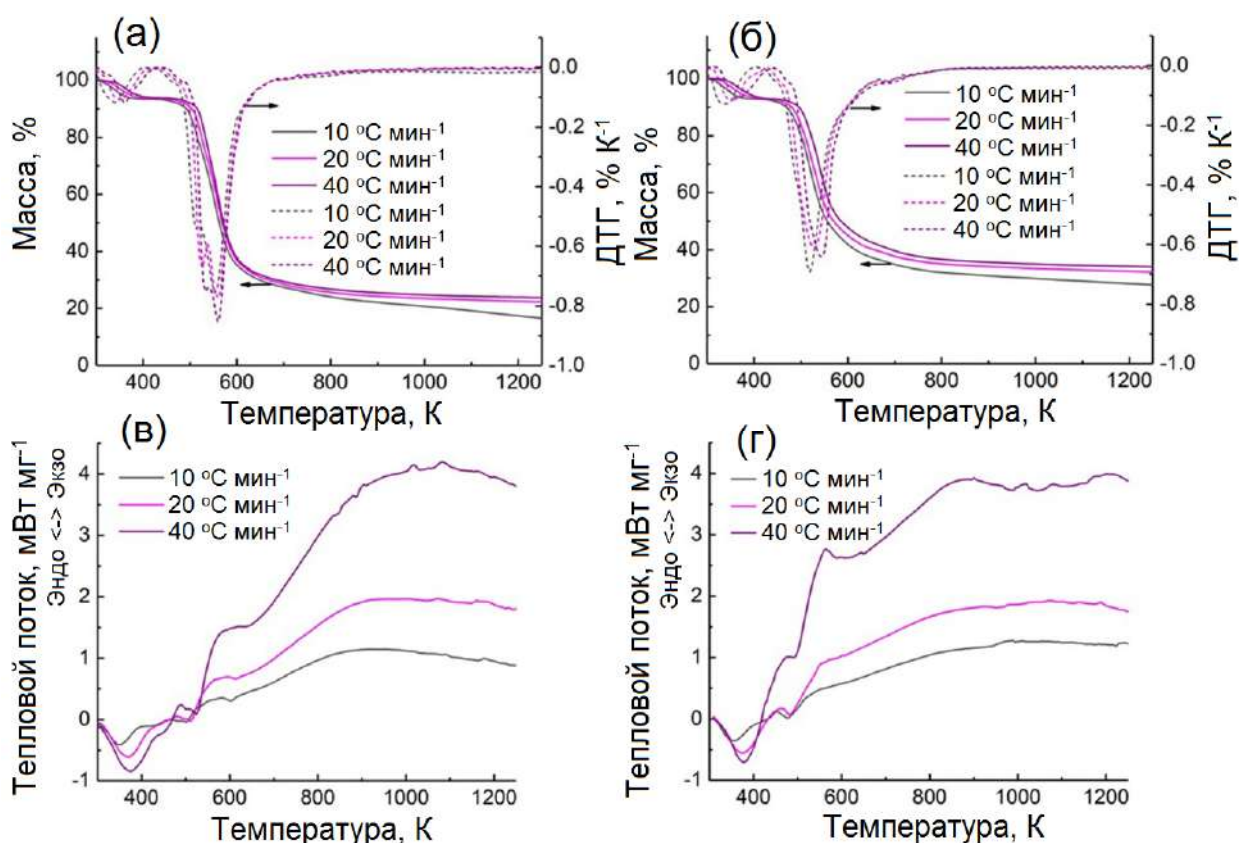


Рисунок 3.35 – Кривые ТГ, ДТГ (верхний ряд) и ДСК (нижний ряд), записанные при скорости нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹ в атмосфере Ar нанокмполитов АГ-Au⁰ (2.0 %) – а), в), АГ-Au⁰ (10.0 %) – б), г)

Таблица 3.18 – Параметры термической деструкции чистого АГ и нанокмполитов АГ-Au⁰ при различных скоростях нагрева

Образец	АГ			АГ-Au ⁰ (2.0 %)			АГ-Au ⁰ (10.0 %)		
	10	20	40	10	20	40	10	20	40
Скорость нагрева / °С·мин ⁻¹									
<i>Стадия I</i>									
T_{onset} / К	313	313	313	300	300	300	300	300	300
T_{offset} / К	503	503	503	401	408	415	413	427	441
T_{peak} / К	349	354	368	340	351	362	340	355	365
ML / %	6.2	5.9	5.2	6.7	6.3	6.1	7.6	7.2	7.1
<i>Стадия IIa</i>									
T_{onset} / К	-	-	-	429	433	438	419	430	441
T_{offset} / К	-	-	-	470	481	489	454	464	476
T_{peak} / К	-	-	-	464	471	483	444	458	471
ML / %	-	-	-	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.1
<i>Стадия IIb</i>									
T_{onset} / К	-	-	-	470	481	489	454	464	476
T_{offset} / К	-	-	-	523	536	542	498	504	519
T_{peak} / К	-	-	-	513	525	534	488	500	514
ML / %	-	-	-	19.6	19.5	19.4	10.7	10.6	10.4
<i>Стадия III</i>									
T_{onset} / К	513	513	513	523	536	542	498	504	519
T_{offset} / К	663	663	663	720	722	724	716	718	720
T_{peak} / К	583	585	593	554	558	560	518	529	544
ML / %	71.8	72.2	72.7	49.4	45.0	44.5	46.9	45.0	42.6

Примечание: T_{onset} – температура начала стадии потери массы, T_{offset} – температура завершения стадии потери массы, T_{peak} – температура максимальной скорости разложения образца, ML – потеря массы образца за стадии потери массы деструкции.

Это подтверждается наличием и формой масс-спектров летучих продуктов с массовыми числами 18 ($\text{-H}_2\text{O}$), 17 (-OH), 19 ($\text{-H}_3\text{O}$) (прил. 1., рис. 1.7) [260].

Стадия II потери массы при термической деструкции предшествует стадии III и перекрывается с ней. Она состоит из перекрывающихся IIa и IIb стадий. Стадия IIa наблюдается при температурах образца от 429-438 до 470-489 с минимумом на ДТГ кривых при 464, 471, 483 К в зависимости от скорости нагрева. На данной стадии потеря массы невелика. Она составляет 1.3-1.2 % в зависимости от скорости нагрева. На стадии IIa начинаются первые деграционные процессы, вызванные нагревом и одновременно наличием наночастиц Au в АГ. Это подтверждается наличием и формой масс-спектров испускаемых веществ с массовыми числами 43 ($\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}$), 42 ($\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}$), 44 ($\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ или CO_2). Отметим, что по данным проведенного термического анализа, стадия II отсутствует в термической деградации чистого АГ при одинаковых условиях эксперимента (Аг, скорость нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$).

Стадия IIb потери массы нанокompозита АГ-Au (2.0 %), отчетливо проявляющаяся на кривых ДТГ минимумами при 513, 525, 534 К (для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$), обнаруживается в температурном интервале от 470-489 до 523-542 К. Потеря массы на данной стадии уменьшается с увеличением скорости нагрева с 19.6 до 19.4 %. На ДСК кривой для данной стадии декомпозиции можно выделить два эндотермических эффекта при 486.0, 495.5, 499.7 К и при 501.0, 510.2, 524.8 К (при скорости нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ соответственно). На данной стадии продолжают протекать деграционные процессы, вызванные термоактивированными химическими реакциями с испусканием продуктов с массовыми числами главным образом 18 (H_2O), 17 (-OH), 43 ($\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$) и в меньшей степени 15 (-CH_3), 42 ($\text{-C}_3\text{H}_6$). Наиболее отчетливо на масс-спектрах наблюдается испускание воды, что, скорее всего, является следствием процессов дегидратации гидроксильных групп в арабинофуранозных и галактопиранозных кольцах. Данные процессы могут приводить либо к разрыву колец с формированием низкомолекулярных ароматических, карбонильных соединений, либо образованию двойных углеродных связей.

Основная термическая деграция происходит на стадии III потери массы, которая наблюдается в температурном интервале от 523-542 до 720-724 К и характеризуется самой большой потерей массы с её уменьшением с 49.4 до 44.5 % с ростом скорости нагрева. Минимумы на ДТГ кривой составляют 554, 558, 560 К для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Основная стадия термического разложения образца характеризуется наличием двух экзотермических эффектов при 554.7, 565.0, 580.5 К и при 583.3, 595.8, 627.1 К (при скорости нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, соответственно). На стадии III потери массы наблюдается масштабные деграционные процессы, что можно объяснить с точки зрения как физики, так и химии. Неравномерное распределение разного размера наночастиц Au обеспечивает создание

сети неравномерно распределенных локальных областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов внутри образца. Компоненты композита имеют различную теплопроводность. Её значение больше для наноразмерного Au ($0.635-0.673 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при среднем размере наночастиц золота 2-45 нм) [265]), по сравнению с данными для матрицы. Так, теплопроводность целлюлозы находится в диапазоне $0.037-0.042 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [256]. В диапазоне температур 600-1250 К также возможны процессы плавления наноразмерного золота [266]. На кривых ТГ, ДТГ, ДСК, МС зарегистрировано протекание деградиационных процессов, связанных с протеканием термически активированных химических реакций. Данные реакции приводят к разрывам цепей полимера, взаимодействию самостоятельных фрагментов матрицы друг с другом, образованию и испусканию продуктов реакций с массовыми числами главным образом 18 ($-\text{H}_2\text{O}$), 43 ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 17 ($-\text{OH}$) 28 ($-\text{CO}$) и в меньшей степени 29 ($-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{CHO}$), 15 ($-\text{CH}_3$), 45 ($-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{CHO}_2$), 30 ($-\text{CH}_2\text{O}$), 26 ($-\text{C}_2\text{H}_2$), 42 ($-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 55 ($-\text{C}_4\text{H}_7$), 19 ($-\text{H}_3\text{O}$), 69 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^+$), 95 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2^+$), 77 ($-\text{C}_6\text{H}_5$), 78 (C_6H_6^+), 56 ($-\text{C}_4\text{H}_8$ или $-\text{C}_2\text{O}_2$). Стадия III, вероятно, обусловлена рядом процессов, наблюдаемых при разложении АГ. Дальнейший нагрев приводит к постепенному медленному уменьшению массы на 10.2, 5.4, 4.7 % (для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) без формирования стадии дегградации, что хорошо заметно по данным кривых ДТГ.

Стадия I потери массы нанокompозита АГ-Au⁰ (10.0 %) наблюдается при температуре от 300 до 413-441 К. Минимумы на ДТГ кривой составляют 340, 355, 365 К для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Потеря массы уменьшается от 7.6 до 7.1 % с ростом скорости нагрева. Данная стадия характеризуется наличием эндотермического эффекта при 355.0, 375.2, 379.5 при скорости нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, соответственно (рис. 3.35, б и г). Подобно данным для образца АГ-Au⁰ (2.0 %), нагрев в рамках обозначенного диапазона температур приводит к испарению поглощенной образцом воды, что подтверждается наличием и формой масс-спектров продуктов с массовыми числами 18 ($-\text{H}_2\text{O}$), 17 ($-\text{OH}$) и 19 ($-\text{H}_3\text{O}$) (прил. 1, рис 1.8).

Стадия II потери массы при деструкции нанокompозита АГ-Au⁰ (10.0 %) предшествует стадии III и перекрывается с ней. Она состоит из перекрывающихся IIa и IIb стадий. Стадия IIa наблюдается при температурах образца от 419-441 до 454-476 с минимумом на ДТГ кривых при 444, 458, 471 К в зависимости от скорости нагрева. Потеря массы на данной стадии невелика (1.3-1.1 %). Тем не менее, в пределах данного температурного диапазона наблюдается испарение летучих структур с массовыми числами 43 ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 42 ($-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 44 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ или CO_2), что говорит о начавшейся дегградации органической матрицы нанокompозита. Стадия IIb деструкции композита, выраженная в меньшей степени, по сравнению с данными для АГ-Au (2.0 %), на кривых ДТГ минимумами при 488, 500, 514 К (для скоростей нагрева 10, 20, 40 $^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$), обнаруживается в температурном интервале от 454-476 до 498-519 К. Потеря массы

убывает от 10.7 до 10.4 % с увеличением скорости нагрева. Для данной стадии термической деструкции нанокompозита АГ-Аu⁰ (10.0 %) на ДСК кривой отчетливо проявляется эндотермический эффект при 477.0, 482.0, 491.4 К. На данной стадии более явно протекают термически активированные процессы химической и физической природы. Об этом говорит наличие и форма масс-спектров летучих структур с массовыми числами главным образом 18 (H₂O), 17 (-ОН), 43 (-C₂H₃O), 44 (-C₂H₄O) и в меньшей степени 15 (-CH₃), 42 (-C₃H₆).

Основная термическая деградация нанокompозита происходит на стадии III потери массы, которая наблюдается в температурном интервале от 498-519 до 716-720 К. Минимумы на ДТГ кривой составляют 518, 529, 544 К для скоростей нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹. Для данной стадии характерна наибольшая потеря массы образца. Она убывает с 46.9 до 42.6 % с ростом скорости нагрева. Также данная стадия характеризуется наличием экзотермического эффекта при 552.09, 556.3, 564.0 К (при скорости нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹, соответственно). На стадии III наблюдается масштабная термическая деградация нанокompозита АГ-Аu⁰ (10.0 %), главным образом, его органической матрицы, ускоренная наличием наноразмерного металла. На масс-спектрах фиксируются летучие продукты с массовыми числами главным образом 18 (-H₂O), 43 (-C₂H₃O), 44 (-C₂H₄O), 17 (-ОН) 28 (-СО) и в меньшей степени 29 (-C₂H₅ или -СНО), 15 (-CH₃), 45 (-C₂H₅ или -СНО₂), 30 (-CH₂O), 26 (-C₂H₂), 42 (-C₂H₂O), 55 (-C₄H₇), 19 (-H₃O), 69 (C₄H₃O⁺), 95 (C₃H₃O₂⁺), 77 (-C₆H₅), 78 (C₆H₆⁺), 56 (-C₄H₈ или -C₂O₂).

Отметим, что летучие продукты реакций, зафиксированные на спектрах масс-спектрометра по составу, не отличаются от аналогичных для образца АГ-Аu⁰ (2.0 %). Дальнейший нагрев, последующий за стадией III, приводит к медленной постепенной потере массы на 6.5, 4.6, 4.6 % для скоростей нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹, соответственно, без формирования стадии декомпозиции, что хорошо заметно по данным ДТГ.

3.3.8 Кинетические параметры термической деструкции нанокompозитов АГ-Аu⁰

На рисунках 3.36, 3.37 представлены изоконверсионные графики для стадий деструкции нанокompозитов АГ-Аu⁰. Вычисленные значения эффективной энергии активации и коэффициента детерминации приведены в таблицах 3.19, 3.20. Для удобства средние значения эффективной энергии активации и коэффициента детерминации, полученные методами КАС, OFW, STK для стадий деструкции нанокompозитов, представлены в таблице 3.21.

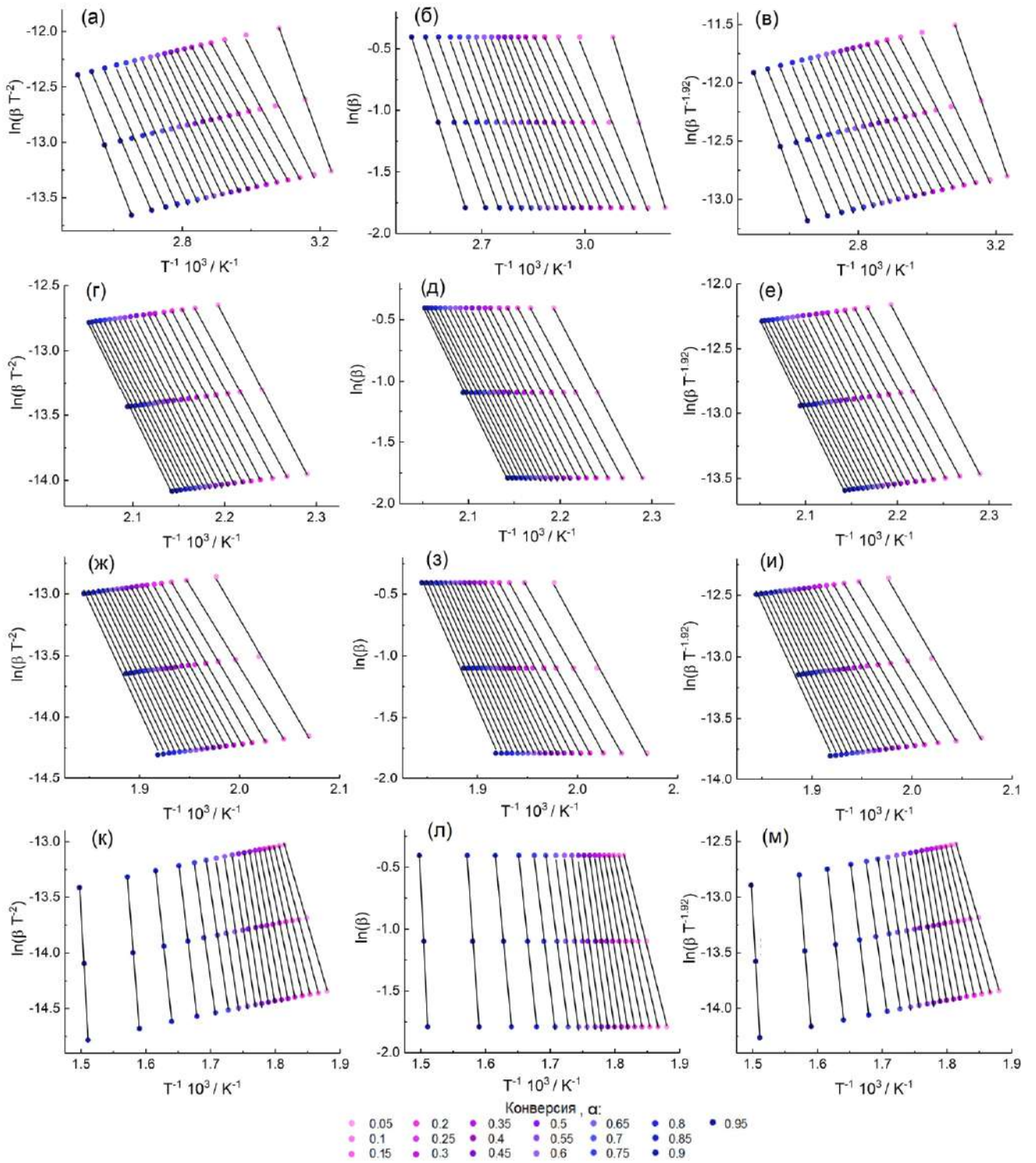


Рисунок 3.36 – Изоконверсионные кривые для стадий I (верхний ряд), IIa и IIb (средний ряд) и III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Аu⁰ (2.0 %) на основе методов KAS – а), г), ж), к), OFW – б), д), з), л) и STK – в), е), и), м)

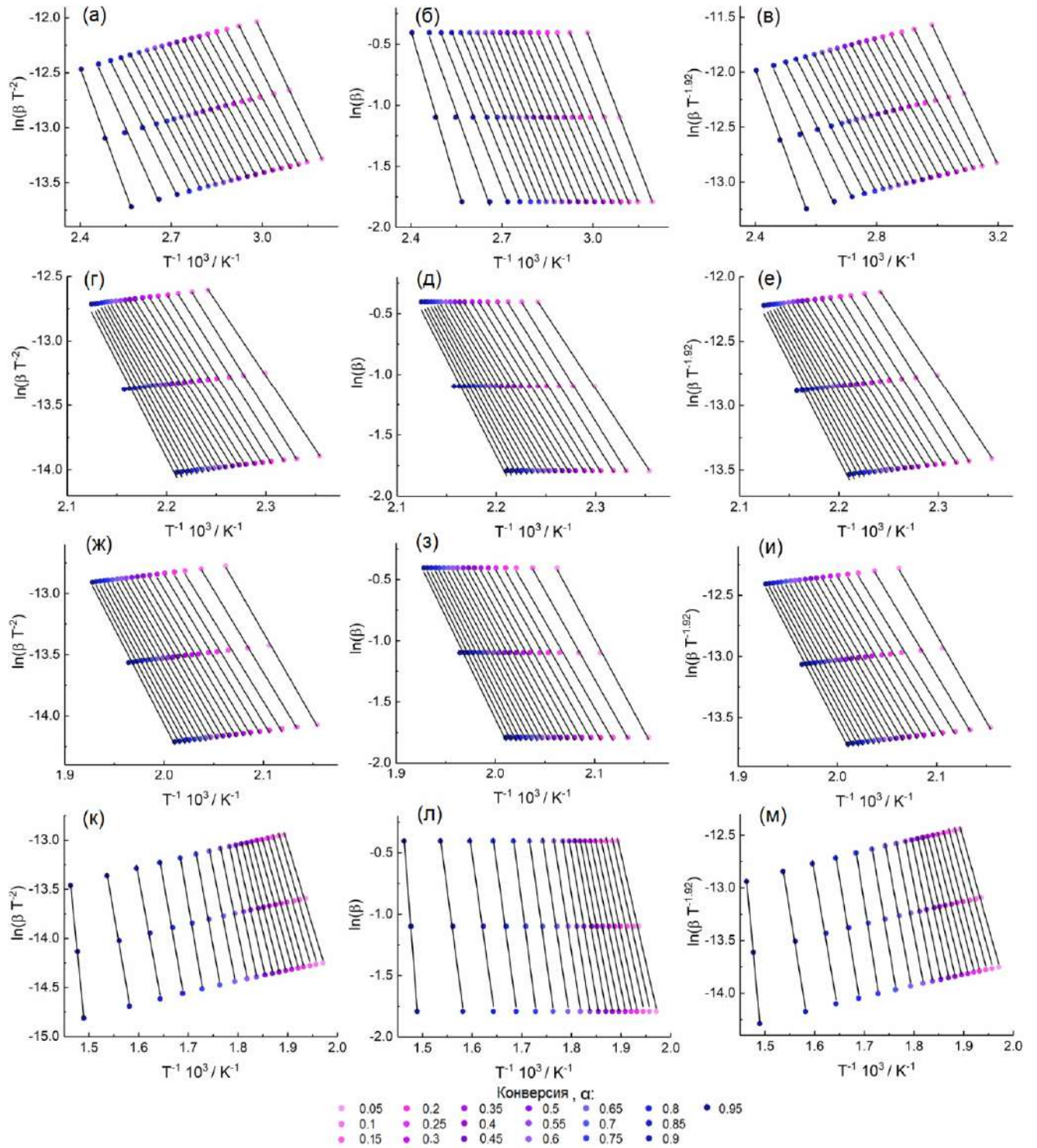


Рисунок 3.37 – Изоконверсионные кривые для стадий I (верхний ряд), IIa и IIb (средний ряд) и III (нижний ряд) потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ-Au⁰ (10.0 %) на основе методов КАС – а), г), ж), к), OFW – б), д), з), л) и STK – в), е), и), м)

Таблица 3.19 – Кинетические параметры (E_a , $g(a)$ и A) термической деструкции нанокмозитов АГ-Аи⁰ (2.0 %)

α	Стадия I												Стадия IIa											
	10 °С·мин ⁻¹			20 °С·мин ⁻¹			40 °С·мин ⁻¹			10 °С·мин ⁻¹			20 °С·мин ⁻¹			40 °С·мин ⁻¹								
	E_a	M	A	M	A	M	A	M	A	R^2	M	A	M	A	R^2	M	A	M	A					
0.05	72.12	F3	1.42E+09	F3	1.42E+09	F2	1.38E+09	F3	2.29E+10	0.9999	F3	2.29E+10	F2	2.23E+10	F3	2.29E+10	F3	2.29E+10						
0.10	54.90	F3	2.38E+06	F3	2.38E+06	F1	2.14E+06	F2	1.19E+10	0.9998	F2	1.19E+10	F2	1.19E+10	F2	1.19E+10	F2	1.19E+10						
0.15	50.00	F3	4.74E+05	F3	4.74E+05	F1	4.01E+05	F1	2.68E+10	1.0000	F2	2.68E+10	F1	2.47E+10	F1	2.68E+10	F1	2.68E+10						
0.20	48.90	F3	3.63E+05	F3	3.63E+05	F2	3.23E+05	F2	113.39	1.0000	F1	5.32E+10	F1	5.32E+10	F1	5.32E+10	F1	5.32E+10						
0.25	49.53	F2	4.60E+05	F2	4.60E+05	F2	4.60E+05	F2	115.41	0.9998	F1	9.78E+10	F1	9.78E+10	F1	9.78E+10	F1	9.78E+10						
0.30	50.48	F2	6.74E+05	F2	6.74E+05	F2	6.74E+05	F2	114.30	0.9993	F1	7.96E+10	F1	7.96E+10	F1	7.96E+10	F1	7.96E+10						
0.35	52.06	F2	1.28E+06	F2	1.28E+06	F2	1.28E+06	F2	117.86	0.9978	F1	2.16E+11	F1	2.16E+11	F1	2.16E+11	F1	2.16E+11						
0.40	53.24	F2	2.02E+06	F2	2.02E+06	F2	2.02E+06	F2	118.49	0.9966	F1	2.71E+11	F1	2.71E+11	F1	2.71E+11	F1	2.71E+11						
0.45	55.14	F2	4.11E+06	F2	4.11E+06	F2	4.11E+06	F2	117.22	0.9948	F1	2.06E+11	F1	2.06E+11	F1	2.06E+11	F1	2.06E+11						
0.50	56.64	F2	7.09E+06	F2	7.09E+06	F2	7.09E+06	F2	117.46	0.9952	F1	2.29E+11	F1	2.29E+11	F1	2.29E+11	F1	2.29E+11						
0.55	57.82	F2	1.12E+07	F2	1.12E+07	F2	1.12E+07	F2	117.94	0.9968	D2	6.60E+10	D2	6.60E+10	D2	6.60E+10	D2	6.60E+10						
0.60	58.93	F2	1.70E+07	F2	1.70E+07	F2	1.70E+07	F2	117.70	0.9967	D2	7.04E+10	D2	7.04E+10	D2	7.04E+10	D2	7.04E+10						
0.65	59.09	F2	1.83E+07	F2	1.83E+07	F2	1.83E+07	F2	117.94	0.9983	D2	8.33E+10	D2	8.33E+10	D2	8.33E+10	D2	8.33E+10						
0.70	59.72	F2	2.36E+07	F2	2.36E+07	F2	2.36E+07	F2	117.46	0.9975	D2	8.21E+10	D2	8.21E+10	D2	8.21E+10	D2	8.21E+10						
0.75	60.59	F2	3.28E+07	F2	3.28E+07	F2	3.28E+07	F2	117.07	0.9975	D2	8.04E+10	D2	8.04E+10	D2	8.04E+10	D2	8.04E+10						
0.80	61.61	F2	4.94E+07	F2	4.94E+07	F2	4.94E+07	F2	117.30	0.9992	D2	9.50E+10	D2	9.50E+10	D2	9.50E+10	D2	9.50E+10						
0.85	61.61	F2	5.24E+07	F2	5.24E+07	F2	5.24E+07	F2	118.01	0.9988	D2	1.26E+11	D2	1.26E+11	D2	1.26E+11	D2	1.26E+11						
0.90	62.80	F2	9.20E+07	F2	9.20E+07	F2	9.20E+07	F2	118.41	0.9977	D2	1.52E+11	D2	1.52E+11	D2	1.52E+11	D2	1.52E+11						
0.95	69.83	F2	1.17E+09	F2	1.17E+09	F2	1.17E+09	F2	120.70	0.9983	D2	3.08E+11	D2	3.08E+11	D2	3.08E+11	D2	3.08E+11						
α	Стадия IIb												Стадия III											
	10 °С·мин ⁻¹			20 °С·мин ⁻¹			40 °С·мин ⁻¹			10 °С·мин ⁻¹			20 °С·мин ⁻¹			40 °С·мин ⁻¹								
	E_a	M	A	M	A	M	A	M	A	R^2	M	A	M	A	R^2	M	A	M	A					
0.05	117.70	F3	3.16E+09	F2	3.08E+09	F1	3.00E+09	F1	165.33	0.9990	F3	1.17E+13	F3	1.17E+13	F3	1.17E+13	F3	1.17E+13						
0.10	112.80	F1	1.26E+09	F1	1.26E+09	F1	1.26E+09	F1	180.89	1.0000	F3	7.05E+14	F3	7.05E+14	F3	7.05E+14	F3	7.05E+14						
0.15	116.60	F1	3.82E+09	F1	3.82E+09	F1	3.82E+09	F1	196.69	0.9999	F3	3.12E+16	F3	3.12E+16	F3	3.12E+16	F3	3.12E+16						
0.20	120.86	F1	1.27E+10	F1	1.27E+10	F1	1.27E+10	F1	214.17	0.9999	F3	1.84E+18	F3	1.84E+18	F3	1.84E+18	F3	1.84E+18						
0.25	123.31	F1	2.52E+10	F1	2.52E+10	F1	2.52E+10	F1	233.03	1.0000	F3	1.31E+20	F3	1.31E+20	F3	1.31E+20	F3	1.31E+20						
0.30	126.15	F1	5.45E+10	F1	5.45E+10	F1	5.45E+10	F1	250.09	0.9982	F3	6.18E+21	F3	6.18E+21	F3	6.18E+21	F3	6.18E+21						
0.35	130.38	F1	1.63E+11	F1	1.63E+11	F1	1.63E+11	F1	266.20	0.9962	F3	2.22E+23	F3	2.22E+23	F3	2.22E+23	F3	2.22E+23						
0.40	131.73	F1	2.41E+11	F1	2.41E+11	F1	2.41E+11	F1	282.87	0.9986	F3	8.53E+24	F3	8.53E+24	F3	8.53E+24	F3	8.53E+24						
0.45	133.81	F1	4.22E+11	F1	4.22E+11	F1	4.22E+11	F1	293.22	0.9991	F3	7.82E+25	F3	7.82E+25	F3	7.82E+25	F3	7.82E+25						
0.50	135.87	F1	7.27E+11	F1	7.27E+11	F1	7.27E+11	F1	302.54	0.9882	F3	5.40E+26	F3	5.40E+26	F3	5.40E+26	F3	5.40E+26						
0.55	137.21	F1	1.06E+12	F1	1.06E+12	F1	1.06E+12	F1	306.10	0.9974	F3	1.09E+27	F3	1.09E+27	F3	1.09E+27	F3	1.09E+27						
0.60	138.63	F1	1.55E+12	F1	1.55E+12	F1	1.55E+12	F1	311.78	0.9960	F3	3.11E+27	F3	3.11E+27	F3	3.11E+27	F3	3.11E+27						
0.65	140.69	F1	2.62E+12	F1	2.62E+12	F1	2.62E+12	F1	312.26	0.9940	R4	6.21E+27	R4	6.21E+27	R4	6.21E+27	R4	6.21E+27						
0.70	141.40	F1	3.23E+12	F1	3.23E+12	F1	3.23E+12	F1	317.15	0.9998	R4	1.34E+28	R4	1.34E+28	R4	1.34E+28	R4	1.34E+28						
0.75	142.66	F1	4.69E+12	R2	1.69E+12	F1	4.69E+12	F1	340.77	0.9972	R4	1.29E+30	R4	1.29E+30	R4	1.29E+30	R4	1.29E+30						
0.80	144.64	R2	2.72E+12	R2	2.72E+12	F1	7.93E+12	F1	394.88	1.0000	R4	5.12E+34	R4	5.12E+34	R4	5.12E+34	R4	5.12E+34						
0.85	144.64	R2	2.73E+12	R2	2.73E+12	F1	8.46E+12	F1	438.41	0.9999	R4	9.73E+37	R4	9.73E+37	R4	9.73E+37	R4	9.73E+37						
0.90	145.82	R2	3.73E+12	R2	3.73E+12	R2	3.73E+12	R2	588.26	0.9977	R4	1.31E+50	R4	1.31E+50	R4	1.31E+50	R4	1.31E+50						
0.95	147.16	R2	5.18E+12	R2	5.18E+12	R2	5.18E+12	R2	836.85	0.9977	R4	4.46E+68	R4	4.46E+68	R4	4.46E+68	R4	4.46E+68						

Примечание: α – степень конверсии, E_a – энергия активации, определенная по методу OFW (кДж·моль⁻¹), M – кинетическая модель, A – предэкспоненциальный фактор (с⁻¹). Относительная ошибка не превышает 6 %.

Таблица 3.21 – Средняя эффективная энергия активации и коэффициенты детерминации, полученные с использованием методов OFW, KAS, STK для стадий потери массы при термическом разложении чистого АГ, нанокompозитов АГ-Au⁰

Образец	Метод	Стадия I		Стадия IIa		Стадия IIb		Стадия III	
		$E_a /$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a /$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a /$ кДж· моль ⁻¹	R ²	$E_a /$ кДж· моль ⁻¹	R ²
АГ	OFW	76.5	0.9884	-	-	-	-	364.2	0.9912
	KAS	74.4	0.9863	-	-	-	-	373.3	0.9907
	STK	74.5	0.9863	-	-	-	-	377.0	0.9908
АГ-Au ⁰ (2.0 %)	OFW	57.6	0.9978	116.3	0.9981	133.3	0.9986	328.0	0.9978
	KAS	54.8	0.9973	114.7	0.9979	131.6	0.9984	335.4	0.9977
	STK	54.9	0.9973	114.9	0.9979	131.7	0.9984	335.5	0.9977
АГ-Au ⁰ (10.0 %)	OFW	48.9	0.9990	110.6	0.9960	120.3	0.9965	200.1	0.9964
	KAS	45.5	0.9987	108.4	0.9955	118.4	0.9961	200.1	0.9962
	STK	45.7	0.9988	108.7	0.9956	118.6	0.9960	200.3	0.9963

Примечание: Относительная ошибка определения энергии активации не превышает 5 %.

Рисунки 3.38 и 3.39 показывают кривые зависимости эффективной энергии активации и коэффициента детерминации, построенные в соответствии с методами KAS, OFW, STK для всех стадий декомпозиции нанокompозитов. Данные показывают, что коэффициент детерминации, полученный по методу OFW, имеет наибольшие значения. Зависимость энергии активации от степени конверсии на стадии I потери массы исследуемых нанокompозитов имеет чащеобразную форму. Наблюдается уменьшение эффективной энергии активации с 72.1 до 50.0 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.05-0.20, её постепенный рост до $\alpha = 0.8$, при котором изменение энергии активации значительно, но не велико (22.0 %; это изменение значительно, если разность между максимальным и минимальным значением энергии активации больше 20 % средней энергии активации [263]) и подъем с 61.6 до 69.8 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.85-0.95. Подобное поведение можно наблюдать в случае нанокompозита с большим содержанием нанокompозита золота. Уменьшение энергии активации наблюдается при 0.05-0.20 с 51.2 до 45.0 кДж·моль⁻¹, далее изменение энергии незначительно (9.7%), и наблюдается подъем с 47.6 до 66.1 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии 0.75 до 0.95.

На графиках зависимости энергии активации от степени конверсии для стадии IIa потери массы при разложении обоих нанокompозитов наблюдается медленное увеличение энергии активации (9.7 %), менее выраженное для АГ-Au⁰ (2.0 %) (рис. 3.38 б, 3.39 б). Изменение энергии активации для АГ-Au⁰ (10.0 %) на данной стадии термической деградации можно считать значимым (25.2 %). Как видно из рисунков 3.38 в и 3.39 в, на стадии IIb потери массы нанокompозитов наблюдается быстрый небольшой спад энергии активации при степени конверсии, затем протяженный подъем. Для нанокompозита АГ-Au⁰ (2.0 %) падение энергии активации на данной стадии с 117.7 до 112.8 декомпозиции наблюдается при степени конверсии 0.05-0.1, а увеличение энергии до 147.2 кДж·моль⁻¹ – при 0.15-0.95. Изменение энергии активации не велико (22.5 %).

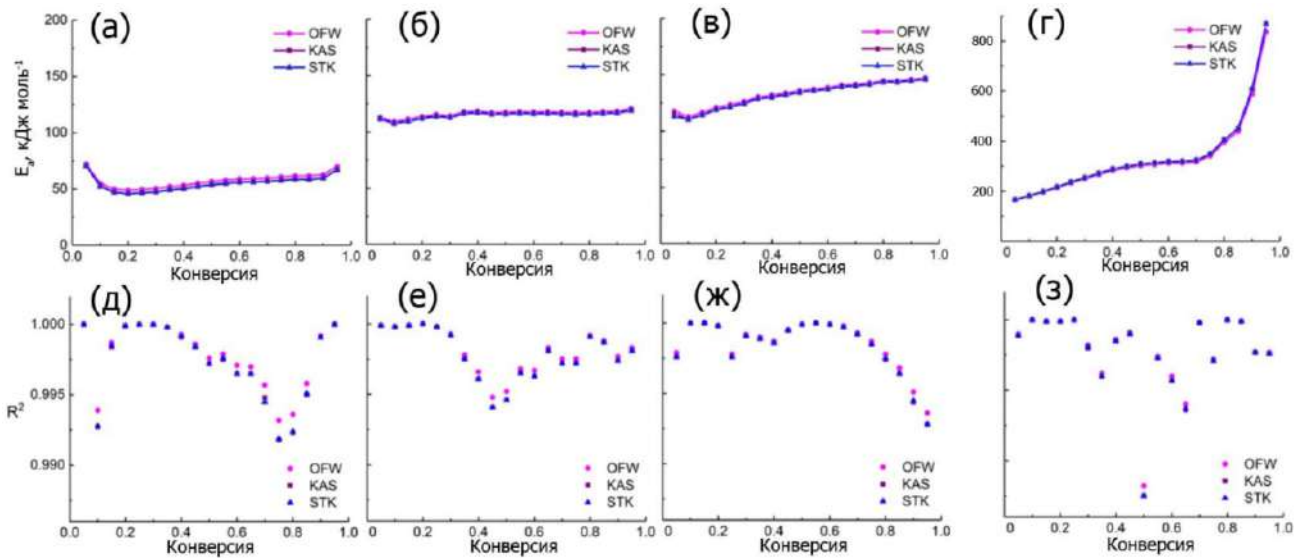


Рисунок 3.38 – Зависимость эффективной энергии активации (верхний ряд) и R^2 (нижний ряд) от степени конверсии, построенная в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Au^0 (2.0 %): для стадии I – а), д), стадии IIa – б), е), стадии IIb – в), ж) и стадии III – г), з)

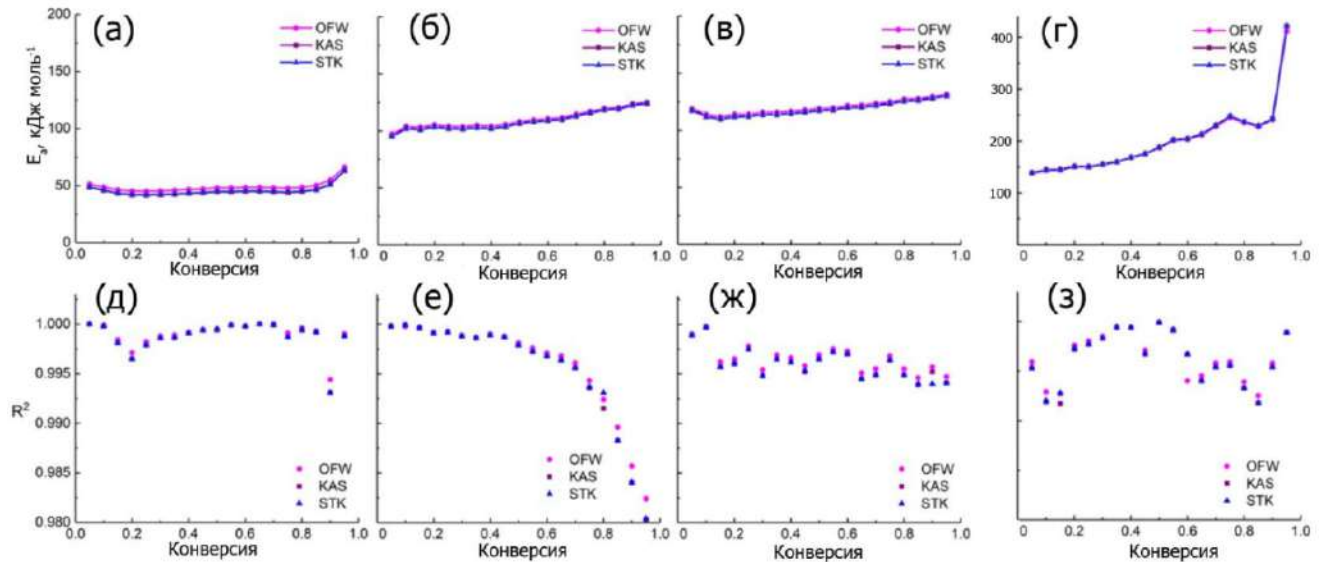


Рисунок 3.39 – Зависимость эффективной энергии активации (верхний ряд) и R^2 (нижний ряд) от степени конверсии, построенная в соответствии с методами KAS, OFW и STK для стадий потери массы при термической деструкции нанокompозита АГ- Au^0 (10.0 %): для стадии I – а), д), стадии IIa – б), е), стадии IIb – в), ж) и стадии III – г), з)

Для нанокompозита АГ- Au^0 (10.0 %) падение энергии активации с 119.0 до 111.9 кДж·моль⁻¹ происходит с увеличением степени конверсии с 0.05 до 0.15. При больших степенях конверсии наблюдается увеличение энергии активации до 131.6 кДж·моль⁻¹. Изменение энергии активации нанокompозита на данной стадии незначительно (16.4 %).

Для кривых зависимости энергии активации от степени конверсии на стадии III потери массы образцов можно выделить три этапа: широкая асимметричная полоса, медленный подъем, затем быстрый подъем энергии активации. С ростом среднего значения наночастиц в нанокompозите максимум полосы смещается в сторону больших значений степени конверсии, медленный подъем энергии активации и её значительный рост происходят быстрее (рис 3.38 г и

3.39 г). Первый этап стадии III потери массы при разложении характеризуется наличием полосы при степени конверсии равном диапазону 0.05-0.70 и 0.05-0.85 для нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %) и АГ-Au⁰ (10.0 %), соответственно. Для нанокompозита АГ-Au⁰ (2.0 %) максимум (311.8 кДж·моль⁻¹) наблюдается при $\alpha = 0.6$. На данном этапе изменение энергии активации значительно (46.3 %). Для нанокompозита АГ-Au⁰ (10.0 %) максимум данной полосы (245.1 кДж·моль⁻¹), наблюдающийся при степени конверсии $\alpha = 0.75$, более явно выражен, а изменение энергии активации для полосы значительно (53.0 %). На втором этапе III стадии деградации наблюдается небольшое увеличение энергии активации с 317.2 до 438.4 и с 227.8 до 240.9 кДж·моль⁻¹ при степени конверсии в диапазоне 0.70-0.85 и 0.85-0.90 для нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %) и АГ-Au⁰ (10.0 %) соответственно. Изменение энергии на данном этапе можно считать значительным (37.0 %) для образца АГ-Au⁰ (2.0 %) и незначительным (6.6 %) для АГ-Au⁰ (10.0 %). Резкое увеличение энергии активации с 438.4 до 836.8 и с 240.9 до 411.6 кДж·моль⁻¹ наблюдается при степени конверсии 0.85-0.95 и при 0.90-0.95 на третьем этапе стадии III потери массы при деструкции нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %) и АГ-Au⁰ (10.0 %), соответственно. Изменение энергии активации на данном этапе значительно для каждого нанокompозита (121.5 и 85.7 %).

Таким образом, при сохранении подобия формы кривых зависимости $E_a(\alpha)$ нанокompозитов наблюдается снижение значений энергии активации на каждой стадии декомпозиции, что проявляется затем и в среднем значении энергии активации. Зависимости эффективной энергии активации от степени конверсии показывают свою явную зависимость от среднего размера наночастиц золота. Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо для стадий деструкции нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %), АГ-Au⁰ (10.0 %), построенные в соответствии с уравнениями (1.15), показаны на рисунке 3.40. Экспериментальные главные графики каждой стадии разложения обоих нанокompозитов подобны друг другу, но имеются и отличия. Форма экспериментальных главных графиков стадии I потери массы подобна аналогичной для матрицы (рис. 3.19 а), поскольку протекают процессы испарения воды. Экспериментальные главные графики стадии I полисахарида соответствуют F-моделям, главным образом, F1 и F2. Экспериментальные главные графики, построенные для стадии I нанокompозитов АГ-Au, связанной с испарением поглощенной воды, также соответствуют моделям, основанным на порядке реакции. В случае нанокompозита АГ-Au (2.0 %) при степени конверсии $\alpha < 0.3$ наблюдаемые термоактивированные процессы можно описать F3 моделью. При больших значениях α экспериментальные графики данной стадии декомпозиции соответствуют модели F2. Как видно из данных для нанокompозита АГ-Au (10.0 %), с увеличением среднего размера наночастиц в нанокompозите переход от модели F3 к F2

осуществляется через модель F1, то есть наблюдается две смены кинетической модели F3-F1 и F1-F2 в области $\alpha = 0.4$ и $\alpha = 0.75$, соответственно.

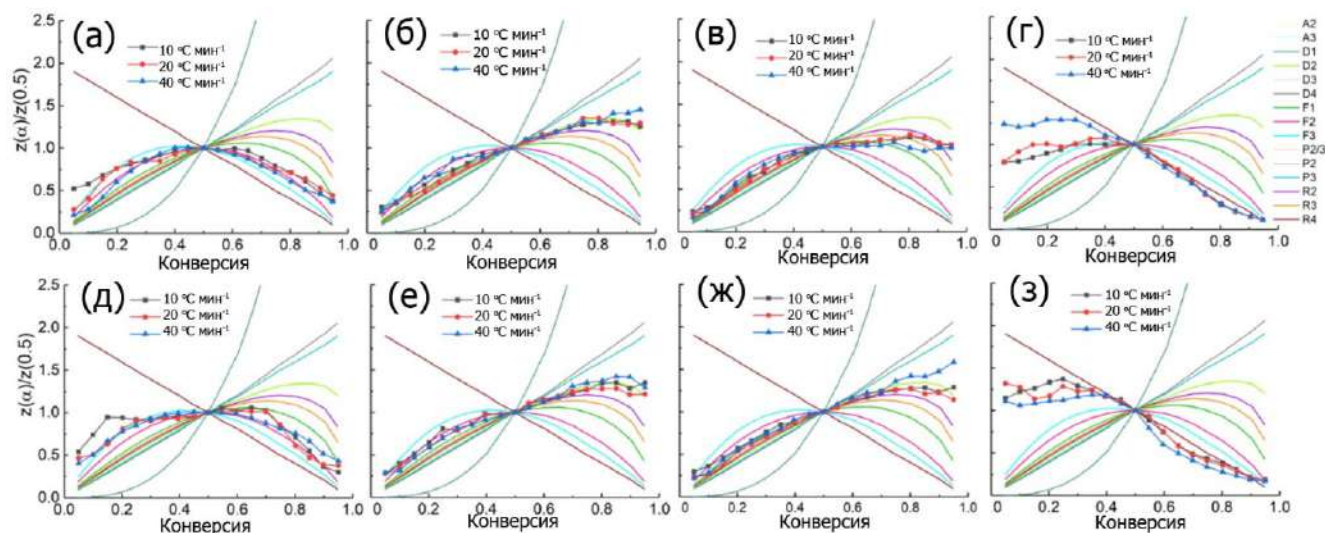


Рисунок 3.40 – Теоретические и экспериментальные главные графики Криадо для стадии I – а), д), стадии IIа – б), е), стадии IIб – в), ж), стадии III – г), з) термической деструкции нанокompозитов АГ-Аu⁰ (2.0 %) (верхний ряд) и АГ-Аu⁰ (10.0 %) (нижний ряд)

Экспериментальные главные графики, определенные для стадии IIа потери массы при термической деструкции нанокompозитов и показанные на рисунке 3.40, соответствуют F-моделям. Процессы деструкции соответствуют для нанокompозита АГ-Аu (2.0 %) преимущественно F1 модели при $\alpha < 0.55$, для АГ-Аu (10.0 %) – F2 модели при $\alpha < 0.50$. При больших α экспериментальные графики обоих нанокompозитов соответствуют D2 модели. Экспериментальные главные графики стадии IIб нанокompозита АГ-Аu (2.0 %) соответствуют F1 модели вплоть до $\alpha = 0.75$, при больших степенях конверсии наблюдается соответствие R2 модели. По данным рисунка 3.40, для нанокompозита АГ-Аu (10.0 %) при $\alpha < 0.50$ наиболее подходящей эффективной кинетической моделью являются F-модели, преимущественно F1 модель. При $\alpha > 0.50$ наблюдается соответствие экспериментальных графиков модели D2. Стадии IIб и III потери массы при деструкции нанокompозитов перекрываются в значительной степени, они связаны с основными процессами деградации нанокompозитов. Форма визуально объединенных экспериментальных графиков Криадо для стадий IIб и III немного угловата, но она подобна похожей на полукруг форме экспериментального графика основной стадии деградации (стадия II потери массы) полисахарида (рис. 3.19 б).

На стадии III происходят основные процессы термической деструкции нанокompозитов. Как видно из рисунка 4.25 г, з, можно считать, что экспериментальные главные графики, построенные для стадии III потери массы при термической деструкции обоих нанокompозитов, соответствуют модели F3 при степени конверсии $\alpha < 0.55$ для образца АГ-Аu (2.0 %) и при $\alpha < 0.45$ для АГ-Аu (10.0 %). При больших значениях степени конверсии наблюдается переход к модели R4.

Наиболее подходящие кинетические модели стадий декомпозиции нанокompозитов АГ-Au (2.0 %) и АГ-Au (10.0 %) показаны в таблицах 3.19 и 3.20. Анализ главных графиков Криадо, выполненный для различных стадий декомпозиции нанокompозитов, показывает, что наличие нанокочастиц Au и их средний размер влияет на характер протекающих при нагреве процессов дегградации.

В соответствии с уравнением (1.10), на основе определенных значений энергии активации и кинетической модели можно определить предэкспоненциальный фактор. Вычисленные кинетические параметры показаны в таблицах 3.19 и 3.20. Полученные значения предэкспоненциального фактора показывают, что форма кривой зависимости $\log A(\alpha)$ подобна форме кривой $E_a(\alpha)$. На основе средних значений предэкспоненциального фактора (табл. 3.21) можно заключить, что проявляющие себя на стадии I потери массы обоих нанокompозитов реакции являются, главным образом, поверхностными (испарение воды), а реакции, протекающие на стадии III потери массы, имеют сложный характер.

Таблица 3.21 – Средний эффективный предэкспоненциальный фактор, определенный для стадий деструкции нанокompозитов АГ-Au⁰ для различных скоростей нагрева

Образец	$B / ^\circ\text{C мин}^{-1}$	Стадия I	Стадия IIa	Стадия IIb	Стадия III
		A / c^{-1}	A / c^{-1}	A / c^{-1}	A / c^{-1}
АГ-Au ⁰ -1 (2.0 %)	10	1.53E+08	1.20E+11	1.54E+12	2.35E+67
	20	1.53E+08	1.20E+11	1.38E+12	2.35E+67
	40	1.51E+08	1.20E+11	2.11E+12	2.35E+67
АГ-Au ⁰ -2 (10.0 %)	10	1.94E+06	3.39E+11	8.87E+10	7.44E+31
	20	1.94E+06	3.39E+11	8.66E+10	7.44E+31
	40	1.98E+06	3.35E+11	8.87E+10	7.44E+31

Примечание: Относительная ошибка определения энергии активации не превышает 8 %.

Исследование показало, что средний размер наночастиц золота оказывает значительное влияние на кинетику пиролиза нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %) и АГ-Au⁰ (10.0 %). Это проявляется как на кривых ТГ, ДТГ, ДСК, МС, так и в значениях полученных кинетических параметров. По данным ТГ, ДТГ, ДСК, МС, средний размер наночастиц влияет как на смещение стадий декомпозиции, зафиксированных на ТГ кривых матрицы, так и на сдвиг связанных с присутствием наночастиц новых стадий (IIa и IIb), занимающих промежуточное положение между стадиями декомпозиции АГ. С ростом среднего размера наночастиц термическая дегградация нанокompозита начинается раньше и при меньшей температуре образца, в том числе и по сравнению с данными для АГ. С ростом среднего размера наночастиц уменьшается среднее значение энергии активации и средний предэкспоненциальный фактор. Полученные в ходе исследования значения кинетических триплетов позволяют получить следующий обобщенный вид кинетики процессов термической деструкции нанокompозитов АГ-Au⁰ (2.0 %) и АГ-Au⁰ (10.0 %):

- Испарение молекул воды (стадия I потери массы образца). Зависимость энергии от степени конверсии характеризуется наличием условно протяженного плато, на котором изменение

либо значимо, но не велико (АГ-Au⁰ с 2.0 %), либо незначительно (АГ-Au⁰ 10.0 %). Среднее значение энергии активации понижается с ростом среднего размера наночастиц с 57.6 до 48.9 кДж·моль⁻¹. Процессы описываются F-моделями, с преобладанием F2 (АГ-Au⁰ 2.0 %) и F1 (АГ-Au⁰ 10.0 %) моделей. Частота столкновений между реагирующими молекулами не велика (предэкспоненциальный фактор равен величине порядка не больше +8). Нагрев не привел к структурным изменениям полисахарида, протекают процессы испарения. На масс-спектрах зафиксирована вода, гидроксильные группы и гидроксоний;

- Инициированная наночастицами и нагревом (в том числе нагревом наночастиц) стадия II потери массы, протекающая двухстадийно (стадии IIa и IIb), когда запускаются процессы термической деструкции полисахаридной матрицы. На каждой стадии наблюдается постепенный рост энергии активации, при этом с ростом среднего размера наночастиц в нанокompозите среднее значение энергии активации падает с 116.3 до 110.6 (стадия IIa) и с 133.3 до 120.3 (стадия IIb) кДж·моль⁻¹. На стадии IIa наблюдающееся превалирование F модели сменяется двунаправленными диффузионными процессами (моделью D2), На стадии IIb процессы, соответствующие F1 модели, сменяются либо R2 (АГ-Au⁰ с 2.0 %), либо D2 моделью (АГ-Au⁰ с 10.0 %). Наблюдается повышение вибрационной частоты, по сравнению со стадией I, т.к. предэкспоненциальный фактор увеличился до величины порядка +12. С ростом среднего размера наночастиц частота снижается, главным образом, на стадии IIb. Масс-спектры показывают испарение воды, гидроксильных групп, а также углеродсодержащие летучие продукты реакций, свидетельствующие о начальной деградации полисахарида.
- Пиролиз матрицы, вызванный нагревом и катализируемый наличием теплопроводящих золотых наночастиц (завершающая стадия III потери массы при термическом разложении нанокompозитов), а также возможное плавление наноразмерного Au. Заметное изменение характера преобразования энергии активации с ростом степени конверсии. Протяженный максимум сменяется поэтапным подъемом энергии активации. Среднее значение энергии снижается с 328.0 до 200.1 кДж·моль⁻¹. Наблюдается переход от F3 модели к R4 модели случайной нуклеации (процессы дегидратации и декомпозиции матрицы в результате взаимодействия случайно распределенных реакционных центров). Значительно увеличивается вибрационная частота (предэкспоненциальный фактор увеличивается до величин порядка +67 и +31), т.е. в ходе деградиционных процессов данной стадии, вызванных формированием высокоактивных реакционных центров, полимер претерпевает значительные структурные изменения. Как показывают масс-спектры, наблюдается деградация полимерной матрицы, её фрагменты активно взаимодействуют друг с другом и с продуктами реакций с испусканием ряда летучих продуктов. Наночастицы Au

катализируют процессы деградации матрицы и её фрагментов за счет реакций внутримолекулярной дегидратации макромолекул АГ, и из-за формирования в присутствии наночастиц локальных неравномерно распределенных в полимере областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов наночастиц-полимер.

3.3.9 Эмпирическая модель термостойкости нанокомпозитов в зависимости от параметров АГ-основанных нанокомпозитов

Экспериментально зарегистрированное уменьшение термостойкости (T_{011}) образца после формирования в нем наночастиц можно связать с изменением его значения теплопроводности: введение более теплопроводящего наполнителя в матрицу с меньшей теплопроводностью приводит к большей теплопроводности образца. Если образец способен пропустить через себя больше тепла, то матрица, а значит и композит будут разрушаться быстрее, т.е. термостойкость нанокомпозитов уменьшается с ростом их теплопроводности. С другой стороны, даже в отсутствие значимого влияния неорганической нанофазы на эффективную теплопроводность нанокомпозита, снижение термостойкости образцов с ростом среднего размера наночастиц может обеспечиваться формированием локальных областей увеличенной теплопроводности вблизи интерфейсов полимер-наночастица.

Оценим грубо влияние нанофазы на эффективную теплопроводность АГ-основанных нанокомпозитов. Теплопроводность определяется параметрами полимер-неорганических нанокомпозитов – химическим строением компонентов (их природой), объемной долей наночастиц и межчастичным расстоянием. Для определения объемной доли наночастиц в нанокомпозите φ_H использовали выражения:

$$\varphi_H = \frac{V_H}{V_{HK}} = \frac{m_H}{\rho_H} / \frac{m_{HK}}{\rho_{HK}} = W \frac{\rho_{HK}}{\rho_H} \quad (3.4)$$

где φ_H – объемная доля наночастиц в композите, W – массовая доля наночастиц и полимера, ρ_{HK} – плотность нанокомпозита, ρ_H – плотность наночастиц. Плотность наночастиц Ag и Au известна из литературных источников – 10.5 и 19.3 г·см⁻³ соответственно [267, 268]. Плотность Bi₂Te₃ равна 7.7 г·см⁻³ [269]. Плотность АГ определяли пикнометрическим методом [270]. Было произведено четыре взвешивания: пустого пикнометра; пикнометра с образцом внутри; пикнометра с образцом, наполненного спиртом до определенной отметки; пикнометра, содержащего исключительно спирт вплоть до той же отметки. Плотность полисахарида ρ_S определяли по формуле:

$$\rho_S = \rho_F \frac{m_p - m_0}{m_F - m_{pF} + m_p} \quad (3.5)$$

где ρ_F – плотность этилового спирта, m_0 – масса пустого пикнометра, m_p – масса пикнометра с образцом, m_{pF} – масса пикнометра с образцом и спиртом, m_F – масса пикнометра со спиртом.

Вычисления показали, что плотность АГ равна 0.154 г см^{-3} . Для сравнения, плотность целлюлозы равна 1.5 г см^{-3} [271]. Как приводится в работе [272], при содержании наполнителя до 40 % плотность композита определяется, главным образом влиянием матрицы. Результаты вычисления объемной доли наночастиц в нанокompозитах на основе АГ в предположении равенства плотности нанокompозита и матрицы показаны в табл. 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты вычисления параметров и эффективной теплопроводности нанокompозитов на основе АГ

Образец	Объемная доля φ_n	Межчастичное расстояние L , нм	Эффективная теплопроводность, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Используемые постоянные	Метод вычисления теплопроводности
АГ- Ag^0 (0.5 %)	$7.33\cdot 10^{-5}$	54.8	0.03701	$\lambda_{\text{AG}} = 0.037 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	Волков [273]
АГ- Ag^0 (3.5 %)	$5.13\cdot 10^{-4}$	38.1	0.03704	$\lambda_{\text{Ag}} = 0.300 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	
АГ- Ag^0 (16.5 %)	$2.42\cdot 10^{-3}$	85.0	0.03718	$\rho_{\text{AG}} = 0.154 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ $\rho_{\text{Ag}} = 10.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	
АГ- Au^0 (2.0 %)	$1.5\cdot 10^{-4}$	134.5	0.03701	$\lambda_{\text{AG}} = 0.037 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	
АГ- Au^0 (10.0 %)	$8.0\cdot 10^{-4}$	100.0	0.03707	$\lambda_{\text{Au}} = 0.635 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ $\rho_{\text{AG}} = 0.154 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ $\rho_{\text{Au}} = 19.32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	
АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %)	$7.2\cdot 10^{-4}$	268.5	0.03705	$\lambda_{\text{AG}} = 0.037 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	
АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %)	$2.0\cdot 10^{-3}$	Не требуется	0.03730	$\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 0.3 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ $\rho_{\text{AG}} = 0.154 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ $\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 7.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	Ходунков [274]

Примечание: λ_{AG} и ρ_{AG} – теплопроводность и плотность арабиногалактана, λ_{Ag} и ρ_{Ag} – теплопроводность и плотность наночастиц серебра, λ_{Au} и ρ_{Au} – теплопроводность и плотность наночастиц золота, $\lambda_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ и $\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ – теплопроводность и плотность наночастиц теллурида висмута.

Для определения межчастичного расстояния использовали формулу, использованную в работе [275]:

$$L = \left(\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 2 \right) \frac{D}{2} \quad (3.6)$$

где L – межчастичное расстояние, φ_n – объемная доля наночастиц в композите, D – средний диаметр наночастиц.

Согласно проведенному термическому анализу АГ-основанных нанокompозитов с металлической нанофазой (Ag^0 , Au^0), введение наночастиц в полимер, а также изменение параметров композитов, а именно рост процентного содержания и среднего наночастиц приводит к сокращению термостойкости образцов (T_{0II}). Объяснить наблюдаемую зависимость можно на основе следующей модели. Полимер-неорганический нанокompозит является представителем неупорядоченных гетерогенных систем. Свойства таких объектов зависят от их параметров. В составе нанокompозита можно выделить два основных компонента (нанофазу и

матрицу), а также интерфазу как область композита при границе раздела сред нанофазы-матрица. В силу специфики метода получения нанокompозиты на основе АГ не имеют в своем составе области, в которых наночастицы располагались бы приоритетно: структурные полости полисахарида, послужившие нанореакторами-стабилизаторами наночастиц, распределены однородно, встречаются с равной степенью вероятности. В связи с этим можно мысленно композит, как и матрицу (рис 3.41 а), разделить на некоторые небольшие области, например в форме куба. Свойства данного куба будут равноценны свойствам композита (рис. 3.41 б).

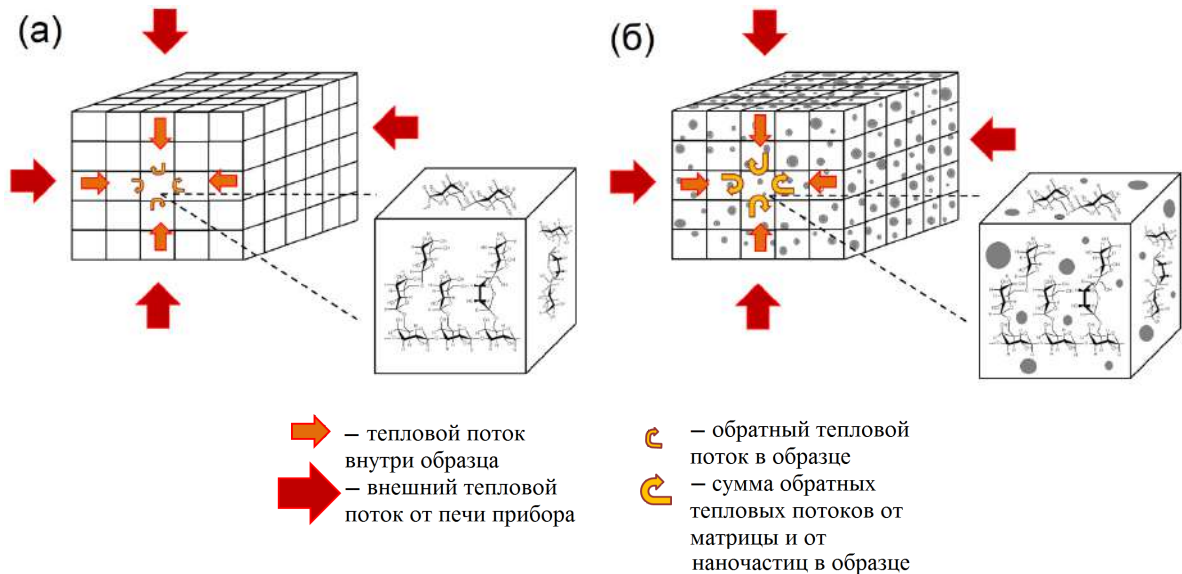


Рисунок 3.41 – (а) АГ, (б) нанокompозит на основе АГ

Внешний нагрев в приборе термического анализа приводит к процессам теплопереноса (теплопроводность) внутри образца от внешних более нагретых кубов к внутренним менее нагретым. В соответствии с программой нагрева обозначенные процессы повторяются непрерывно. Система стремится обрести тепловое равновесие, однако в условиях постоянного внешнего нагрева это невозможно.

Поскольку композит состоит из компонентов, имеющих различные теплофизические свойства, в частности теплопроводность, данные свойства композитов имеют некоторое отличное значение. Теплопроводность наномасштабного серебра, согласно данным литературы, принимает значения в диапазоне от 0.3 до 0.6 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [259, 276, 277], золота – от 0.635 до 0.673 Вт м⁻¹ К⁻¹ [265], теллурида висмута – от 0.3 (30 нм) и 0.5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ (60 нм) до 1.4-1.8 для плоских многоугольников [278-280]. Данная физическая величина варьирует в зависимости от размера наночастиц. Так, например для наночастиц никеля с ростом их среднего размера с 10 до 70 нм наблюдается увеличение теплопроводности наночастиц с 36.7 до 74.5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [281]. Теплопроводность полисахаридных матриц изменяется в пределах от 0.037 до 0.042 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [256]. Логично предположить, что под действием внешнего нагрева компоненты композита, обладающие различными теплофизическими свойствами, ведут себя по-разному: наночастицы

в силу большей теплопроводности пропускают через себя тепло эффективнее, чем полимер, передавая его окружающим макромолекулам полисахарида, и без того испытывающим внешний нагрев и получающим таким образом некоторый «вторичный» нагрев от наночастиц металла. Такой усиленный нагрев (первичный нагрев от печи прибора и от разогретых наночастиц) приводит к меньшей термостойкости композита по сравнению с матрицей при равных условиях эксперимента. Согласно научной литературе, подобное поведение – уменьшение термостойкости композитов с ростом содержания нанофазы наблюдали для нанокомпозитов политетрафторэтилена и нанопластинок графена [282]. С другой стороны, носители тепла способны отклоняться от границы раздела полимер-наночастица дополнительно к другим носителям тепла, приведенным в направленное движение по матрице внешним нагревом образца. Создаются локально расположенные области активного движения носителей тепла, в результате чего наблюдается термическая деструкция композита, тем большая, чем больше содержание нанофазы (рис. 3.42).

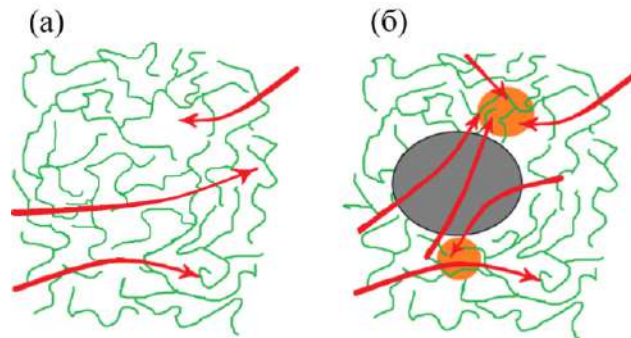


Рисунок 3.42 – (а) движение носителей тепла в полимере, (б) области активного движения (рыжий цвет) носителей тепла в полимер-неорганическом нанокомпозите вблизи наночастицы (серый цвет)

Для оценки теплопроводности нанокомпозитов на основе АГ использовали две математических модели, предложенные и экспериментально обоснованные в работах [273, 274]. Волков Д.П. и др. мысленно разбивают нанокомпозит на равные кубы, описанные вокруг сферической наночастицы, либо на кубы матрицы (рис. 3.43) [273].

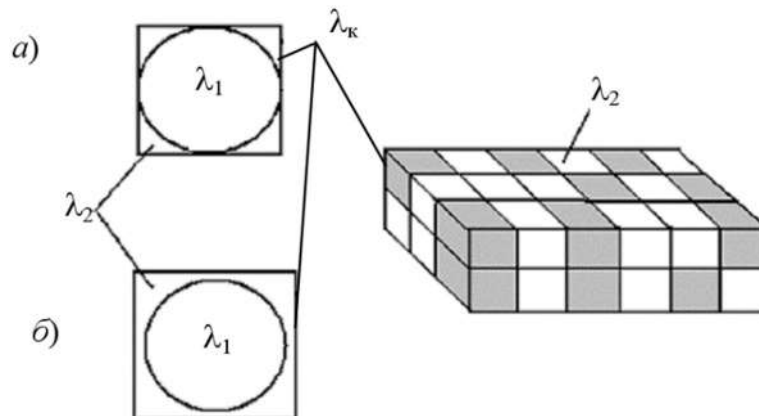


Рисунок 3.43 – Разбиение нанокомпозита на фрагменты по модели Волкова, (а) – без учета интерфазы, (б) – с учетом того, что теплопроводность матрицы и полимера в интерфазе совпадают [260]

Модель Волкова использовали для вычисления эффективной теплопроводности нанокompозитов с наночастицами сферической формы.

Эффективную теплопроводность куба с наночастицей с учетом интерфазы определяется по формуле:

$$\lambda_k = \lambda_2 \left[0.215 \frac{1 + 9.33h}{1 + 3h} + \frac{1.57}{(1 + 3h)(1 - \nu)} \left(\frac{1 + h}{1 - \nu} \ln \frac{1 + h}{h + \nu} - 1 \right) \right] \quad (3.7)$$

где λ_k – эффективная теплопроводность куба с наночастицей, λ_2 – теплопроводность куба матрицы, $h=L/r$ – относительная толщина полимерной прослойки (интерфазы), L – среднее межчастичное расстояние, r – средний радиус наночастиц, $\nu = \lambda_2/\lambda_1$, λ_1 – теплопроводность наночастицы.

Эффективная теплопроводность нанокompозита определяется по формуле:

$$\lambda = \lambda_k (m_1^1)^2 + 4m_1^1 m_2^1 \frac{\lambda_k \lambda_2}{\lambda_k + \lambda_2} + \lambda_2 (m_2^1)^2 \quad (3.8)$$

где λ_k – эффективная теплопроводность куба с наночастицей, λ_2 – теплопроводность куба матрицы, $m_1^1 = \frac{1+3h}{1-0,476} \varphi_n = 1.91(1 + 3h)\varphi_n$ – объемная доля кубов с наночастицей, φ_n – объемная доля наночастиц в композите, $m_2^1 = 1 - m_1^1$ – объемная доля матрицы.

В работе [274] Ходунков В.П. и др. предлагают мысленно разбить нанокompозит на прямоугольные параллелипеды, каждый из которых является либо матрицей, либо наночастицей. Такой нанокompозит можно представить как параллельные цепи сменяющих друг друга параллелипедов (рис. 3.44). Тогда эффективная теплопроводность определяется по формуле:

$$\lambda_{эфф} = 2 \left(\frac{1}{a\lambda_1 + b\lambda_2} + \frac{a}{\lambda_1} + \frac{b}{\lambda_2} \right)^{-1}, \quad a = \frac{X_1}{X_1 + X_2}, b = \frac{X_2}{X_1 + X_2} \quad (3.9)$$

где в скобках представлена сумма теплосопровитлений параллелипеда в направлении параллельном и перпендикулярном его слоям, $\lambda_{эфф}$ – эффективная теплопроводность нанокompозита, λ_1 – теплопроводность матрицы композита, λ_2 – теплопроводность наночастиц, a и b – толщина параллельно расположенных слоев в кубике, X_1 и X_2 – относительное объемное содержание матрицы и нанофазы. Модель Ходункова использовали для вычисления теплопроводности нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %) с наночастицами эллипсоидно-стержневой формы. Результаты вычислений показаны в таблице 3.22.

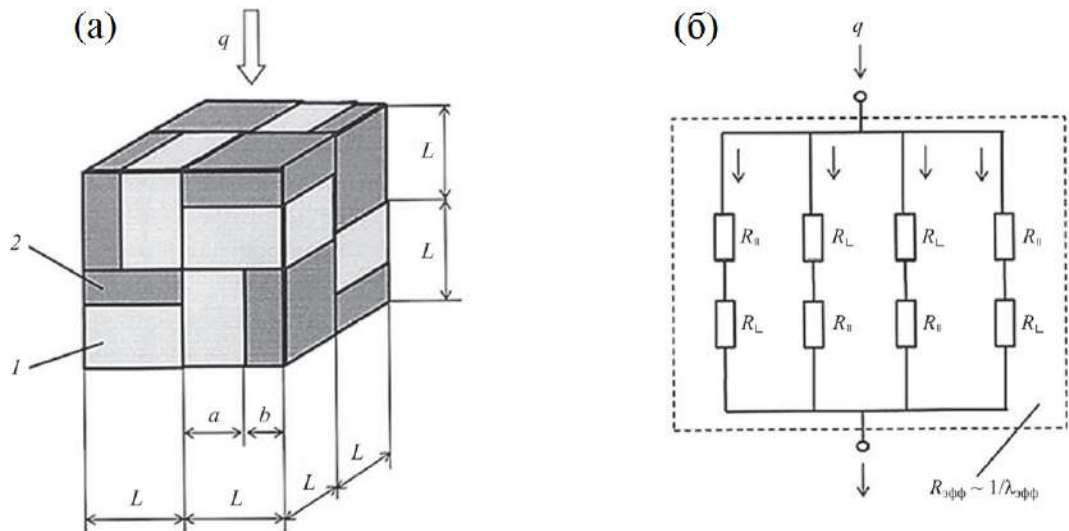


Рисунок 3.44 – а) Фрагмент двухкомпонентного нанокompозита, б) электрическая схема замещения теплового сопротивления фрагмента нанокompозита [274]

Проведенные вычисления показали, что с ростом содержания нанofазы теплопроводность нанокompозитов на основе АГ увеличивается незначительно. Следует отметить, что электропроводность таких композитов увеличивается на достаточно небольшую величину; вследствие того, что теплопроводность и электропроводность частично осуществляется одними и теми же носителями, данные процессы взаимосвязаны. Так, электропроводность нанокompозитов АГ- Ag^0 с ростом содержания с 5.1 до 10 % с увеличением среднего размера с 6.9 до 8.0 нм увеличивается с $1.1 \cdot 10^{-10}$ до $3.8 \cdot 10^{-10}$ См·см $^{-1}$, а для нанокompозитов АГ- Au^0 с ростом содержания нанofазы 4.5-11.9 % с увеличением среднего размера частиц от 5.2 до 8.2 нм – с $1.1 \cdot 10^{-10}$ – $3.8 \cdot 10^{-10}$ См·см $^{-1}$ [185].

Увеличение теплопроводности с введением и ростом процентного содержания неорганической нанofазы в нанокompозите ранее наблюдали, например, для нанокompозитов ПЗГТ- Bi_2Te_3 [283] и ПММА- Cu [284]. С ростом содержания неорганических наночастиц теплопроводность нанокompозитов ПЗГТ- Bi_2Te_3 увеличивается и не изменяется сильно: 0.55-0.6 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$. В композитах ПММА- Cu теплопроводность увеличивается от 0.4 до 1.2 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$ с ростом содержания наночастиц и увеличением их среднего размера от 30 до 100 нм. Однако, исходя из предоставленной авторами зависимости теплопроводности от объемной доли наночастиц, для наночастиц размером 17 нм теплопроводность стоило бы ожидать при 0.35 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$, а для наночастиц ещё более маленького размера – в области значений теплопроводности 0.30-0.35, т.е. они отличались бы на крайне малую величину. Следует отметить, что с увеличением содержания наночастиц, термостойкость нанокompозитов ПММА- Cu также сокращается: параметр T_{mp} уменьшается с 367.7 до 279.3 °С.

Поскольку эффективная теплопроводность нанокompозитов практически не изменяется с введением и ростом наночастиц, наблюдаемое уменьшение термостойкости образцов, по-

видимому, связано в большей степени с формированием областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов полимер-наночастица с локальным нагревом композита. В таких областях в теплопереносе участвуют носители тепла, направленные внешним нагревом композита и рассеянные от нанофазы вследствие несовпадения структур компонентов композита [249].

3.4 Термическая деструкция и термостойкость ПАНИ, нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)

3.4.1 Термическая деструкция ПАНИ

Термическая деструкция ПАНИ достаточно подробно описана в научной литературе [285-287]. Так, в соответствии со сведениями работы [286], на кривой ТГ ПАНИ может наблюдаться как две, так и три стадии потери массы. Авторы наблюдали трехстадийную потерю массы солевой системы ПАНИ-НСI: 5–6 % потеря массы при испарении воды на первой стадии вплоть до 383 К, 4 % потеря массы на второй стадии в диапазоне температур 383–583 К, связанная и с удалением связанной воды, и с процессом дедопирования; самая большая потеря массы на третьей стадии, обусловленная разложением ПАНИ. Завершение термической деструкции ПАНИ наблюдали при 873 К [286]. Авторы в работе [285] представили данные об одностадийной деструкции ПАНИ-НСI. Испарение молекул воды и связанную с ним стадию потери массы на 8 % наблюдали при 363 К, а разложение ПАНИ – в диапазоне температур 473–893 К, при этом на кривой ДТГ отображался пик при 673 К. Процесс деструкции завершился при 893 К. В работе [287] авторы наблюдали на кривой ТГ трехстадийную потерю массы ПАНИ. В соответствии с кривой ДСК, при 373 К протекало испарение воды. Затем в области температур 523–573 °С в форме плеча наблюдали разрушение мономеров малого молекулярного веса и частичное дедопирование полимера. Термическая деструкция ПАНИ и его последующее плавление соответствовало экзотермическому пику при 653.3 К и эндотермическому пику при 768.7 К соответственно.

Кривые ТГ, ДТГ и ДСК образцов ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) показаны на рис. 3.45. Параметры термической деструкции образцов приведены в таблице 3.23 [288, 289]. Представленные в настоящем исследовании результаты термической деструкции ПАНИ, зафиксированные с помощью СТА, хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [287]. На кривой ТГ синтезированного образца ПАНИ наблюдается трехстадийная потеря массы (см. рис. 3.45). Стадия I потере массы (9 %), связанная с испарением воды, обнаруживается в диапазоне температур 300–414 К с минимумом на кривой ДТГ при 353 К. На кривой ДСК ПАНИ наблюдается эндотермический эффект при 358 К. На масс-спектрах наблюдается испускание соединений с массовыми числами 19, 18, 17 (прил. 1, рис. 1.9). Стадия II потери массы (0.6 %) ПАНИ представлена на кривых ДТГ и ДСК

едва заметным минимумом и экзотермическим плечом в области температур 439–492 К и при 478 К соответственно.

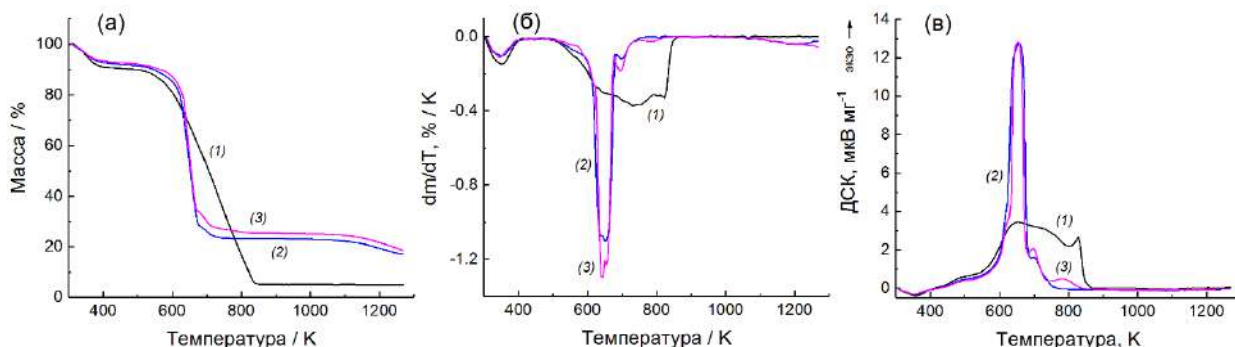


Рисунок 3.45 – а) Кривые ТГ, б) ДТГ, в) ДСК образцов ПАНИ (1), ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) (2) и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) (3); относительная погрешность измерения прибором температуры не превышает ± 2.5 %, теплового потока ± 2 %; цифровое разрешение по массе составляет 0.025 мкг

Таблица 3.23 – Параметры термической деструкции ПАНИ и полимер-неорганических нанокомпозитов на его основе при скорости $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$: температура начала (T_{onset}) и завершения (T_{offset}) разложения, температура максимальной скорости деструкции (T_{peak}), потеря массы на стадии деструкции (ML)

Образец	Данные ТГ			Данные ДСК		
	ПАНИ	ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %)	ПАНИ- Bi_2Te_3 - МУНТ (7.3 %)	ПАНИ	ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %)	ПАНИ- Bi_2Te_3 - МУНТ (7.3 %)
Стадия I						
$T_{\text{onset}} / \text{K}$	300	300	300	-	-	-
$T_{\text{offset}} / \text{K}$	414	394	395	-	-	-
$T_{\text{peak}} / \text{K}$	352.5	351	346	358 эндо	357 эндо	353 эндо
ML / %	9.0	7.1	6.4	-	-	-
Стадия II						
$T_{\text{onset}} / \text{K}$	439	439	439	-	-	-
$T_{\text{offset}} / \text{K}$	492	503	513	-	-	-
$T_{\text{peak}} / \text{K}$	439–492	439–503	439–513	478 пл	493 пл	479 пл
ML / %	0.6	0.8	1.1	-	-	-
Стадия III						
$T_{\text{onset}} / \text{K}$	489	503	513	-	-	-
$T_{\text{offset}} / \text{K}$	850	760	845	-	-	-
$T_{\text{peak}} / \text{K}$	560, 644, 743, 820	562, 637, 652, 699	620, 642, 655, 695, 783	650 экзо 733 экзо 803 эндо	618 экзо 641 экзо 658 экзо 701 экзо	620 экзо 645 экзо 654 экзо 698 экзо 782 экзо
ML / %	84.7	68.0	66.4	-	-	-
Стадия IV						
$T_{\text{onset}} / \text{K}$	-	1052	1052	-	-	-
$T_{\text{offset}} / \text{K}$	-	>1250	>1250	-	-	-
$T_{\text{peak}} / \text{K}$	-	1210	>1210	-	-	-
ML / %	-	6.4	6.3	-	-	-

Примечание: эндо – эндотермический эффект, экзо – экзотермический эффект, пл – тепловой эффект, выраженный в виде плеча.

На масс-спектрах данной стадии потери массы зарегистрировано преобладание летучих продуктов с массовыми числами 28–38, появляющихся при нагреве, вероятно, в результате дедопирования полимера (удаления HCl) и низкомолекулярных мономеров

Стадия III наибольшей потери массы ПАНИ (84.7 %), связанная непосредственно с его термическим разложением, зарегистрирована на кривой ТГ в области температур 492–850 К.

Последующий нагрев образца не приводит к потери массы, остаточная масса остается неизменной (5 %).

Термическая деструкция ПАНИ на стадии III, обусловленная протеканием сложных термоактивированных процессов, представлена на кривой ДТГ перекрывающимися термическими событиями с плечами при 560, 644 и минимумами при 743, 820 К (рис. 3.45 б и в) Данные события отображаются также на кривой ДСК в виде экзотермических максимумов при 650, 733 К и эндотермического минимума при 803 К (табл. 3.23). Плечу при 560 К на кривой ДТГ соответствует испускание веществ, главным образом, с массовыми числами 35 (-Cl), 41 (C_2H_3N из ароматических N-метил-гетероциклов). Термическим событиям при 371, 470, 530 °С соответствует испускание продуктов термического разложения ПАНИ, идентифицирующееся набором максимумов, которым соответствуют массовые числа 30-32.

3.4.2 Термическая деструкция нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %)

Как показывают данные СТА (рис. 3.45, табл. 3.23), наличие наночастиц Bi_2Te_3 в матрице ПАНИ определяющим образом влияет на характер протекающих термодеструкционных процессов. Первая стадия потери массы (7.1 %) нанокompозита – удаление молекул воды – наблюдается при 300–394 К с пиком на кривой ДТГ при 351 К и фиксацией на кривой ДСК эндотермического эффекта при 357 К. Уменьшение потери массы при добавлении наночастиц наблюдалось ранее в некоторых полимер-неорганических нанокompозитах [290, 291]. Его можно объяснить меньшей гигроскопичностью нанокompозита, по сравнению полимерной матрицей. Стадия II потери массы (0.8 %) наблюдается на кривых ТГ и ДТГ в диапазоне температур 439–503 К, на кривой ДСК она зарегистрирована в виде экзотермического плеча в области 493 К. Стадия III потери массы (68 %) нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), обусловленная его термической деструкцией, наблюдается в более узком диапазоне температур (503-760 К), по сравнению с матрицей (492-850 К). Термическое разложение нанокompозита протекает в четыре этапа: на кривой ДТГ зафиксировано наличие плеча при 562 К, двух перекрывающихся термических событий при 637 и 652 К, события при 699 К. На кривой ДСК данным термическим процессам соответствуют: плечо при 618 К, два сильно перекрывающихся эффекта при 641 и 658 К, а также экзотермический эффект при 701 К. Стадия III потери массы сопровождается испусканием летучих продуктов реакции с массовыми числами 15–35 (прил. 1, рис. 1.10). Следует отметить, что наличие наночастиц Bi_2Te_3 в ПАНИ приводит к возникновению стадии IV потери массы. Начало данной стадии зарегистрировано при 1052 К, завершение её выходит за область измерения (более 1250 К), при этом на кривой ДТГ наблюдается явный минимум при 1210 К. Согласно данным ДСК, присутствует слабый экзотермический эффект при температуре 1210 К. Вероятно, стадия IV потери массы связана с процессами плавления нанокompозита Bi_2Te_3 . Потеря массы нанокompозита на данной стадии

составила 6.4 %.

3.4.3 Термическая деструкция нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)

Стадия I потери массы (6.4 %) нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) наблюдается в области 300–395 К, характеризуется минимумом на кривой ДТГ при температуре 346 К. Данной стадии на кривой ДСК соответствует эндотермический эффект (353 К). Стадия II потери массы (1.1 %) обнаруживается в области температур 439–513 К в форме плеча при 479 К на кривой ДСК. Стадия III наибольшей потери массы (66.4 %) трехкомпонентного нанокompозита наблюдается в диапазоне температур 513–845 К, она связана с протеканием ряда деструкционных процессов. Так, на кривой ДТГ обнаруживается плечо при 620 К, перекрывающиеся термические события при 642 и 655 К, а также процессы при 695 и при 783 К. Данным термическим событиям, по-видимому, на кривой ДСК соответствуют: экзотермический эффект (плечо при 620 К), сильно перекрывающиеся экзотермические эффекты при 645 и 654 К, экзотермические эффекты при 698 и 782 К. Присутствие МУНТ в композите обеспечило возникновение термического эффекта при 782 К. Данный эффект не наблюдали для нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %). Как показывают данные масс-спектров (прил. 1, рис. 1.11), на стадии III потери массы композита наблюдается испускание веществ с массовыми числами 15-41. Стадия IV потери массы (6.3 %) декомпозиции ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) обнаруживается в том же температурном диапазоне (1052–1250 К), что и стадия IV термического разложения ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %). Однако, минимум кривой ДТГ (рис. 3.45 б), очевидно, находится при большей, чем 1250 К температуре (выходит за область температур данного эксперимента).

Согласно работе [292], кривые ТГ ПАНИ и ПАНИ-МУНТ как по длительности основной стадии деструкции, так и по форме отличаются не значительно. В соответствии с этим, логично предположить, что значительных отличий при добавлении МУНТ к ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) в кривых ТГ ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) наблюдаться не должно. Действительно, кривые ТГ данных нанокompозитов достаточно похожи между собой и серьезно отличаются от данных СТА полимерной матрицы. Тем не менее можно выделить следующие особенности термической деструкции, обусловленные присутствием МУНТ в составе нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %): более стремительная скорость разложения трехкомпонентного композита в области 642 К; появление деструкционного процесса при 783 К в рамках стадии III потери массы; расширение в высокотемпературную область стадии IV потери массы; увеличение остаточной массы, что ранее сообщали для МУНТ-содержащих нанокompозитов [293, 294].

3.4.4 Термостойкость ПАНИ, ПАНИ-Bi₂Te₃ (7.3 %), ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (7.3 %)

Определенные по данным кривых ТГ значения параметров термостойкости образцов показаны в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Параметры термостойкости ПАНИ и нанокompозитов образцов ПАНИ-Bi₂Te₃, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ

Образец	T_{0II} / К	T_{mp} / К	T_5 / К	T_{10} / К	T_{30} / К	T_{50} / К	T_{HRI} / К	m_r / %
ПАНИ	439.0	743.0	354.0	501.2	643.0	706.4	397.7	5.0
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (7.3 %)	439.0	652.0	361.0	545.3	633.1	652.3	396.1	17.1
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (7.3 %)	439.0	641.7	364.5	565.9	639.0	654.5	398.5	18.6

Примечание: T_{0II} – температура начала стадии II потери массы. T_{mp} – температура, соответствующая наибольшей потери массы. T_5 – температура 5 % потери массы образца. T_{10} – температура 10 % потери массы образца. T_{30} – температура 30 % потери массы образца. T_{50} – температура 50 % потери массы образца. T_{HRI} – индекс термостойкости. m_r – остаточная после эксперимента масса образца.

Из таблицы 3.24 видно, собственно разложение ПАНИ и его нанокompозитов протекает после 439.0 К вне зависимости от присутствия и типа нанофазы. При этом, температура наибольшей потери массы уменьшается после введения в ПАНИ наночастиц Bi₂Te₃ с 743.0 до 652.0 К, а при добавлении МУНТ сокращается до 642.7 К. Введение наночастиц Bi₂Te₃ приводит к росту значений параметров T_5 и T_{10} с 354.0 до 361.0 К и с 501.2 до 545.3 К соответственно. Добавление МУНТ в двухкомпонентный композит способствует дальнейшему росту T_5 до 364.5 К и T_{10} до 565.9 К. Иное поведение можно отметить для параметров T_{30} и T_{50} . Вследствие присутствия наночастиц Bi₂Te₃ параметр T_{30} уменьшается с 643.0 К, что наблюдается для матрицы, до 633.1 °С, а параметр T_{50} – с 706.4 до 652.3 К. Наличие в нанокompозите МУНТ вызывает небольшой рост данных параметров, однако значений, соответствующих ПАНИ, они не достигают. Так, параметр T_{30} возрастает до 639.0 К, а параметр T_{50} увеличивается до 654.5 К. Подобным образом параметр T_{HRI} в присутствии наночастиц Bi₂Te₃ снижается с 397.7 °С до 396.1 К, а при наличии МУНТ возрастает, преодолевая значение 398.5 К, установленное для ПАНИ. Остаточная масса образцов возрастает после добавления неорганической нанофазы с 5.0 % (ПАНИ) до 17.1 %, и в присутствии МУНТ – до 18.6 %. Наблюдаемые изменения параметров термостойкости ПАНИ и нанокompозитов связаны с различиями в характере и скорости протекания деструкционных процессов, которые обусловлены составом этих материалов.

3.5 Температурная зависимость электрической проводимости нанокompозитов на основе синтетических матриц

3.5.1 ПАНИ и его нанокompозиты с Bi₂Te₃, Te⁰, МУНТ

Исследование электропроводности является сложной задачей, поскольку измеренная температурная зависимость электропроводности показывает результат совместного действия различных механизмов электропроводности. Электропроводность композита во многом определяется структурой его компонентов, степенью внутреннего упорядочения композита и характером образующихся интерфейсов. В исследуемых нанокompозитах интерфейсы

нанофаза-матрица формируются в присутствии ПЭГ, который выступает в качестве оболочки наночастиц. В случаях, когда изначально получают наночастицы, а затем с их использованием синтезируют полимер-неорганические нанокомпозиты, неизбежно используют стабилизатор наночастиц (полимер или низкомолекулярное соединение). Стабилизацию наночастиц необходимо проводить вследствие стремления наноразмерных частиц к агрегации. ПЭГ успешно используется в качестве стерического стабилизатора наночастиц [295]. Этот полимер в жидком состоянии при 25 °С имеет электропроводность $1.9 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$ [296]. ПЭГ повышает электропроводность электролитов [297], а также проводящих полимеров и систем [298]. На рисунке 3.46 а показана зависимость удельной электрической проводимости от температуры и процентного содержания нанофазы ПАНИ, ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 [231, 232]. ПЭГ, присутствующий в интерфазе нанокомпозитов, влияет на проводимость и не изолирует транспорт носителей заряда. Степень и характер влияния ПЭГ на электропроводность являются предметом дальнейших исследований. Наблюдаемые значения и экспоненциальный рост электропроводности ПАНИ и нанокомпозитов с ростом температуры (рис. 3.46 а) свидетельствуют о наличии полупроводниковых свойств у исследуемых образцов [299].

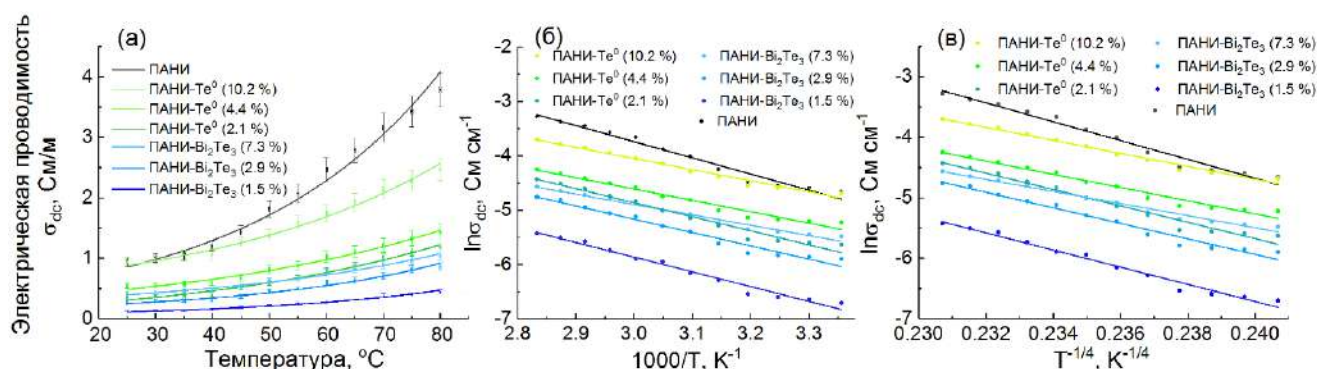


Рисунок 3.46 – а) Зависимость электропроводности на постоянном токе от температуры, б) график Аррениуса, в) график 3D-VRH Мотта для образцов ПАНИ, ПАНИ- Te^0 (2.1, 4.4, 10.2 %) и ПАНИ- Bi_2Te_3 (1.5, 2.9, 7.3 %)

Для ПАНИ характерно наибольшее значение электропроводности (рис. 3.46 а). Существующее разнообразие путей синтеза и вариантов допирования ПАНИ обуславливает диапазон значений его электропроводности. Электрическая проводимость синтезированного ПАНИ имеет промежуточное значение, так как в литературе встречаются как большие ($1200\text{--}1800 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [300]), так и меньшие значения (0.25 [301], $0.05\text{--}0.1$ [302], $3.26 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [303]). С повышением температуры электропроводность матрицы увеличивалась в 1.2 раза при нагреве от 25 до 40 °С и в 4 раза при нагреве от 40 до 80 °С. Добавление полупроводниковой нанофазы в матрицу ПАНИ приводит к снижению электропроводности во всем рассматриваемом диапазоне температур (рис. 3.46 а), что наблюдалось ранее, например, в нанокомпозитах ПАНИ- Mn_3O_4 [303]. Такое снижение объясняется тем, что добавление наночастиц в ПАНИ вследствие образования полимер-неорганических поверхностей раздела препятствует транспорту носителей заряда в композите.

Для объяснения влияния интерфейсов на транспорт носителей заряда в соответствии с данными научной литературы были построены диаграммы энергетических зон компонентов нанокompозитов (рис. 3.47), а также двух- (рис. 3.48) и трехкомпонентных нанокompозитов (рис. 3.49). Значения рабочих функций компонентов привлечены из работ [283, 304]. Для Bi_2Te_3 использовали значение ширины запрещенной зоны 0.83 эВ из данных диаграммы, построенной для нанопроводов Bi_2Te_3 [305]. Ширина запрещенной зоны ультратонких пленок и наночастиц варьируется от 0.35 до 1 эВ с уменьшением их толщины или среднего размера [306, 307]. В работе использовали значение ширины запрещенной зоны 0.95 эВ. Для МУНТ диаграммы строили по данным работы [283]. Значения ширины запрещенной зоны ПАНИ варьирует в пределах от 1.1 [308] до 2.8 эВ [309]. Для построения диаграммы ПАНИ использовали значение 2.4 эВ и данные работы [310] для нановолокон ПАНИ.

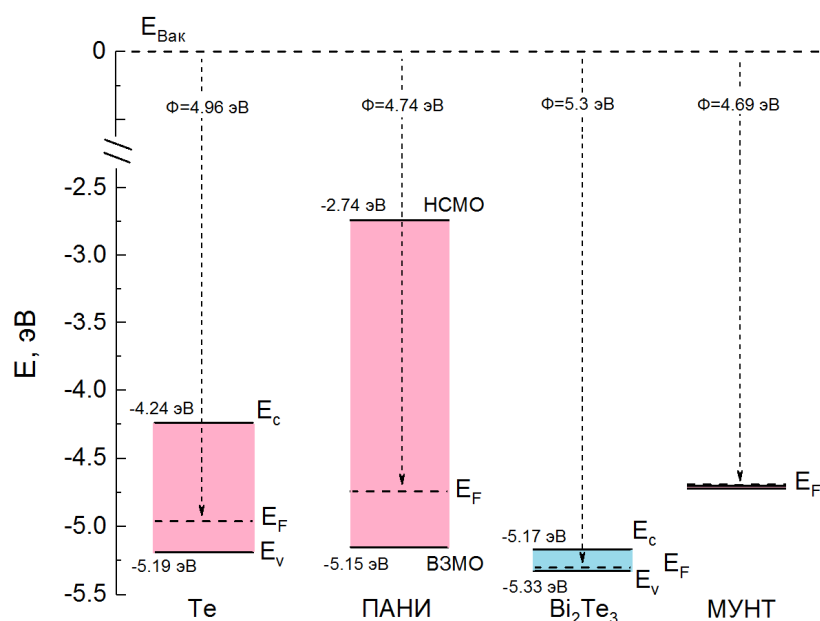


Рисунок 3.47 – Энергетическая зонная диаграмма компонентов нанокompозитов на основе ПАНИ

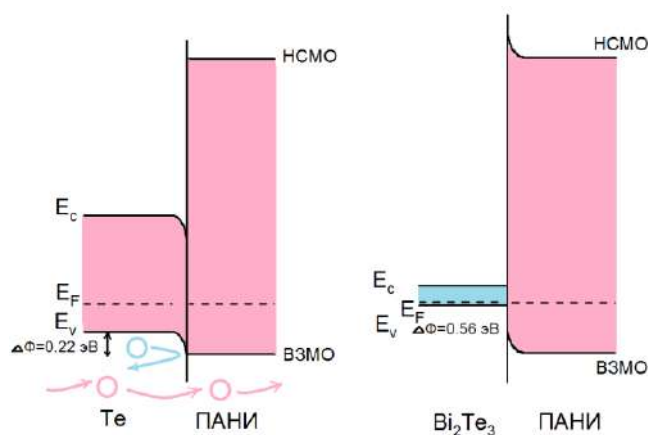


Рисунок 3.48 – Энергетическая зонная диаграмма раздела двух сред в двухкомпонентных нанокompозитах: слева – ПАНИ-Te, справа – ПАНИ- Bi_2Te_3

Отметим, что для образцов с полупроводниковой нанофазой разной природы (Te^0 и Bi_2Te_3) и одинаковым массовым соотношением органики и неорганики разница в значениях

проводимости увеличивается с ростом массового соотношения (от 1:20 до 1:4), с ростом температуры. С повышением температуры разница в значениях проводимости образцов с полупроводниковой нанофазой разной природы (Te^0 и Bi_2Te_3) и одинаковым массовым соотношением органики и неорганики при 25 °С увеличивается с $2.3 \cdot 10^{-3}$ (массовое соотношение 1:20) до $5.1 \cdot 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (массовое соотношение 1:4), при 40 °С от $2.4 \cdot 10^{-3}$ (массовое соотношение 1:20) до $5.9 \cdot 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (массовое соотношение 1:4), при 80 °С от $5.0 \cdot 10^{-3}$ (массовое соотношение 1:20) до $14.3 \cdot 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (массовое соотношение 1:4). Для образцов с одинаковым массовым соотношением более высокое значение электропроводности наблюдается для нанокompозитов ПАНИ- Te^0 . Это связано с различиями в структуре и свойствах Te^0 и Bi_2Te_3 и их взаимодействием с матрицей. Более высокие значения электропроводности, а также ее более активный рост с ростом температуры наблюдаются для нанокompозитов ПАНИ- Te^0 , вероятно, из-за совпадения типов проводимости нанофазы и матрицы (р-тип электропроводности). Из литературных данных известно, что ПАНИ, Те [35, 311], МУНТ [312] имеют р-тип проводимости, в то время как Bi_2Te_3 обладает n-типом проводимости [35, 311]. Благодаря сложной системе интерфейсов можно считать, что нанокompозит ПАНИ- Te^0 имеет случайным образом расположенные полимер-неорганические р-р-переходы (рис. 3.49 а) [313]. Такие переходы на практике используют в качестве резисторов. Носители заряда частично рассеиваются на границе раздела двух сред ПАНИ-Те, частично преодалевают путь через частицу. В двухкомпонентных нанокompозитах на границе раздела двух сред с одноименным типом проводимости образуется искривление зон, приводящее к задерживанию носителей заряда,двигающихся со сравнительно малой кинетической энергией. Носители заряда с большей энергией преодалевают границу раздела двух сред (рис. 3.48 а). Такое «задерживание» части носителей заряда приводит к меньшей электрической проводимости нанокompозитов ПАНИ- Te^0 , по сравнению с данными для ПАНИ. Увеличение проводимости нанокompозитов ПАНИ- Te^0 с ростом среднего размера наночастиц (рис. 3.46 а) можно связать с тем, что увеличение размера наночастиц Те приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны вплоть до значения характерного для макромасштабного Те [307]. С ростом содержания неорганической нанофазы в нанокompозите увеличивается средний размер наночастиц, интерфейсов становится меньше, т.е. степень упорядочения в системе становится выше, мобильность носителей заряда увеличивается и проводимость возрастает. Подобная зависимость наблюдалась и ранее, например, в нанокompозитах ППи-Те [314].

В отличие от композитов ПАНИ-Те, нанокompозит ПАНИ- Bi_2Te_3 можно представить как систему стохастически расположенных ловушек носителей заряда, каждая из которых представляет собой два перехода: полимер-неорганический р-n и запирающий n-p-переход (рис.

3.49 б). С ростом наночастиц Bi_2Te_3 уменьшается их ширина запрещенной зоны. Кроме того, с ростом среднего размера наночастиц в композите сокращается общее количество интерфейсов (уменьшается интерфаза), уменьшается число ловушек. Мобильность носителей заряда в композите увеличивается, растет электрическая проводимость. Наноконпозиты ПАНИ- Te^0 имеют повышенные значения электрической проводимости, по сравнению с данными для ПАНИ- Bi_2Te_3 , поскольку не имеют в своем составе компонентов с проводимостью n типа.

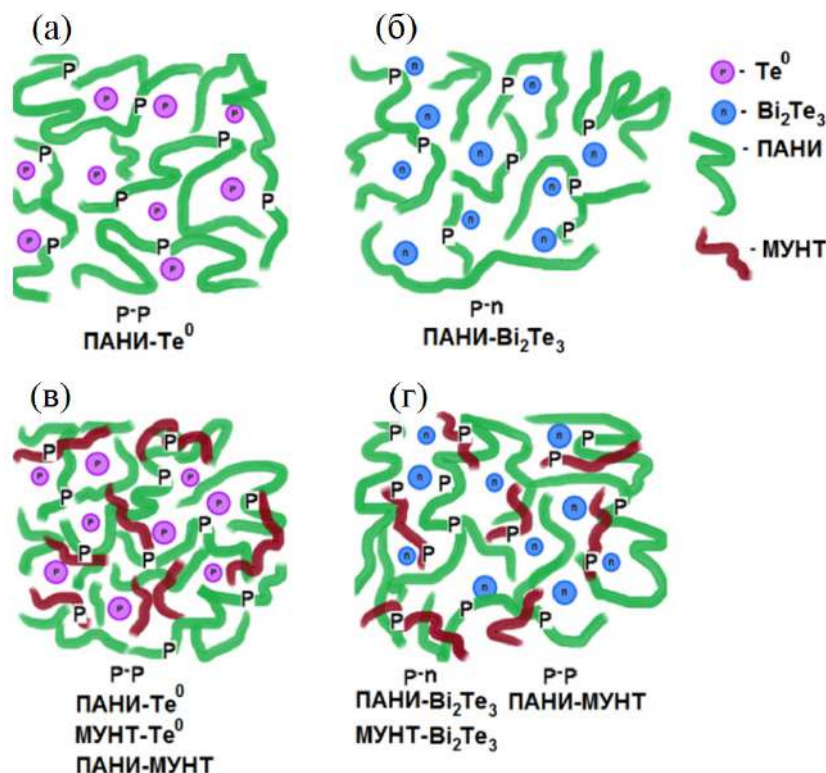


Рисунок 3.49 – Р-р и р-п (п-р) переходы, возникающие в наноконпозитах (а) ПАНИ- Te^0 , (б) ПАНИ- Bi_2Te_3 , (в) ПАНИ- Te^0 -МУНТ, (г) ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ

Температурная зависимость электрической проводимости позволяет определить механизм электропроводности [137]. Большинство предложенных моделей описывают электропроводность при низкой температуре (до 300 К). Однако модель Аррениуса, например, используется и для измерений, проводимых при температурах выше комнатной. В работах [137, 171, 315, 316, 318] эта модель используется для описания температурной зависимости электропроводности наноконпозитов ПАНИ-Se, ПВС- Gd_2O_3 , ПВС- TiO_2 , ПВС- HgS в среднем диапазоне температур. Значение энергии активации E_a и предэкспоненциального коэффициента σ_0 наноконпозитов были рассчитаны в соответствии с уравнением (1.20) из данных рисунка 3.46 б и приведены в таблице 3.25. Согласно модели Аррениуса [143], более низким энергиям активации соответствует более высокая электропроводность. В случае наноконпозитов процентное содержание наночастиц оказывает существенное влияние на электрическую проводимость. Если содержание нанофазы низкое, частицы разделены значительным слоем матричного полимера, то в основном происходит взаимодействие матрица-частица в отсутствие

прямого взаимодействия частица-частица. Граница раздела частица-матрица может стать ловушкой для носителя заряда, что приводит к увеличению энергии активации проводимости.

Таблица 3.25 – Параметры модели Аррениуса для ПАНИ и нанокомпозитов на его основе

Образец	E_a / эВ	σ_0 / См·см ⁻¹	R ²
ПАНИ	0.256	175.9	0.9753
ПАНИ-Te ⁰ (2.1 %)	0.224	27.94	0.9718
ПАНИ-Te ⁰ (4.4 %)	0.182	3.67	0.9639
ПАНИ-Te ⁰ (10.2 %)	0.176	8.00	0.9818
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (1.5 %)	0.233	9.39	0.9787
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (2.9 %)	0.210	8.67	0.9700
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (7.3 %)	0.164	2.25	0.9799

Примечание: E_a – энергия активации, σ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, R² – коэффициент детерминации. Относительная погрешность не превышает 9 %.

При увеличении содержания наночастиц расстояние между ними уменьшается, взаимодействие частица-частица усиливается, а транспорт носителей заряда увеличивается за счет уменьшения интерфазы и снижения энергии активации проводимости [319]. Это хорошо видно из данных таблицы 3.25 и рисунка 3.44 а для образцов ПАНИ-Bi₂Te₃. С увеличением процентного содержания неорганической наночастицы электропроводность возрастает, а энергия активации и предэкспоненциальный множитель уменьшаются. Согласно рисунку 3.46 а, аналогичное поведение проводимости наблюдается для нанокомпозитов ПАНИ-Te⁰. Значения энергии активации проводимости, представленные в таблице 3.25, имеют тот же порядок величины, что и рассчитанные авторами работы [320].

Для ПАНИ получены самые большие значения параметров модели Аррениуса и, согласно рисунку 3.46 а, этот полимер обладает самым высоким значением электрической проводимости. Согласно данным научной литературы, полимерная матрица, как полупроводниковая [143-145], так и диэлектрическая [316], имеет наибольшее значение энергии активации по сравнению с нанокомпозитами на ее основе. В работах [170, 144, 145] высокой энергии активации полимера-матрицы соответствовала его самая низкая проводимость по постоянному току по сравнению с нанокомпозитами ПАНИ-CaTiO₃, ППи-МСО, ПВС-HgS соответственно. В работе [143] нанокомпозиты ППи-ZCO имели как более высокие, так и более низкие значения проводимости по сравнению с матрицей ППи, которая имела самую высокую энергию активации. Авторы работы [316] показали, что матрица ПВС обладает самой большой электропроводностью и энергией активации по сравнению с нанокомпозитами ПВС-Gd₂O₃. Поскольку энергия активации электропроводности является параметром, характеризующим транспорт носителей в образце, то, исходя из наших данных и сведений, опубликованных в работах [143-145, 316], можно сделать вывод, что включение неорганической наночастицы в нанокомпозит изменяет характер транспорта носителей, и матрицы характеризуются высокими значениями энергии активации.

Поведение электрической проводимости образцов в зависимости от температуры также исследовалось с помощью 3D-VRH модели Мотта прыжков с переменной дальностью, представленной уравнением (1.21) (рис. 3.46 в) [137]. Результаты расчетов характеристической температуры и предэкспоненциального фактора приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Параметры модели 3D-VRH Мотта для ПАНИ и нанокомпозитов на основе ПАНИ.

Образец	T_0 / К	σ_0 / См·см ⁻¹	R^2	$N(E_F) / \text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ T = 300 К	R_H / нм T = 300 К	W / эВ T = 300 К
ПАНИ	$5.86 \cdot 10^8$	$1.55 \cdot 10^{14}$	0.9767	$0.40 \cdot 10^{18}$	13.5	0.24
ПАНИ-Te ⁰ (2.1 %)	$3.46 \cdot 10^8$	$8.17 \cdot 10^{11}$	0.9746	$0.68 \cdot 10^{18}$	11.8	0.21
ПАНИ-Te ⁰ (4.4 %)	$1.50 \cdot 10^8$	$1.36 \cdot 10^9$	0.9674	$1.59 \cdot 10^{18}$	9.6	0.17
ПАНИ-Te ⁰ (10.2 %)	$1.32 \cdot 10^8$	$1.13 \cdot 10^9$	0.9845	$1.79 \cdot 10^{18}$	9.3	0.17
ПАНИ-Vi ₂ Te ₃ (1.5 %)	$4.03 \cdot 10^8$	$7.09 \cdot 10^{11}$	0.9807	$5.86 \cdot 10^{18}$	12.3	0.22
ПАНИ-Vi ₂ Te ₃ (2.9 %)	$2.69 \cdot 10^8$	$6.00 \cdot 10^{10}$	0.9730	$8.75 \cdot 10^{18}$	11.1	0.19
ПАНИ-Vi ₂ Te ₃ (7.3 %)	$0.99 \cdot 10^8$	$1.03 \cdot 10^8$	0.9818	$9.39 \cdot 10^{18}$	8.6	0.16

Примечание: T_0 – характеристическая температура Мотта, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, R^2 – коэффициент детерминации, $N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, R_H – среднее расстояние прыжка, W – средняя энергия прыжка. Относительная погрешность не превышает 7 %.

В предположении, что длина локализации электронной волновой функции $r_p = 0.96$ нм [149], с учетом определенного $N(E_F)$ были рассчитаны R_H и W при $T = 300$ К и представлены в таблице 3.26. Рассчитанные значения параметров модели 3D-VRH находятся в хорошем согласии с литературными данными. Так, параметры R_H и W имеют тот же порядок величины, что и значения, полученные ранее для нанокомпозитов ПАНИ-NiO [321] и ПАНИ-МУНТ [322]. Параметры T_0 , R_H , $N(E_F)$ имеют тот же порядок величины, что и параметры, рассчитанные для нанокомпозита ППи-ZnCo₂O₄ [143]. Известно, что величина T_0 обратно пропорциональна длине локализации носителей заряда, т.е. чем больше T_0 , тем сильнее рассеяние носителей заряда и тем больше сопротивление [323]. T_0 – это мера беспорядка в неупорядоченной системе. С увеличением содержания неорганической нанопазы в двухкомпонентных нанокомпозитах их электропроводность возрастает. При этом уменьшаются значения T_0 и σ_0 , характеризующие эффективный энергетический барьер между локализованными состояниями, увеличивается величина $N(E_F)$, уменьшается среднее расстояние прыжка R_H и его энергия W . Поскольку параметры E_a и T_0 характеризуют энергетический барьер между локализованными состояниями, их зависимость от содержания наночастиц имеет тот же характер.

Следует отметить, что обе модели (Аррениуса и 3D-VRH Мотта) показывают хорошее соответствие экспериментальным данным, однако преобладающим механизмом транспорта носителей зарядов можно считать прыжковый с переменной длиной прыжка (3D-VRH модель Мотта), поскольку соответствующие значения коэффициентов детерминации имеют наибольшие значения (табл. 3.25).

Температурная зависимость электрической проводимости нанокompозитов ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (рис 3.50) имеет свои особенности, вызванные наличием МУНТ в составе нанокompозита [231, 232].

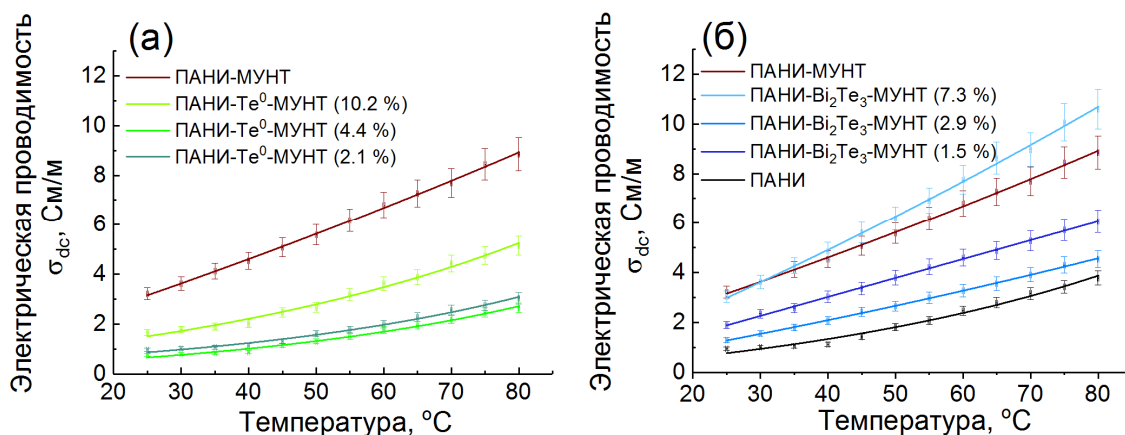


Рисунок 3.50 – Зависимость электропроводности на постоянном токе (погрешность не более 7.5 %) от температуры (погрешность не более 0.6 %) для а) ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-МУНТ, б) ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ, ПАНИ-МУНТ, ПАНИ

Первая особенность заключается в том, что электрическая проводимость МУНТ-содержащих нанокompозитов выше, чем у ПАНИ, ПАНИ-Te⁰, ПАНИ-Bi₂Te₃. Следует также отметить, что электропроводность нанокompозитов с большим содержанием преодолевает своеобразные пределы: электропроводность ПАНИ в случае нанокompозитов ПАНИ-Te⁰-МУНТ и электропроводность ПАНИ-МУНТ в случае ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ. Увеличение электропроводности композитов после добавления МУНТ, вероятно, обусловлено ростом концентрации и мобильности носителей заряда за счет π - π взаимодействий на границах раздела ПАНИ-МУНТ [325], организацией развитой транспортной сети за счет формирования контактов УНТ-УНТ и УНТ-полимер [272, 289, 308], зафиксированной на кадрах СТМ образца ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (рис. 3.15 в е), и частично вследствие возникновения эффекта фильтрации энергии, возникающего из-за энергетического смещения между границами раздела компонентов [23, 304, 326].

Вторая особенность заключается в том, что если нанокompозиты ПАНИ-Te⁰ имеют в среднем более высокую электропроводность, чем ПАНИ-Bi₂Te₃, то нанокompозит ПАНИ-Te⁰-МУНТ, наоборот, имеет в среднем более низкую электрическую проводимость, чем ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ. Это происходит вследствие формирования в трехкомпонентных нанокompозитах сложной системы интерфейсов. Можно предположить, что каждое нановключение в композите окружено ПАНИ. Тогда в нанокompозитах ПАНИ-Te-МУНТ будут формироваться переходы р-р-р: ПАНИ-Te-ПАНИ с некоторым снижением мобильности носителей заряда из-за их частичного рассеяния на границе сред Te-ПАНИ и ПАНИ-МУНТ-ПАНИ с увеличением подвижности носителей заряда (рис. 3.51 а).

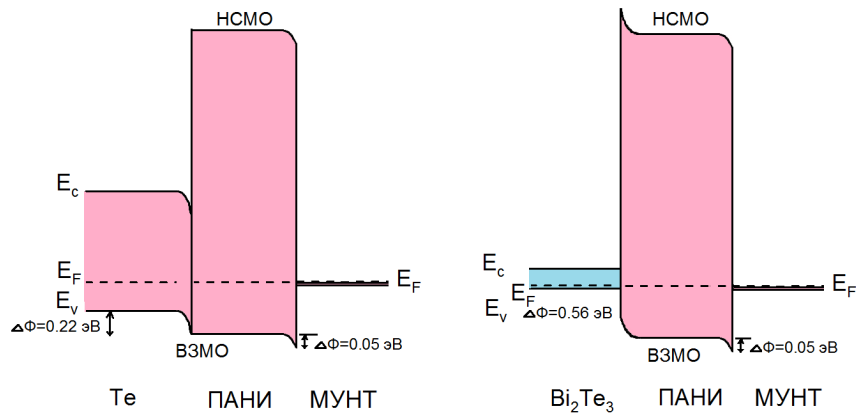


Рисунок 3.51 – Энергетическая зонная диаграмма фрагмента трехкомпонентных нанокompозитов: слева – ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ

Кроме того, возможно формирование переходов ПАНИ-Te-МУНТ также снижающих мобильность носителей заряда. В композите ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ возможны два практически равновероятных перехода: p-p-p переход ПАНИ-МУНТ-ПАНИ и p-n-p переход ПАНИ-Bi₂Te₃-ПАНИ (ловушки), и проводимость обеспечивается преимущественно транспортом носителей заряда через p-p переход ПАНИ-МУНТ (рис. 3.51 б). При этом известно, что в условиях повышения температуры электроны способны покидать ловушки и участвовать в переносе носителей заряда в композите. Также возможно формирование переходов ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ. В целом, интерфейсы в нанокompозитах ПАНИ-Te⁰-МУНТ в сравнении с композитами ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ, по-видимому, более эффективно рассеивают носители заряда, поэтому их мобильность и электропроводность композитов имеют более низкие значения.

Третьей особенностью электрической проводимости нанокompозитов ПАНИ-Te⁰-МУНТ и ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ является ее немонотонная зависимость от содержания неорганической нанofазы, иная чем у нанокompозитов ПАНИ-Te⁰ и ПАНИ-Bi₂Te₃. Так, немонотонная зависимость удельной электрической проводимости от содержания УНТ наблюдалась в нанокompозитах ПЕДОТ:ПСС-УНТ, однако авторы не привели объяснения наблюдаемому характеру соответствующей кривой [167]. Как показано на рисунке 3.48 для нанокompозитов ПАНИ-Te⁰-МУНТ и ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ наблюдается интересный эффект локального «проседания» значений электрической проводимости на постоянном токе при некоторых промежуточных значениях процентного содержания нанofазы (4.4 % Te⁰, 2.9 % Bi₂Te₃). Следует отметить, что этот эффект не зависит от процентного содержания МУНТ в образцах, поскольку при создании нанокompозитов использовалось его постоянное значение (1.5 %), слабо усиливается с ростом температуры. Результаты показывают, что эффект напрямую связан с процентным содержанием Te⁰ и Bi₂Te₃ нанofазы и, следовательно, размером наночастиц в композите, а также с присутствием МУНТ в композите, так как в их отсутствие наблюдается монотонное увеличение электрической проводимости с ростом процентного содержания неорганической нанofазы.

Уменьшение электрической проводимости нанокompозита должно быть связано со снижением подвижности носителей заряда. Однако с ростом среднего размера наночастиц в композите интерфаза сокращается, уменьшается рассеяние, мобильность возрастает, возникает увеличение электрической проводимости. Это показывает, что протекают конкурирующие процессы, приводящие как к увеличению, так и к уменьшению мобильности носителей заряда с преобладающим действием последних процессов. К уменьшению подвижности носителей заряда может приводить изменение расположения в пространстве полимерных цепей проводящей матрицы. Так, на расположение цепей не могут влиять маленькие наночастицы, довольно крупные наночастицы способны незначительно отклонять их от прежнего положения. При этом средние по размеру наночастицы способны оборачиваться в матрицу, изгибая полимерную цепь. Это приведет к рассеянию части носителей заряда. Такое изменение расположения цепей полимерной матрицы не оказывает большого действия на электрическую проводимость двухкомпонентных композитов, но при наличии МУНТ (в трехкомпонентных композитах) эффект может иметь большее значение, поскольку и само наличие МУНТ значительно изменяет пространственное положение матрицы (рис. 3.15 б) с одновременным привнесением в композит высокопроводящего интерфейса ПАНИ-МУНТ.

С другой стороны, к уменьшению подвижности носителей заряда может приводить захват МУНТ части мелкодисперсных наночастиц (размером меньше 5 нм). Нанокompозиты могут содержать долю наночастиц определенного размера, которые не могут быть обнаружены с помощью РФА. Такие наночастицы способны проникать в МУНТ. Т.е. часть неуглеродных наночастиц, участвующих в транспорте носителей заряда, хоть и при наличии рассеяния носителей (Te) и при их захвате (Bi_2Te_3), не оказывает влияния на проводимость. Наночастицы, захваченные МУНТ, могут не участвовать в транспорте, поскольку носителям заряда, находящимся внутри МУНТ, энергетически выгодно двигаться вдоль поверхности нанотрубки к ее концу, а не преодолевать энергетический барьер на границе раздела МУНТ- Te^0 или МУНТ- Bi_2Te_3 между нанотрубкой и захваченной наночастицей. Доля наночастиц, захваченных МУНТ, и степень ее влияния на электрическую проводимость различаются в нанокompозитах с разным содержанием неорганической нанофазы.

В целом, в нанокompозитах с меньшим процентным содержанием неорганической нанофазы образуются наночастицы меньшего размера. Их влияние не столь велико, и даже при наличии наночастиц в захваченном МУНТ состоянии не наблюдается снижения удельной проводимости. Вероятно, крупные наночастицы, образующиеся при наибольшем содержании неорганических веществ, из-за своего размера не могут проникнуть в нанотрубку, и снижения электропроводности также не происходит. В нанокompозитах со средним содержанием полупроводников образуются наночастицы среднего размера, которые, благодаря своему

размеру, уже способны влиять на перенос носителей заряда. Однако часть наночастиц среднего размера, захваченных МУНТ, не участвует в переносе носителей заряда, и, следовательно, наблюдается снижение значения электрической проводимости. Мы предполагаем, что существует некоторый диапазон процентного содержания нанофазного Te^0 и Bi_2Te_3 , при котором этот эффект снижения электрической проводимости возможен. Также наночастицы определенного размера внутри МУНТ способны деформировать МУНТ, снижая подвижность носителей заряда, которые по ним транспортируются [317]. Выяснение границ этого диапазона для каждого типа нанокompозита является предметом наших дальнейших исследований.

Для нанокompозитов ПАНИ-МУНТ, ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ были рассчитаны параметры моделей Аррениуса и 3D-VRH Мотта (рис. 3.52). Результаты представлены в таблицах 3.27 и 3.28.

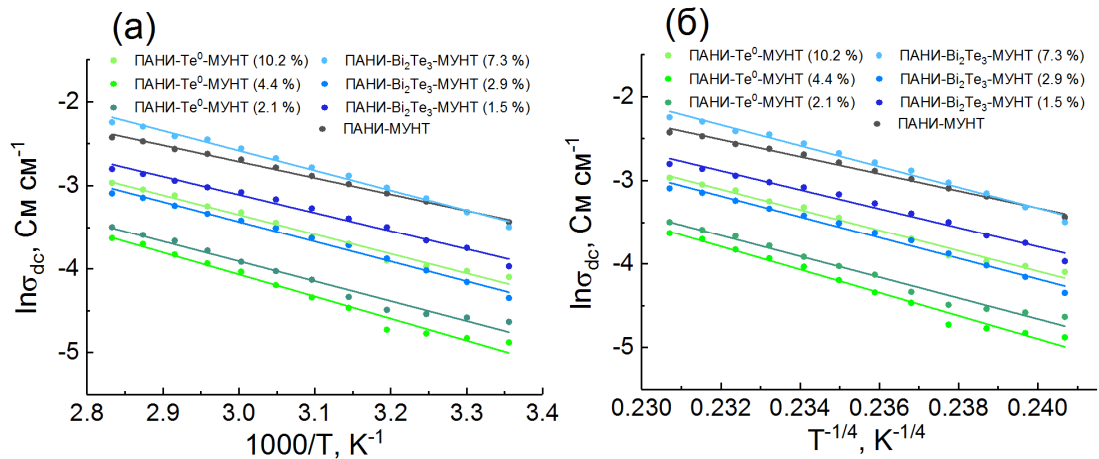


Рисунок 3.52 – а) График Аррениуса и б) 3D-VRH Мотта для ПАНИ-МУНТ и нанокompозитов ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ

Как видно из рисунков 3.50, 3.51 б и таблиц 3.27, 3.28, E_a и T_0 , определенные для трехкомпонентных нанокompозитов как параметры, характеризующие высоту энергетического барьера, соответствуют экспериментальной зависимости электропроводности от содержания неорганической нанофазы.

Таблица 3.27 – Параметры модели Аррениуса для нанокompозитов ПАНИ-МУНТ, ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (1.5 % МУНТ)

Образец	E_a / эВ	σ_0 / См·см ⁻¹	R^2
ПАНИ-МУНТ	0.169	23.3	0.9960
ПАНИ- Te^0 -МУНТ (2.1 %)	0.206	25.8	0.9774
ПАНИ- Te^0 -МУНТ (4.4 %)	0.228	47.0	0.9800
ПАНИ- Te^0 -МУНТ (10.2 %)	0.202	39.3	0.9864
ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (1.5 %)	0.187	30.0	0.9868
ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (2.9 %)	0.207	40.4	0.9917
ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)	0.205	94.6	0.9911

Примечание: E_a – энергия активации, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, R^2 – коэффициент детерминации. Относительная погрешность не превышает 6 %.

Таблица 3.28 – Параметры модели 3D-VRH Мотта для нанокompозитов ПАНИ-МУНТ, ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (1.5 % МУНТ)

Образец	T ₀ / К	σ ₀ / См·см ⁻¹	R ²	N(E _F) / эВ ⁻¹ ·см ⁻³ T = 300 К	R _H / нм T = 300 К	W / эВ T=300 К
ПАНИ-МУНТ	1.10·10 ⁸	1.64·10 ⁹	0.9937	2.15·10 ¹⁸	8.9	0.16
ПАНИ-Te ⁰ -МУНТ (2.1 %)	2.45·10 ⁸	1.07·10 ¹¹	0.9803	0.96·10 ¹⁸	10.8	0.19
ПАНИ-Te ⁰ -МУНТ (4.4 %)	3.66·10 ⁸	1.95·10 ¹²	0.9822	0.65·10 ¹⁸	12.0	0.22
ПАНИ-Te ⁰ -МУНТ (10.2 %)	2.27·10 ⁸	1.03·10 ¹¹	0.9879	1.04·10 ¹⁸	10.6	0.19
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (1.5 %)	1.66·10 ⁸	1.53·10 ¹⁰	0.9828	1.42·10 ¹⁸	9.8	0.18
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (2.9 %)	2.39·10 ⁸	1.45·10 ¹¹	0.9883	0.99·10 ¹⁸	10.8	0.19
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (7.3 %)	2.39·10 ⁸	3.23·10 ¹¹	0.9876	0.99·10 ¹⁸	10.8	0.19

Примечание: T₀ – характеристическая температура Мотта, σ₀ – предэкспоненциальный множитель, R² – коэффициент детерминации, N(E_F) – плотность состояний на уровне Ферми, R_H – среднее расстояние прыжка, W – средняя энергия прыжка. Относительная погрешность не превышает 9 %.

Обе модели электропроводности достаточно точно описывают наблюдаемое поведение электрической проводимости, однако для образцов с наибольшими значениями электрической проводимости (ПАНИ-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ) преобладающий механизм транспорта носителей заряда описывается моделью Аррениуса, поскольку ей соответствует наибольший коэффициент детерминации. Для нанокompозитов ПАНИ-Te⁰-МУНТ преобладающий механизм переноса носителей заряда осуществляется по модели 3D-VRH Мотта, которой соответствует наибольший коэффициент детерминации.

3.5.2 ПВТ и нанокompозиты ПВТ-Te⁰

Для определения влияния параметров нанокompозитов ПВТ-Te⁰ с различным процентным содержанием неорганической нанофазы до порога перколяции на их электрическую проводимость были экспериментально получены зависимости удельной электрической проводимости на постоянном токе ПВТ и ПВТ-Te⁰ от температуры (в диапазоне температур 25-80 °С) (рис. 3.53) [327].

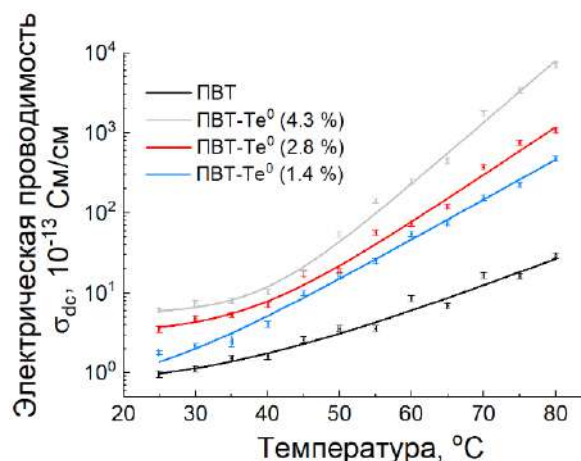


Рисунок 3.53 – Зависимость электрической проводимости ПВТ и ПВТ-Te⁰ (1.4, 2.8, 4.3 %) от температуры

Значения электрической проводимости и характер ее изменения с ростом температуры позволяют отнести исходный полимер ПВТ к диэлектрикам. Было установлено, что введение наночастиц Te⁰ в матрицу ПВТ приводит к увеличению электрической проводимости

нанокompозита на постоянном токе. Электрическая проводимость нанокompозита увеличивается с ростом содержания неорганической нанofазы и с увеличением температуры. Следует отметить, что электрическая проводимость ПВТ-Te⁰ с процентным содержанием Te 2.8 и 4.3 % становится больше 10^{-10} См·см⁻¹ при 80 °С, то есть преодолевает условную границу диэлектрик-полупроводник, отмеченную при классификации материалов по величине электропроводности [328].

Следует отметить, что экспоненциальный рост проводимости с ростом температуры характерен как для полупроводниковых наночастиц [329, 330], так и для нанокompозитов диэлектрических полимеров и полупроводниковых наночастиц [331, 332]. Изменение электрической проводимости на постоянном токе нанокompозита ПВС-Se с ростом температуры показало наличие практически линейной части и части, хорошо описываемой зависимостью Фогеля-Фулчера-Таммана [331]. Авторы объясняют поведение проводимости термически активированным прыжковым транспортом ионов, отделенных от матрицы, и 3D прыжками с переменным радиусом носителей заряда. Согласно литературным данным, авторы работы [332] наблюдали поведение проводимости, наиболее схожее с полученным нами. Введение наночастиц TiO₂ в матрицу ПВС-ПЭГ-ПВП приводило к росту электрической проводимости при постоянном токе. При этом увеличение процентного содержания неорганической нанofазы с 2 до 8 % также приводило к росту проводимости нанокompозита на постоянном токе. Авторы объяснили поведение проводимости нанокompозита ПВС-ПЭГ-ПВП/TiO₂ уменьшением ширины его запрещенной зоны и, следовательно, термически активированным усилением прыжкового движения носителей заряда между ловушками.

Нанокompозит ПВТ-Te⁰ представляет собой полупроводниковые наночастицы, неравномерно распределенные в объеме диэлектрической матрицы. Его можно представить как полимер-неорганическую систему компонентов, каждый из которых обладает различными физическими свойствами (в частности, электропроводностью), обусловленными его микроскопическими характеристиками. Макроскопические физические свойства нанокompозита обусловлены его микроструктурными особенностями [333]. Компонентами нанокompозита считаются не только матрица и нанонаполнители, но и интерфаза, представляющая собой систему сформированных интерфейсов на границах наночастица-матрица. Поэтому повышение температуры неравномерно влияет на электропроводность компонентов нанокompозита из-за различной их природы. Например, в диэлектрике при повышении температуры некоторые электроны приобретают энергию и участвуют в электропроводности. В полупроводнике это происходит более эффективно. Перенос носителей заряда в интерфазе обеспечивается за счет эффекта туннелирования электронов. Этот эффект особенно сильно проявляется при значительном уменьшении расстояния между наночастицами.

Вычисления по формуле (3.6) показали, что межчастичное расстояние в нанокompозите ПВТ-Te⁰ (2.8 %) равно 70 нм. В случае ПВТ-Te⁰ увеличение электрической проводимости, по сравнению с матрицей, можно объяснить возникновением переноса носителей заряда, осуществляемого за счет непрямого туннелирования электронов между наночастицами теллура через локализованные состояния, обеспечиваемые наличием мелкодисперсных нановключений, присутствие которых не фиксируется ВР-ПЭМ [324]. Нанокompозиционная система ПВТ-Te⁰, подобно АГ-Ag и АГ-Au [185], в силу специфики её синтеза, вероятно, содержит мелкие нановключения Te или ионы Te²⁻, не различимые на ПЭМ-изображениях. За счет того, что они могут располагаться между более крупными наночастицами, расстояние между нановключениями теллура становится меньше, чем межчастичное, и электрическая проводимость композитов может обеспечиваться туннельным эффектом носителей заряда (рис. 3.54).

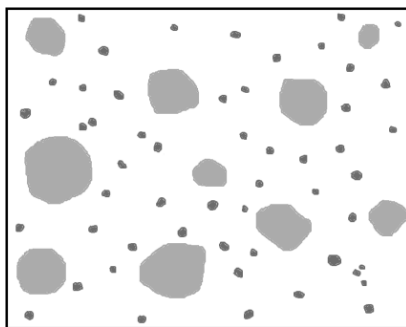


Рисунок 3.54 – Иллюстрация расположения нановключений кластеров (темно-серый цвет) между наночастицами Te (светло-серый цвет) в ПВТ (белый цвет)

С увеличением процентного содержания неорганической нанофазы наночастицы становятся крупнее, уменьшается интерфаза, может возрастает плотность мелкодисперсных нановключений [47], увеличивается мобильность носителей заряда в композитной системе, что выражается в увеличении электрической проводимости композитов. Кроме того, наблюдаемое увеличение электрической проводимости на постоянном токе может быть связано с возможным образованием и увеличением количества локальных проводящих каналов, которые возникают при уменьшении среднего межчастичного расстояния [334].

3.6 Выводы к главе 3

С помощью синтеза конденсационным химическим методом впервые были синтезированы нанокompозиты на основе ПВТ (ПВТ-Te⁰) с различным содержанием неорганической нанофазы. Нанокompозиты ПАНИ-Te⁰, ПАНИ-Bi₂Te₃, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ и ПАНИ-Te⁰-МУНТ были получены с использованием механохимического подхода впервые. Проведенное исследование морфологии образцов показало, что синтетические параметры (реагенты, соотношение навесок прекурсора наночастиц и полисахарида/полимера/мономеров) влияют на параметры нанокompозита (средний размер и природа наночастиц, процентное

содержание нанофазы в композите). Данные ПЭМ и РФА подтвердили наличие в соответствующих композитах наночастиц Ag^0 , Au^0 , Te^0 , Bi_2Te_3 .

Результаты исследования термической деструкции нанокомпозитов на основе АГ с использованием ПЭМ, СТА, кинетического анализа показали определяющую роль процентного содержания, среднего размера, формы и природы наночастиц на термическое разложение нанокомпозитов, их термостойкость и характер протекающих при нагреве реакций. Установлено, что введение нанофазы в полисахарид приводит к его преждевременной и двухстадийной деструкции (начальные и основные процессы), снижению термостойкости по параметру $T_{0.1}$. Наличие наночастиц в полисахариде изменяет кинетическую модель стадии потери массы III с последовательности D-F-R (матрица) с ростом конверсии на F-R (композиты). При этом модели F, D, R наблюдаются на стадии II потери массы нанокомпозитов. С ростом процентного содержания и среднего размера наночастиц термостойкость, энергия активации и предэкспоненциальный фактор на стадиях потери массы, связанных с деструкцией композитов (стадии II и III), уменьшается (в случае нанофазных Ag и Au) или увеличивается (в случае наночастиц Bi_2Te_3). Таким образом, степень и характер изменения деструкции нанокомпозита обеспечивается его параметрами (природой, формой, средним размером частиц и их процентным содержанием в композите).

Исследование термической деструкции нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %, 1.5 %) показало определяющее влияние наличия, формы нанофазного Bi_2Te_3 на особенности разложения композитов: более раннее протекание трех из четырех этапов стадии III потери массы полимера при сохранении термостокости по параметру $T_{0.1}$; стремительная скорость потери массы на стадии потери массы III, появление деструкции при высокотемпературной стадии потери массы IV (вероятно, плавление Bi_2Te_3). Влияние МУНТ на деструкцию нанокомпозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) заключается в появлении экзотермического события при 509.8 °C в рамках стадии III потери массы и расширение границ стадии IV потери массы в высокотемпературную область.

Результаты, полученные при исследовании температурной зависимости электрической проводимости на постоянном токе ПАНИ и его нанокомпозитов с наночастицами Te^0 , Bi_2Te_3 и МУНТ, показали, что все образцы обладают полупроводниковыми свойствами. Включение МУНТ в состав нанокомпозитов обеспечивает увеличение значения электрической проводимости, по сравнению с нанокомпозитами ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 и немонотонность зависимости электрической проводимости от содержания неуглеродной нанофазы. Исследование температурной зависимости электрической проводимости с помощью таких моделей электропроводности, как модель Аррениуса и 3D-VRH модель Мотта, показывает, что в образцах с относительно малой электропроводностью (ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Te^0 -

МУНТ) превалирующим механизмом транспорта носителей заряда является 3D-VRH модель Мотта, тогда как для более проводящих образцов (ПАНИ-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ) – модель Аррениуса.

На основании температурной зависимости электрической проводимости на постоянном токе в диапазоне 25-80 °С было установлено, что введение наночастиц Te⁰ в диэлектрический полимер ПВТ, а также увеличение среднего размера наночастиц приводит к увеличению электрической проводимости во всем температурном диапазоне. При этом значения электрической проводимости на постоянном токе ПВТ-Te⁰ с содержанием Te 2.8 % и 4.3 % становятся выше 10⁻¹⁰ См·см⁻¹ при 80 °С, т.е. превышают условную границу диэлектрик-полупроводник в классификации материалов по величине электрической проводимости.

Проведенное исследование показало, что синтезированные в рамках данной работы наноконпозиты перспективны для применения в качестве компонентов сложных многофазных полимер-неорганических наноконпозитов-термоэлектриков в диапазоне средних температур (термостойкость принимает значения 147-206 °С). Целью работы не являлось определение значения термоэлектрической добротности синтезированных наноконпозитов. В условиях отсутствия экспериментальных данных температурной зависимости теплопроводности и коэффициента термоЭДС преждевременно давать оценку термоэлектрической добротности данных образцов. Однако согласно данным научной литературы по значениям электропроводности при комнатной температуре трехкомпонентных конпозитов на основе ПАНИ и МУНТ [335], можно предположить, что даже проводимость самого проводящего синтезированного конпозита мала (0.04 См·см⁻¹). С одной стороны, увеличить данное значение можно путем варьирования процентного содержания МУНТ в наноконпозите. С другой стороны, большое влияние на термоэлектрическую добротность, помимо электрической проводимости, оказывает коэффициент термоЭДС и теплопроводность. Так, в конпозитах ПАНИ-МУНТ-CuSe при большей проводимости (45.7 См·см⁻¹) получена меньшая добротность (0.002), тогда как для конпозита ПАНИ-МУНТ-Ag₂Se при меньшей проводимости (29.62 См·см⁻¹) – большая добротность (0.12).

Настоящее диссертационное исследование имеет большие перспективы дальнейшего развития. Предполагается определить значения термоэлектрической добротности синтезированных образцов, разработать на их основе термоэлектрический модуль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Доказано увеличение среднего размера сферических наночастиц Te^0 от 4.2 до 8.5 нм при повышении концентрации прекурсора Te в исходной смеси при получении нанокомпозитов поли(1-винил-1,2,4-триазол)- Te^0 ;
2. Установлено снижение термостойкости исследованных образцов после создания на основе арабиногалактана (240 °C) двухкомпонентных композитов с наночастицами Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3 (147-206 °C) вследствие их более раннего поэтапного термического разложения. Начальные деструкционные процессы вызваны в основном реакциями внутримолекулярной дегидратации АГ;
3. С использованием изоконверсионных методов впервые установлено в условиях инертной среды влияние природы неорганической нанофазы (Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3) на характер изменения кинетических параметров термической деструкции нанокомпозитов с арабиногалактановой матрицей. Для композитов арабиногалактана и наночастиц Ag^0 или Au^0 с ростом содержания нанофазы установлено уменьшение средней эффективной энергии активации и среднего предэкспоненциального фактора, а при использовании наночастиц Bi_2Te_3 – увеличение этих параметров вследствие изменения формы частиц со сферической на эллипсоидную;
4. Доказан прыжковый характер доминирующего механизма транспорта носителей заряда в двухкомпонентных полианилиновых нанокомпозитах с наночастицами Te^0 и Bi_2Te_3 , соответствующий модели Мотта трехмерного прыжка переменной длины. Установлено увеличение удельной электрической проводимости композитов с ростом температуры и содержания неорганической нанофазы (от 0.36 ± 0.03 до 2.47 ± 0.19 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для образцов с Te^0 и от 0.12 ± 0.01 до 1.04 ± 0.08 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для образцов с Bi_2Te_3);
5. Для трехкомпонентных композитов полианилина, многостенных углеродных нанотрубок и наночастиц Te^0 или Bi_2Te_3 установлено влияние содержания на удельную электрическую проводимость. Рост содержания наночастиц приводит к немонотонному увеличению электрической проводимости (от 0.97 ± 0.08 до 5.15 ± 0.39 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для образцов с Te^0 и от 1.89 ± 0.14 до 10.6 ± 0.80 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для образцов с Bi_2Te_3);
6. Доказано влияние природы неуглеродной нанофазы на характер доминирующего механизма транспорта носителей заряда в трехкомпонентных композитах на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок. Использование наночастиц Te^0 обеспечивает преобладание прыжкового транспорта по модели Мотта, а применение нанофазного Bi_2Te_3 обуславливает доминирование термоактивационного механизма по Аррениусу.
7. Синтезированные нанокомпозиты перспективны для применения в качестве компонентом сложных многофазных полимер-неорганических нанокомпозитов-термоэлектриков в диапазоне средних температур (термостойкость принимает значения 147-206 °C).

БЛАГОДАРНОСТИ

Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. М.В. Зверевой (Лесничей) за всестороннюю помощь и поддержку. Автор признателен соавторам и коллективу лаборатории функциональных наноматериалов и лаборатории функциональных полимеров ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН за внимание к работе и поддержку. Автор выражает особую благодарность д.ф.-м.н. проф. А.И. Илларионову, к.х.н. Б.Г. Сухову и к.х.н. Л.Е. Зеленкову за развитие интереса к исследованиям физических свойств полимер-неорганических нанокомпозитов и привлечение к научным исследованиям. Особенно нежную и теплую благодарность выражаю преподавательскому составу Физического факультета Иркутского государственного университета, без труда которых стали бы невозможными мои научные изыскания.

Автор глубоко признателен и благодарен д.х.н. Ю.Ю. Титовой, к.х.н. А.С. Позднякову, д.х.н. Г.Ф. Прозоровой, к.т.н. А.Н. Козлову, к.х.н. В.И. Смирнову, к.ф.-м.н. Р.Ю. Шендрику, к.х.н. М.В. Пензику, к.г.-м.н. А.Н. Сапожникову, д.х.н. проф. РАН А.В. Иванову за поддержку, ценные замечания и внимание к диссертационной работе, а также к.х.н. Т.Э. Московской, д.ф.-
м.н. проф. Л.А. Щербаченко и моей семье за всестороннюю помощь и поддержку.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АГ	арабиногалактан
АК	арабская камедь
АР	агароза
ГМ	галактоманнан
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформаид
ИПС	изопропиловый спирт
КМ	крахмал
КМЦ	карбометилцеллюлоза
МКТАК	Международная конфедерация по термическому анализу и калориметрии (ИСТАС)
МУНТ	многостенные углеродные нанотрубки
ОУНТ	одностенные углеродные нанотрубки
ПЗГОБ	поли(3-гидроксibuтират)
ПЗГТ	поли(3-гексилтиофен)
ПАК	полиакриловая кислота
ПАНИ	полианилин
ПВИФ	поливинилиденфлуорид
ПВП	поливинилпирролидон
ПВС	поливиниловый спирт
ПВТ	поли(1-винил-1,2,4-триазол)
ПДВБ	полидивинилбензол
ПК	поликарбазол
ПКт	поликарбонат
ПМК	полимолочная кислота
ПММА	полиметилметакрилат
ПП	полипропелен
ППи	полипиррол
ПС	полистирен
ПТф	политиофен
ПЭ	полиэтилен
ПЭВД	полиэтилен высокого давления
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПЭДОТ	поли(3,4-этилендиокситиофен)
ПЭДОТ:ПСС	поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиренсульфонат)
ПЭТ	полиэтилентерефталат
СК	смола Карая
СТА	синхронный термический анализ
УНТ	углеродная нанотрубка
ХТ	хитозан
Ц	целлюлоза
ЭП	эпоксидная смола

Продолжение списка

CR	Метод Коутса-Редферна
FR	Метод Фридмана
IKP	Метод инвариантных кинетических параметров
KAS	Метод Киссинджера-Акахиры-Сунозы
KS	Метод Киссинджера
OFW	Метод Озавы-Флинна-Уолла
STK	Метод Старинка
VRH	Модель Мотта прыжка переменной длины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romero-Fierro D. Polymer-magnetic semiconductor nanocomposites for industrial electronic applications / D. Romero-Fierro, M. Bustamante-Torres, F. Bravo-Plascencia, H. Magaña, E. Bucio // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, N 12. – Article 2467. DOI: 10.3390/polym14122467
2. Steiner A.M. Prospects of coupled organic–inorganic nanostructures for charge and energy transfer applications / A.M. Steiner, F. Lissel, A. Fery, J. Lauth, M. Scheele // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60, N 3. – P. 1152-1175. DOI: 10.1002/anie.201916402
3. Sakhno T.V. Clusteroluminescence in Organic, Inorganic, and Hybrid Systems: A Review / T.V. Sakhno, Y.E. Sakhno, S.Y. Kuchmiy // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2022. – Vol. 58, N 5. – P. 297-327. DOI: 10.1007/s11237-023-09747-8
4. Kumar S. Recent developments of epoxy nanocomposites used for aerospace and automotive application / S. Kumar, S. Krishnan, S.K. Samal // *Diverse Applications of Organic-Inorganic Nanocomposites: Emerging Research and Opportunities* / by Gabriele Clarizia, Paola Bernardo (Edrs). – Engineering Science Reference, 2020. – P. 162-190. DOI: 10.4018/978-1-7998-1530-3.ch007
5. Massironi A. Hybrid Organic Polymer/Inorganic Nano-materials for Biomedical Applications: Where we are and Where to go? / A. Massironi // *Current Nanoscience*. – 2024. – Vol. 20, N 2. – P. 188-205. DOI: 10.2174/1573413719666230410113733
6. Chen G. Advances in cancer theranostics using organic-inorganic hybrid nanotechnology / G. Chen, Y. Qian, H. Zhang, A. Ullah, X. He, Z. Zhou, H. Fenniri, J. Shen // *Applied Materials Today*. – 2021. – Vol. 23. – Article 101003. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101003
7. Chongdar S. Porous organic–inorganic hybrid materials for catalysis, energy and environmental applications / S. Chongdar, S. Bhattacharjee, P. Bhanja, A. Bhaumik // *Chemical Communications*. – 2022. – Vol. 58, N 21. – P. 3429-3460. DOI: 10.1039/D1CC06340E
8. Kushwaha C.S. Advances in conducting polymer nanocomposite based chemical sensors: An overview / C.S. Kushwaha, P. Singh, S.K. Shukla, M.M. Chehimi // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – Vol. 284. – Article 115856. DOI: 10.1016/j.mseb.2022.115856
9. Amari A. Clay-polymer nanocomposites: Preparations and utilization for pollutants removal / A. Amari, F. Mohammed Alzahrani, K. Mohammedsaleh Katubi, N. Salem Alsaiari, M.A. Tagoon, F. Ben Rebah // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, N 6. – Article 1365. DOI: 10.3390/ma14061365
10. Ashassi-Sorkhabi H. Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: a review / H. Ashassi-Sorkhabi, A. Kazempour // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 309. – Article 113085. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113085
11. Anaya-Esparza L.M. Polysaccharide-based packaging functionalized with inorganic nanoparticles for food preservation / L.M. Anaya-Esparza, Z. Villagrán-de la Mora, N. Rodríguez-Barajas, J.M. Ruvalcaba-Gómez, L.E. Iñiguez-Muñoz, C.I. Maytorena-Verdugo, E. Montalvo-González, A. Pérez-Larios // *Polysaccharides*. – 2021. – Vol. 2, N 2. – P. 400-428. DOI: 10.3390/polysaccharides2020026
12. Wu F. Inorganic–organic hybrid dielectrics for energy conversion: mechanism, strategy, and applications / F. Wu, A. Xie, L. Jiang, S. Mukherjee, H. Gao, J. Shi, J. Wu, H. Shang, Z. Sheng, R. Guo, L. Wu, J. Liu, M.E. Suss, A. Terzis, W. Li, H. Zeng // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – Vol. 33, N 28. – Article 2212861. DOI: 10.1002/adfm.202212861

13. Jiang Q. Recent advances, design guidelines, and prospects of flexible organic/inorganic thermoelectric composites / Q. Jiang, J. Yang, P. Hing, H. Ye // *Materials Advances*. – 2020. – Vol. 1, N 5. – P. 1038-1054. DOI: 10.1039/D0MA00278J
14. Jia Y. Wearable thermoelectric materials and devices for self-powered electronic systems / Y. Jia, Q. Jiang, H. Sun, P. Liu, D. Hu, Y. Pei, W. Liu, X. Crispin, S. Fabiano, Y. Ma, Y. Cao // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33, N 42. – Article 2102990. DOI: 10.1002/adma.202102990
15. Kwan T.H. Complete implementation of the combined TEG-TEC temperature control and energy harvesting system / T.H. Kwan, X. Wu, Q. Yao // *Control Engineering Practice*. – 2020. – Vol. 95. – Article 104224. DOI: 10.1016/j.conengprac.2019.104224
16. Dudnikov V.A. Crystal structure and thermoelectric properties of mechanically activated LaCoO₃ / V.A. Dudnikov, Y.S. Orlov, L.A. Solovyov, S.N. Vereshchagin, Y.N. Ustyuzhanin, S.M. Zharkov, G.M. Zeer, A.A. Borus, V.S. Bondarev, S.G. Ovchinnikov // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2024. – Vol. 162. – Article 105560. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105560
17. Dudnikov V.A. Thermoelectric properties of the SmCoO₃ and NdCoO₃ cobalt oxides / V.A. Dudnikov, A.S. Fedorov, Y.S. Orlov, L.A. Solovyov, S.N. Vereshchagin, S.Y. Gavrilkin, A.Y. Tsvetkov, M.V. Gorev, S.V. Novikov, S.G. Ovchinnikov // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, N 11. – P. 17987-17991. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.113
18. Wood N.D. A review of key properties of thermoelectric composites of polymers and inorganic materials / N.D. Wood, L.J. Gillie, D.J. Cooke, M. Molinari // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, N 23. – Vol. 8672. DOI: 10.3390/ma15238672
19. Li J. Polymer-based thermoelectric materials: A review of power factor improving strategies / J. Li, A.B. Huckleby, M. Zhang // *Journal of Materiomics*. – 2022. – Vol. 8, N 1. – P. 204-220. DOI: 10.1016/j.jmat.2021.03.013
20. Romero M. Thermoelectric properties and thermal stability of conducting polymer nanocomposites: A review / M. Romero, D. Mombrú, R. Faccio, A.W. Mombrú // *Advanced Thermoelectric Materials / Chong Rae Park (Edr)*. – Hoboken: Wiley – Scrivener Publishing, 2019. – P. 469-494. DOI: 10.1002/9781119407348.ch11
21. Перова А.Н. Кинетические особенности термической деструкции композиции полилактида, содержащего микрокристаллическую целлюлозу / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова, О.В. Стоянов, Г.Е. Зайков // *Вестник Технологического университета*. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 5-11.
22. Vyazovkin S. Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes / S. Vyazovkin. – London: Springer, 2015. – P. 239. DOI: 10.1007/978-3-319-14175-6
23. Liu S. Recent advances in polyaniline-based thermoelectric composites / S. Liu, H. Li, P. Li, Y. Liu, C. He // *CCS Chemistry*. – 2021. – Vol. 3, N 10. – P. 2547-2560. DOI: 10.31635/ccschem.021.202101066
24. Zhang C. Advancement of polyaniline/carbon nanotubes based thermoelectric composites / C. Zhang, H. Li, Y. Liu, P. Li, S. Liu, C. He // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, N 23. – Article 8644. DOI: 10.3390/ma15238644
25. Zhang Y. Soft organic thermoelectric materials: Principles, current state of the art and applications / Y. Zhang, W. Wang, F. Zhang, K. Dai, C. Li, Y. Fan, G. Chen, Q. Zheng // *Small*. – 2022. – Vol. 18, N 12. – Article 2104922. DOI: 10.1002/smll.202104922

26. Hao Y. Stretchable thermoelectrics: strategies, performances, and applications / Y. Hao, X. He, L. Wang, X. Qin, G. Chen, J. Yu // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32, N 13. – Article 2109790. DOI: 10.1002/adfm.202109790
27. Sarkar N. Biodegradable Thermoelectric Materials / N. Sarkar, G. Sahoo, A. Sahoo, B.R. Jali // *Biodegradable Materials and Their Applications* / Inamuddin, Tariq Altalhi (Eds). – Hoboken: Wiley – Scrivener Publishing, 2022. – P. 29-54. DOI: 10.1002/9781119905301.ch2
28. Han S. Insulating polymers for flexible thermoelectric composites: A multi-perspective review / S. Han, S. Chen, F. Jiao // *Composites Communications*. – 2021. – Vol. 28. – Article 100914. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100914
29. Cheng H. Cellulose-based thermoelectric composites: A review on mechanism, strategies and applications / H. Cheng, Z. Wang, Z. Guo, J. Lou, W. Han, J. Rao, F. Peng // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 275-2. – Article 132908. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132908
30. Zvereva M.V. Application Potential of Natural Polysaccharides for the Synthesis of Biologically Active Nanobiocomposites (A Review) / M.V. Zvereva, G.P. Aleksandrova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – Vol. 93 (Suppl 1). – P. S347–S370. DOI: 10.1134/S1070363223140141
31. Smyslov R.Y. Composite hydrogels based on bacterial cellulose and poly-1-vinyl-1,2,4-triazole/phosphoric acid: Supramolecular structure as studied by small angle scattering / R.Y. Smyslov, A.I. Emel'yanov, K.V. Ezbekova, S.A. Korzhova, Y.E. Gorshkova, A.K. Khripunov, A.V. Migunova, N.V. Tsvigun, G.F. Prozorova, V.O. Veselova, G.P. Kopitsa, L. Lu, Y. Mao, A.S. Pozdnyakov // *Biomimetics*. – 2023. – Vol. 8, N 7. – 520. DOI: 10.3390/biomimetics8070520
32. Yu F. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanocrystalline Bi₂Te₃ bulk / F. Yu, J. Zhang, D. Yu, J. He, Z. Liu, B. Xu, Y. Tian // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105, N 9. – Vol. 105. – Article 094303. DOI: 10.1063/1.3120865
33. Li C. A simple thermoelectric device based on inorganic/organic composite thin film for energy harvesting / C. Li, F. Jiang, C. Liu, W. Wang, X. Li, T. Wang, J. Xu // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 320. – P. 201-210. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.023
34. Huang S. Anisotropic thermal conductivity in 2D tellurium / S. Huang, M. Segovia, X. Yang, Y.R. Koh, Y. Wang, D.Y. Peide, W. Wu, A. Shakouri, X. Ruan, X. Xu // *2D Materials*. – 2019. – Vol. 7, N 1. – Article 015008. DOI: 10.1088/2053-1583/ab4eee
35. Jin L. Tellurium/polymers for flexible thermoelectrics: status and challenges / L. Jin, Y. Hao, A.K. Tareen, K. Khan, S. Wageh, O.A. Al-Hartomy, A.G. Al-Sehemi, H. Zhang, Y. Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11, N 8. – P. 3771-3788. DOI: 10.1039/D2TA09517C
36. Kong S. Tellurium-nanowire-doped thermoelectric hydrogel with high stretchability and seebeck coefficient for low-grade heat energy harvesting / S. Kong, Z. Huang, Y. Hu, Y. Jiang, Y. Lu, W. Zhao, Q. Shi, M. Yuan, B. Dai, J. Li, W.J. Yang, Y. Xie // *Nano Energy*. – 2023. – Vol. 115. – Article 108708. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108708
37. Serrano-Claumarchirant J.F. In situ synthesis of polythiophene and silver nanoparticles within a PMMA matrix: a nanocomposite approach to thermoelectrics / J.F. Serrano-Claumarchirant, A.S.D. Silva, J.F. Sanchez-Royo, M. Culebras, A. Cantarero, C.M. Gómez, R. Abargues // *ACS Applied Energy Materials*. – 2022. – Vol. 5, N 9. – P. 11067-11076. DOI: 10.1021/acsaem.2c01701
38. Serrano-Claumarchirant J.F. How Plasmon Ag Nanoparticles can Enhance the Power Performance of a Thermoelectric Generator / J.F. Serrano-Claumarchirant, C. Cho, A. Cantarero, M. Culebras, R. Abargues, C.M. Gómez // *Small*. – 2024. – Vol. 20. – Article 2400345. DOI: 10.1002/smll.202400345

39. Kang Y.H. Highly efficient and air stable thermoelectric devices of poly (3-hexylthiophene) by dual doping of Au metal precursors / Y.H. Kang, S.J. Ko, M.H. Lee, Y.K. Lee, B.J. Kim, S.Y. Cho // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 82. – Article 105681. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105681
40. Jung D. Thermoelectric properties of Au nanoparticle-supported $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ synthesized by a γ -ray irradiation method / D. Jung, K. Kurosaki, S. Seino, M. Ishimaru, K. Sato, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka // *Phys. Status. Solidi B*. – 2024. – Vol. 251, N 1. – P. 162-167. DOI: 10.1002/pssb.201349226
41. Zheng W. Synergistical tuning interface barrier and phonon propagation in Au– Sb_2Te_3 nanoplate for boosting thermoelectric performance / W. Zheng, Y. Luo, Y. Liu, J. Shi, R. Xiong, Z. Wang // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10, N 17. – P. 4903-4909. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02312
42. Nguye T.H. Enhancement of thermoelectric properties of bismuth telluride composite with gold nano-particles inclusions using electrochemical co-deposition / T.H. Nguyen, J. Enju, T. Ono // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – Vol. 166, N 12. – Article D508. DOI: 10.1149/2.1011912jes
43. Rositawati D.N. Enhancing thermoelectric properties of multilayer graphene with Au deposition / D.N. Rositawati, E. Widiyanto, T. Sujitno, M.A.U. Absor, K. Triyana, I. Santoso // *Mater. Chem. Phys.* – 2024. – Vol. 319. – Article 129295. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129295
44. Lee G.S. Porous Polydimethylsiloxane/Au Composites as Solar-Light Absorbers for Light-Driven Thermoelectric Applications / G.S. Lee, M.N. Biutty, M. Zakia, S.I. Yoo // *Macromol. Mater. Eng.* – 2021. – Vol. 306, N 11. – Article 2100351. DOI: 10.1002/mame.202100351
45. An C.J. Preparation of highly stable black phosphorus by gold decoration for high-performance thermoelectric generators / C.J. An, Y.H. Kang, C. Lee, S.Y. Cho // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 8, N 28. – Article 1800532. DOI: 10.1002/adfm.201800532
46. Aleksanyan K.V. Development of poly (lactic acid)-based biocomposites with silver nanoparticles and investigation of their characteristics / K.V. Aleksanyan, R.S. Smykovskaya, N.A. Samoilova, V.A. Novikov, A.M. Shakhov, A.V. Aybush, O.P. Kuznetsova, S.M. Lomakin, Y.V. Ryzhmanova // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, N 19. – Article 2758. DOI: 10.3390/polym16192758
47. Кудряшов М. А. Морфология, оптические и электрофизические свойства новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих наночастицы серебра: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.А. Кудряшов. – Нижний Новгород, 2020. – 149 с.
48. Jean I.-Y. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles / I.-Y. Jean, J.-B. Baek // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – P. 3654-3674. DOI: 10.3390/ma3063654
49. Леонов В.В. Материаловедение и технология композиционных материалов. Курс лекций / В.В. Леонов, О.А. Артемьева, Е.Д. Кравцова. – Красноярск: СФУ, 2007. – 241 с.
50. Kumar A.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives / A.P. Kumar, D. Depan, N.S. Tomer, R.P. Singh // *Progress in polymer science*. – 2009. – Vol. 34, N 6. – P. 479-515. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002
51. Lau K.Y. Polymer nanocomposites in high voltage electrical insulation perspective: a review / K.Y. Lau, M.A.M. Piah // *Malasian Polymer Journal*. – 2011 – Vol. 6, N 1. – P. 58-69.
52. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Изд.центр «Академия», 2005. – 192 с.
53. Коломийцев С.Ю. Нанообъект в современной картине мира: автореф. дис. ...канд. филос. наук / С. Ю. Коломийцев. – СПб., 2011. – 22 с.
54. Campos A. Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments / A. Campos, N. Troc, E. Cottancin, M. Pellarin, H.C. Weissker, J. Lermé, M.

- Kociak, M. Hillenkamp. // *Nat Phys.* – 2019. – Vol. 15, N 3. – P. 275-80. DOI: 10.1038/s41567-018-0345-z
55. Sharma V. Impact of particle size and surfactant on electrical resistivity and thermopower of silver nanoparticles / V. Sharma, G.S. Okram // *Physica B.* – 2021. – Vol. 600. – P. 412453. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412453
56. Lakshmi N.V. EMI shielding effectiveness of graphene decorated with graphene quantum dots and silver nanoparticles reinforced PVDF nanocomposites / N.V. Lakshmi, P. Tambe // *Compos Interface.* – 2017. – Vol. 24, N 9. – P. 861-882. DOI: 10.1080/09276440.2017.1302202
57. He R.X. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement / R.X. He, R. Liang, P. Peng, Y. Norman Zhou // *J Nanopart Res.* – 2017. – Vol. 19, N 8. – Article 267. DOI: 10.1007/s11051-017-3953-0
58. Jeong Y. Metal enhanced fluorescence (MEF) for biosensors: General approaches and a review of recent developments / Y. Jeong, Y.M. Kook, K. Lee, W.G. Koh // *Biosens Bioelectron.* – 2018. – Vol. 111. – P. 102-116. DOI: 10.1016/j.bios.2018.04.007
59. Mondal R.K. Role of the interface on electron transport in electro-conductive polymer-matrix composite: A review / R.K. Mondal, K.A. Dubey, Y.K. Bhardwaj // *Polymer Composites.* – 2021. – Vol. 42, N 6. – P. 2614-2628. DOI: 10.1002/pc.26018
60. Corr S.A. Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications / S.A. Corr, Y.P. Rakovich, Y.K. Gun'ko // *Nanoscale Research Letters.* – 2008. – Vol. 3, N 87. – Article 104. DOI: 10.1007/s11671-008-9122-8
61. Prateek Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects / Prateek, V.K. Thakur, R.K. Gupta // *Chemical reviews.* – 2016. – Vol. 116, N 7. – P. 4260-4317. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00495
62. Coetzee D. Influence of nanoparticles on thermal and electrical conductivity of composites / D. Coetzee, M. Venkataraman, J. Militky, M. Petru // *Polymers.* – 2020. – Vol. 12, N 4. – Article 742. DOI: 10.3390/polym12040742
63. Li Y. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites / Y. Li, X. Huang, L. Zeng, R. Li, H. Tian, Y. Wang, W.H. Zhong // *Journal of Materials Science.* – 2019. – Vol. 54. – P. 1036–1076. DOI: 10.1007/s10853-018-3006-9
64. Жмурова А.В. Перспективные матрицы высокодобротных полимерных нанокомпозитных термоэлектриков / А.В. Жмурова // IV Международная конференция «Системные исследования в энергетике 2023» (СИЭ-2023): Сборник тезисов / г. Иркутск, (11-15 сентября 2023 г.). – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2023. – С. 37.
65. Жмурова А.В. Современные тренды в поиске перспективных полимерных матриц нанокомпозиционных органо-неорганических термоэлектриков / А.В. Жмурова, М.В. Зверева // Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии»: Сборник тезисов. Новосибирск: Изд-во ФГБУН НИОХ СО РАН, 2024. – С. 158.
66. Bibi A. Electrical Properties and Characteristics of Polypyrrole/Cadmium Oxide for Thermoelectric Applications / A. Bibi, A. Shakoор // *Polymer Science, Series A.* – 2021. – Vol. 63, N 5. – P. 585-590. DOI: 10.1134/S0965545X21050011
67. Vignesh C. Impact of Different Weight Fractions of Zinc Oxide Nanoparticles on Polyaniline/Zinc Oxide Nanocomposites for Thermoelectric Applications / C. Vignesh, K. Vinoth, J. Emima Jeronsia, L. Chinnappa // *Russian Physics Journal.* – 2024. – Vol. 67, N 1. – P. 41-46. DOI: 10.1007/s11182-024-03086-4

68. Wang Y. Flexible low-grade energy utilization devices based on high-performance thermoelectric polyaniline/tellurium nanorod hybrid films / Y. Wang, S. Zhang, Y. Deng // *Journal of Materials Chemistry*. – 2016. – Vol. 4. – P. 3554-3559. DOI: 10.1039/C6TA01140C
69. Liang Z. Increased power factors of organic–inorganic nanocomposite thermoelectric materials and the role of energy filtering / Z. Liang M.J. Boland, K. Butrouna, D.R. Strachan, K.R. Graham // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – Article 15891 DOI: 10.1039/c7ta02307c
70. Cao T. Advances in conducting polymer-based thermoelectric materials and devices / T. Cao, X.L. Shi, J. Zou, Z.G. Chen // *Microstructures*. – 2021. – Vol. 1. – P. 1-33. DOI: 10.20517/microstructures.2021.06
71. Rathi V. Improved thermoelectric performance of PEDOT:PSS/Bi₂Te₃/reduced graphene oxide ternary composite films for energy harvesting applications / V. Rathi, K. Singh, K.P.S. Parmar, R.K. Brajpuriya, A. Kumar // *RSC Adv*. – 2024. – Vol. 14. – P. 34883-34892. DOI: 10.1039/D4RA06184E
72. Erden F. High-Performance Thermoelectric Materials Based on Ternary TiO₂/CNT/PANI Composites / F. Erden, H. Li, X. Wang, F. Wang, C. He // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 20. – P. 9411–9418. DOI: 10.1039/C7CP07896J
73. Dun C. Layered Bi₂Se₃ nanoplate/polyvinylidene fluoride composite based n-type thermoelectric fabrics / C. Dun, C.A. Hewitt, H. Huang, J. Xu, D.S. Montgomery, W. Nie, Q. Jiang, D.L. Carroll // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – Vol. 7, N 13. – P. 7054-7059. DOI: 10.1021/acsami.5b0051
74. Zhao Y. Preparation and characterization of the Ag₂Se flexible films tuned by PVP for wearable thermoelectric generator / Y. Zhao, D. Liu, Z. Yan, Z. Zhang, Y. Zheng, Y. Zhang, C. Xue // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – Vol. 32. – P. 20295-20305. DOI: 10.1007/s10854-021-06535-9
75. Kim S. Synthesis and thermoelectric characterization of high density Ag₂Te nanowire/PMMA nanocomposites / S. Kim, S.H. Ryu, Y.T. Kwon, H.R. Lim, K.R. Park, Y. Song, Y.H. Choa // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 190. – P. 187-193. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.019
76. Karuppasamy R. Thermal degradation and lifetime estimation of polycarbonate–ceria composite for electronic applications / R. Karuppasamy, R. Muralikannan // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6, N 5. – Article 055316. DOI: 10.1088/2053-1591/ab04fd
77. Yin M. Improved thermoelectric performance of flexible film based on polypyrrole/silver nanocomposites / M. Yin, H. Du, Y. Liu, L. Li, X. Yu // *Journal of Electronic Materials*. – 2022. – Vol. 51. – P. 1061-1067. DOI: 10.1007/s11664-021-09356-y
78. Chen X. Flexible thermoelectric films based on Bi₂Te₃ nanosheets and carbon nanotube network with high n-type performance / X. Chen, L. Feng, P. Yu, C. Liu, J. Lan, Y.H. Lin, X. Yang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13, N 4. – P. 5451-5459. DOI: 10.1021/acsami.0c21396
79. Biteniēks J. Flexible N-type thermoelectric composites based on non-conductive polymer with innovative Bi₂Se₃-CNT hybrid nanostructured filler / J. Biteniēks, K. Buks, R. Merijs-Meri, J. Andzane, T. Ivanova, L. Bugovecka, V. Voikiva, J. Zicans, D. Ertis // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, N 23. – Article 4264. DOI: 10.3390/polym13234264
80. Pang H. Thermoelectric behaviour of segregated conductive polymer composites with hybrid fillers of carbon nanotube and bismuth telluride / H. Pang, Y. Piao, Y.Q. Tan, G.Y. Jiang, J.H. Wang, Z.M. Li // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 107. – P. 150-153. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.06.008

81. Luo-Hofmann J. Polypropylene-based melt mixed composites with singlewalled carbon nanotubes for thermoelectric applications: Switching from p-type to n-type by the addition of polyethylene glycol / J. Luo-Hofmann, G. Cerretti, B. Krause, L. Zhang, T. Otto, W. Jenschke, M. Ullrich, W. Tremel, B. Voit, P. Poetschke // *Polymer*. – 2017. – Vol. 108. – P. S513-S520. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.019
82. Shahadat M. A critical review on the prospect of polyaniline-grafted biodegradable nanocomposite / M. Shahadat, M.Z. Khan, P.F. Rupani, A. Embrandiri, S. Sultana, S.Z. Ahammad, S.W. Ali, T.R. Sreekrishnan // *Advances in colloid and interface science*. – 2017. – Vol. 249. – P. 2-16. DOI: 10.1016/j.cis.2017.08.006
83. Silva A.O. Chitosan as a matrix of nanocomposites: A review on nanostructures, processes, properties, and applications / A.O. Silva, R.S. Cunha, D. Hotza, R.A.F. Machado // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – Vol. 272. – Article 118472. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118472
84. Djokovic V. Structure and optical properties of noble metal and oxide nanoparticles dispersed in various polysaccharide biopolymers / V. Djokovic, D.K. Bozanic, V.V. Vodnik, R.M. Krsmanovic, L.V. Trandafilovic, S. Dimitrijevic-Brankovic // *Physical Chemistry of interfaces and nanomaterials X, Proc. of SPIE*. – 2011. – vol. 8098. – P. 100 – 107. DOI: 10.1117/12.899934
85. Панова Э.П. Нанокompозиты на основе серебра и пектиновых веществ / Э.П. Панова, Г.Н. Кацева // *Ученые записки Таврического национального университета им. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. – 2012. – Т.25(64). – №3. – С. 309-315
86. Uddin I. Starch-assisted synthesis of Bi₂S₃ nanoparticles for enhanced dielectric and antibacterial applications / I. Uddin, S.M. Abzal, K. Kalyan, S. Janga, A. Rath, R. Patel, D.K. Gupta, T.R. Ramindran, H. Ateeq, M.S. Khan, J.K. Dash // *ACS omega*. – 2022. – Vol. 7, N 46. – P. 42438-42445. DOI: 10.1021/acsomega.2c05593
87. Abdelghany T.M. Green fabrication of nanocomposite doped with selenium nanoparticle-based starch and glycogen with its therapeutic activity: antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory in vitro / T.M. Abdelghany, A.M. Al-Rajhi, M.S. Almuhayawi, E. Abada, M.A. Al Abboud, H. Moawad, R. Yahya, S. Selim // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2023. – Vol. 13, N 1. – P. 431-443. DOI: 10.1007/s13399-022-03257-8
88. Davodi B. Magnetic Fe₃O₄@polydopamine biopolymer: Synthesis, characterization and fabrication of promising nanocomposite / B. Davodi, M. Jahangiri, M. Ghorbani // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2019. – Vol. 25, N 1. – P. 41-47. DOI: 10.1002/vnl.21627
89. Ahmadi R. Cobalt ferrite nanoparticles synthesis by sol-gel auto-combustion method in the presence of agarose: a non-isothermal kinetic analysis / R. Ahmadi, A. Siefoddini, M. Hasany, S. Hasani // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – Vol. 147, N 21. – P. 12217-12230. DOI: 10.1007/s10973-022-11391-8
90. Júnior L.M. Effect of low concentrations of SiO₂ nanoparticles on the physical and chemical properties of sodium alginate-based films / L.M. Júnior, R.G. da Silva, C.A.R. Anjos, R.P. Vieira, R.M.V. Alves // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – Vol. 269. – Article 118286. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118286
91. Сухов Б.Г. Нанобиокompозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б.Г. Сухов, Г.П. Александрова, Л.А. Грищенко, Л.П. Феоктистова, А.Н. Сапожников, О. А. Пройдакова, А.В. Тьков, С.А. Медведева, Б.А. Трофимов // *Журнал структурной химии*. – 2007. – т. 48, №5. – С. 979-984
92. Venkatesham M. A novel green synthesis of silver nanoparticles using Gum Karaya: characterization, Antimicrobial and catalytic activity studies/ M. Venkatesham, D. Ayodhya, A. Madhusudhan, A.S. Kumari, G. Veerabhadram, K.G. Mangatayaru // *J. Clust Sci*. – 2014. – Vol. 25. – P. 409-422. DOI: 10.1007/s10876-013-0620-1

93. Assefa H. Green synthesis and characterization of CuO/PANI nanocomposite for efficient Pb (II) adsorption from contaminated water / H. Assefa, S. Singh, N. Shehata, N.A. Khan, F.E. Olu, P.C. Ramamurthy // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – Article 30972. DOI: 10.1038/s41598-024-81970-2
94. Barbero C.A. Mechanochemical synthesis of polyanilines and their nanocomposites: A critical review / C.A. Barbero, D.F. Acevedo // *Polymers*. – 2022. – Vol. 15, N 1. – Article 133. DOI: 10.3390/polym15010133
95. Koga N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics / N. Koga, S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favergeon, N.V. Muravyev, L.A. Pérez-Maqueda, C. Saggese, P.E. Sánchez-Jiménez // *Thermochimica Acta*. – 2022. – Vol. 719. – Article 179384. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179384
96. Романовский, Б.В. Основы химической кинетики: учебник / Б.В. Романовский. – М.: Издательство «Экзамен», 2006. – 415 с.
97. Freeman E.S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E.S. Freeman, B. Carroll // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1958. – Vol. 62, N 4. – P. 394-397. DOI: 10.1021/j150562a003
98. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 520, N 1-2. – P. 1-19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
99. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Vol. 590. – P. 1-23. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036
100. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Vol. 689. – Article 178597. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178597
101. Павлова С.А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.А. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.Н. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
102. Vyazovkin S. Model-free kinetics: staying free of multiplying entities without necessity / S. Vyazovkin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – Vol. 83. – P. 45-51. DOI: 10.1007/s10973-005-7044-6
103. Sharma A. Non-isothermal TG/DTG-FTIR kinetic study for devolatilization of Dalbergia sissoo wood under nitrogen atmosphere / A. Sharma, B. Mohanty // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2021. – Vol. 146. – P. 865-879. DOI: 10.1007/s10973-020-09978-0
104. Coats A.W. Kinetic parameters from thermogravimetric data / A.W. Coats, J.P. Redfern // *Nature*. – 1964. – Vol. 201. – P. 68-69. DOI: 10.1038/201068a0
105. Horowitz H.H. A new analysis of thermogravimetric traces / H.H. Horowitz, G. Metzger // *Anal chem*. – 1963. – Vol. 35. – P 1464-1468. DOI: 10.1021/ac60203a013
106. Reich L. A rapid estimation of activation energy from thermogravimetric traces / L. Reich // *J Polym Sci Pol Lett*. – 1965. – Vol. 3, N 3. – P. 231-234. DOI: 10.1002/pol.1964.110020611
107. Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // *J. Polym. Sci. Part A-2*. – 1969. – Vol. 7. – P. 1761-1773.

108. Yeo S.Y. Silver sulfide/poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Thermal stability and kinetic analysis of thermal degradation / S.Y. Yeo, W.L. Tan, M.A. Bakar, J. Ismail // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95, N 8. – P. 1299-1304. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2010.02.025
109. Akahira T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials / T. Akahira, T. Sunose // *Res Report Chiba Inst Technol (Sci Technol)*. – 1971. – Vol. 16. – P. 22-31.
110. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // *Bull Chem Soc Jpn.* – 1965. – Vol. 38. – P. 1881-1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881
111. de Oliveira T.R. Pyrolysis of the hybrid energy cane: thermal decomposition and kinetic modeling using non-isothermal thermogravimetric analysis / T.R. de Oliveira, K. Tannous, E.C.T. de Lima // *J Therm Anal Calorim.* – 2022. – Vol. 147. – P. 7431-7448. DOI: 10.1007/s10973-021-11028-2
112. Rajeshwari P. Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of high-density polyethylene filled with multi-wall carbon nanotubes / P. Rajeshwari // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 123. – P. 1523-1544. DOI: 10.1007/s10973-015-5021-2
113. Wang X.J. Catalytic effect of nanosized ZnO and TiO₂ on thermal degradation of poly(lactic acid) and isoconversional kinetic analysis / X.J. Wang, Z. Huang, M.Y. Wei, T. Lu, D.D. Nong, J.X. Zhao, X.-Y. Gao, L.J. Teng // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 672. – P. 14-24. DOI: 10.1016/j.tca.2018.12.008
114. Chrissafis K. Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes / K. Chrissafis // *Thermochimica acta*. – 2010. – Vol. 511, N 1-2. – P. 163-167. DOI: 10.1016/j.tca.2010.08.009
115. Moussout H. Bentonite/chitosan nanocomposite: preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation / H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, A. Amechrouq // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 659. – P. 191-202. DOI: 10.1016/j.tca.2017.11.015
116. Selvi J. Optical, electrical, mechanical, and thermal properties and non-isothermal decomposition behavior of poly(vinyl alcohol)-ZnO nanocomposites / J. Selvi, V. Parthasarathy, S. Mahalakshmi, R. Anbarasan, M.O. Daramola, P. Senthil Kumar // *Iranian Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 29. – P. 411-422. DOI: 10.1007/s13726-020-00806-8
117. Jayaraj S. Enhancement in thermal, mechanical and electrical properties of novel PVA nanocomposite embedded with SrO nanofillers and the analysis of its thermal degradation behavior by nonisothermal approach / S. Jayaraj, P. Vellaichamy, M. Sehar, A. Ramasamy, S.K. Ponnusamy, M.O. Daramola // *Polymer Composites*. – 2020. – Vol. 41, N 4. – P. 1277-1290. DOI: 10.1002/pc.25453
118. Khairy M. Optical and kinetics of thermal decomposition of PMMA/ZnO nanocomposites / M. Khairy, N.H. Amin, R. Kamal // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 128. – P. 1811-1824. DOI: 10.1007/s10973-016-6062-x
119. Bondioli F. PMMA-titania nanocomposites: properties and thermal degradation behavior / F. Bondioli, M. Messori, M. Saladino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti // *Polymer degradation and stability*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1325-1333. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2012.05.022
120. Jouyandeh M. Bulk-surface modification of nanoparticles for developing highly-crosslinked polymer nanocomposites / M. Jouyandeh, M.R. Ganjali, M. Aghazadeh, S. Habibzadeh, K. Formela, M.R. Saeb // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, N 8. – Article 1820. DOI: 10.3390/polym12081820

121. Thamer A.A. TGA, DSC, DTG properties of epoxy polymer nanocomposites by adding hexagonal boron nitride nanoparticles / A.A. Thamer, H.A. Yusr, N.J. Jubier // *Journal of Engineering and Applied Science* – 2019. – Vol. 14, N 2. – P. 567-574. DOI: 10.3923/jeasci.2019.567.574
122. Mousavi S.R. Effect of a novel green modification of alumina nanoparticles on the curing kinetics and electrical insulation properties of epoxy composites / S.R. Mousavi, S. Estaji, E. Rostami, H.A. Khonakdar, M. Arjmand // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2022. – Vol. 33, N 1. – P. 49-65. DOI: 10.1002/pat.5490
123. Motaung T.E. The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of polycarbonate / T.E. Motaung, M.L. Saladino, A.S. Luyt, D.C. Martino // *Composites Science and Technology*. – 2012. – Vol. 73. – P. 34-39. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.08.014
124. Shariati J. Thermal degradation behavior and kinetic analysis of ultra high molecular weight polyethylene based multi-walled carbon nanotube nanocomposites prepared via in-situ polymerization / J. Shariati, A.R. Saadatabadi, F. Khorasheh // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2012. – Vol. 49, N 9. – P. 749-757. DOI: 10.1080/10601325.2012.703520
125. Chrissafis K. Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles / K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, E. Pavlidou, D. Bikiaris // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 485, N 1-2. – P. 65-71. DOI: 10.1016/j.tca.2008.12.011
126. Rajeshwari, P. Advanced isoconversional and master plot analyses on non-isothermal degradation kinetics of AlN (nano)-reinforced HDPE composites / P. Rajeshwari, T.K. Dey // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 125. – P. 369-386. DOI: 10.1007/s10973-016-5406-x
127. Vassiliou A. Thermal degradation kinetics of in situ prepared PET nanocomposites with acid-treated multi-walled carbon nanotubes / A. Vassiliou, K. Chrissafis, D. Bikiaris // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – Vol. 100, N 3. – P. 1063-1071. DOI: 10.1007/s10973-009-0426-4
128. Chrissafis K. Effect of Cu-nanofibers and Ag-nanoparticles on syndiotactic polystyrene thermal stability and on its decomposition mechanism / K. Chrissafis, E. Pavlidou, D. Gkogkou, D. Bikiaris // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 561. – P. 26-35. DOI: 10.1016/j.tca.2013.03.032
129. Zhang S. A kinetic analysis of thermal decomposition of polyaniline and its composites with rare earth oxides / S. Zhang, S. Wang, Z. Huang, Y. Li, Z. Tan // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 119. – P. 1853-1860. DOI: 10.1007/s10973-014-4309-y
130. Amita M. Structural, microstructural, electrical, thermal and non-isothermal degradation kinetic studies on technologically important poly(aniline)/CdO nanocomposites / M. Amita, K. Kiruthiga, S. Mahalakshmi, V. Parthasarathy, C. Hu, Y.F. Lin, K.L. Tung, R. Anbarasan // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – Vol. 91. – P. 611-623. DOI: 10.1007/s10971-019-05060-w
131. Varga M. Effect of oxidant on electronic transport in polypyrrole nanotubes synthesized in the presence of methyl orange / M. Varga, J. Kopecká, Z. Morávková, I. Křivka, M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokeš // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2015. – Vol. 53. – P. 1147-1159. DOI: 10.1002/polb.23755
132. Kudryashov M.A. Frequency dependence of the electrical conductivity in Ag/PAN nanocomposites / M.A. Kudryashov, A.I. Mashin, A.A. Logunov, G. Chidichimo, G. De Filpo // *Technical Physics*. – 2012. – Vol. 57. – P. 965-970. DOI: 10.1134/S1063784212070134
133. Hendi A.A. AC Conductivity and dielectric measurements of bulk tetracyanoquinoidimethane / A.A. Hendi // *Australian journal of basic and applied sciences*. – 2011. – Vol. 5, N 7. – P. 380-386.

134. Hassan S.M. AC electrical conductivity for polyaniline prepared in different acidic medium / S.M. Hassan, A.Gh. Baker, H.I. Jafaar // *International journal of basic and applied science*. – 2012. – Vol. 1, N 2. – P. 352-362. DOI: 10.17142/ijbas-2012.1.2.22
135. Fattoum A. DC and AC conductivity of polyaniline/poly(methyl methacrylate) blends below the percolation threshold / A. Fattoum, Z.B. Othman, M. Arous // *Materials chemistry and physics*. – 2012. – Vol. 135. – P. 117-122. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.04.033
136. Bohli N. Conductivity mechanism of polyaniline organic films: the effects of solvent type and casting temperature / N. Bohli, F. Gmati, A.B. Mohamed, V. Vigneras, J.-L. Mianc // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42, N 20. – Article 205404. DOI: 10.1088/0022-3727/42/20/205404
137. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1 / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368
138. Varga M. Electrical conductivity of polyaniline-silver nanocomposites / M. Varga, J. Prokes, P. Bober, J. Stejskal // *Annual Conference of Doctoral Students /21/ - WDS'12: Proceedings of contributed papers, part III (Prague, 29.05.2012-01.06.2012)*. – Prague, 2012. – P. 52-57.
139. Жмурова А.В. Механизмы электропроводности в нанокompозитах с проводящей полимерной матрицей / А.В. Жмурова // *Наука и современность – 2015: сборник материалов XXXIX Междунар. научно-практич. конф., г. Новосибирск, 15 сентября 2015 г.* / под общ. ред. С.С. Чернова. – Новосибирск: Издательство ЦРНС. – 2015. – С. 103-108.
140. Жмурова А.В. Теоретические модели электропроводности в проводящих полимерах и нанокompозитах на их основе / А.В. Жмурова // *Транспортная инфраструктура Сибирского региона: материалы Седьмой международной научно-практической конференции, посвященной 355-летию со дня основания города Иркутска, 29 марта – 01 апреля 2016 г., г. Иркутск: в 2 т., Т.2.* – Ижевск: ООО «Принт-2». – 2016. – С. 624-628.
141. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 545 с.
142. Dutta K. Electrical conductivity and dielectrical properties of SiO₂ nanoparticles dispersed in conducting polymer matrix / K. Dutta, S.K. De // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2007. – Vol. 9. – P. 631-638. DOI: 10.1007/s11051-006-9184-4
143. Sutar R.A. Three-Dimensional Variable Range Hopping and Thermally Activated Conduction Mechanism of Polypyrrole/Zinc Cobalt Oxide Nanocomposites / R.A. Sutar, L. Kumari, M.V. Malalkere // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, N 39. – P. 21772-21781. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05889
144. Sutar R.A. Investigation of temperature-dependent conduction mechanism in MnCo₂O₄/polypyrrole nanocomposites by three-dimensional variable range hopping (3D-VRH) and band-conduction model / R.A. Sutar, L. Kumari, M.V. Murugendrapa // *Journal of Applied Physics*. – 2021. Vol 130, N 1. – Article 015112. DOI: 10.1063/5.0039671
145. Bibi A. Electrical transport properties and thermoelectric power studies of polyaniline-CaTiO₃ composites / A. Bibi, A. Shakoор, N.A. Niaz, S. Haider, M.S. Akhtar // *Polymer Bulletin* – 2022. – Vol. 80, N 5. – P. 5005-5021. DOI: 10.1007/s00289-022-04299-8
146. Reda S.M. Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles / S.M. Reda, S.M. Al-Ghannam // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2012. – Vol. 2. – P. 75-81. DOI: 10.4236/ampc.2012.22013
147. Алешин А.Н. Транспорт носителей заряда в проводящих полимерах на металлической стороне перехода металл-диэлектрик (Обзор) / А.Н. Алешин // *Физика твердого тела*. – 2010. – т. 52, вып. 11. – С. 2162-2184.

148. Singh R.K. DC electrical conduction and morphological behavior of counter anion-governed genesis of electrochemically synthesized polypyrrole films / R.K. Singh, A. Kumar, K. Agarwal, M. Kumar, H.K. Singh, P. Srivastava, R. Singh // *Journal of Polymer science. Part B: Polymer Physics.* – 2012. – Vol. 50. – P. 347-360. DOI: 10.1002/polb.23006
149. Imani A. Low temperature process of electronic charge transport mechanism in PANi/MWCNT nanocomposites: tubular morphology / A. Imani, G. Farzi // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2017. – Vol. 28, N 14. – P. 10684-10692. DOI: 10.1007/s10854-017-6843-4
150. Голикова О.А. Квазиаморфные полупроводники / О.А. Голикова // *Успехи физических наук.* – 1989. – Т. 158, № 4. – С. 581–604.
151. Pal R. Transition of charge transport phenomena from 3D to 1D hopping at low temperatures in polyaniline/graphene composites / R. Pal, S.L. Goyal, I. Rawal // *Journal of Applied Physics.* – 2020. – Vol. 128. – Article 17. DOI: 10.1063/5.0020745
152. Bibi A. Charge transport mechanism in dodecylbenzenesulfonic acid doped polyaniline/carbon black composites / A. Bibi, A. Shakoor // *Polymers and Polymer Composites.* – 2021. – Vol. 29, N 9_suppl. – P. S1044-S1051. DOI: 10.1177/09673911211040376
153. Герасин В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозигов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Г.П. Карпачева, Р.В. Тальрозе, Я.В. Кудрявцев // *Успехи химии.* – 2013. – т. 82, вып. 4. – С. 303-332.
154. Pooja Factors affecting the electrical conductivity of conducting polymers / Pooja, A. Kumar, P. Prasher, H. Mudila // *Carbon Letters.* – 2023. – Vol. 33, N 2. – P. 307-324. DOI: 10.1007/s42823-022-00443-6
155. Gupta K. Optical and electrical transport properties of polyaniline–silver nanocomposite / K. Gupta, P.C. Jana, A.K. Meikap // *Synthetic Metals.* – 2010. – Vol. 160, N 13-14. – P. 1566-1573. DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.05.026
156. Bedre M.D. Preparation and characterization of Pani and Pani-Ag nanocomposites via interfacial polymerization / M.D. Bedre, S. Basavaraja, B.D. Salwe, V. Shivakumar, L. Arunkumar, A. Venkataraman // *Polymer composites.* – 2009. – Vol. 30, N 11. – P. 1668-1677. DOI: 10.1002/pc.20740
157. Rasool A. Electrical properties of Cadmium Sulfide quantum dots and polyaniline based nanocomposites / A. Rasool, T.Z. Rizvi, S. Nayab, Z. Iqbal // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021. – Vol. 854. – Article 156661. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156661
158. Singh N. In-situ chemical synthesis, microstructural, morphological and charge transport studies of polypyrrole-CuS hybrid nanocomposites / N. Singh, M. Taunk // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* – 2021. – Vol. 31, N 1. – P. 437-445. DOI: 10.1007/s10904-020-01747-8
159. Mendes S.F. Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites / S.F. Mendes, C.M. Costa, C. Caparrós, V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez // *Journal of Materials Science.* – 2012. – Vol. 47. – P. 1378-1388. DOI: 10.1007/s10853-011-5916-7
160. Basavaraja C. Morphology and electrical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites / C. Basavaraja, J.K. Kim, D.S. Huh // *Macromolecular Research.* – 2015. – Vol. 23. – P. 649-657. DOI: 10.1007/s13233-015-3080-7
161. Shakir M. Electrical conductivity, isothermal stability, and ammonia-sensing performance of newly synthesized and characterized organic–inorganic polycarbazole–titanium dioxide

- nanocomposite / M. Shakir, M.S. Khan, S.I. Al-Resayes, A.A. Khan, U. Baig // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, N 19. – P. 8035-8044. DOI: 10.1021/ie404314q
162. Dutta K. Optical and electrical characterizations of ZnS nanoparticles embedded in conducting polymer / K. Dutta, S. Manna, S.K. De // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159, N 3-4. – P. 315-319. DOI: 10.1016/j.synthmet.2008.09.003
163. Jaiswal R. Structural and electrical conductivity studies of Polyaniline-WO₃ hybrid nanocomposites for gas sensing applications / R. Jaiswal, M.C. Joshi, R. Ramadurai, M. Sunkara, V. Kannan // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2024. – Vol. 2778, N 1. – P. 012002. DOI: 10.1088/1742-6596/2778/1/012002
164. Rawal I. Easy synthesis of organic–inorganic hybrid nanomaterials: study of DC conduction mechanism for light dependent resistors / I. Rawal, R.K. Tripathi, O.S. Panwar // *RSC advances*. – 2016. – Vol. 6, N 37. – P. 31540-31550. DOI: 10.1039/C5RA27774D
165. Singh J. Electrochemical synthesis of porous Ag@PANI/MWCNTs ternary composite for electrochemical and photocatalytic application / J. Singh, A.S. Dhaliwal // *Polymer Bulletin*. – 2024. – Vol. 81, N 14. – P. 13155-13182. DOI: 10.1007/s00289-024-05355-1
166. El-Shishtawy R.M. Preparation, characterization and electromagnetic properties of polyaniline/carbon nanotubes/nickel ferrite nanocomposites / R.M. El-Shishtawy, M.A. Salam, M.A. Gabal, A.M. Asiri // *Polymer composites*. – 2012. – Vol. 33, N 4. – P. 532-539. DOI: 10.1002/pc.22186
167. Feng L. Ultrahigh power factor of ternary composites with abundant Se nanowires for thermoelectric application / L. Feng, P. Yu, C. Liu, J. Lan, Y.H. Lin, X. Yang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14, N 20. – P. 23765-23774. DOI: 10.1021/acsami.2c03368
168. Feng L. Facile green vacuum-assisted method for polyaniline/SWCNT hybrid films with enhanced thermoelectric performance by interfacial morphology control / L. Feng, R. Wu, C. Liu, J. Lan, Y.H. Lin, X. Yang // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol 4, N 4. – P. 4081-4089. DOI: 10.1021/acsae.1c00419
169. Bhagade S. Thermoelectric composite material of CuBO₂ incorporated PANI powders with enhanced Seebeck coefficient / S. Bhagade, A. Debnath, D. Das, B. Saha // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – Vol. 29, N 12. – Article 505. DOI: 10.1007/s10965-022-03306-w
170. Al-Otaibi A. Ternary composites of PPy/MWCNTs/metals hydroxide for thermoelectric applications / A. Al-Otaibi, A. Attar, N. Baghdadi, N. Salah, M.S. Zoromba, M.H. Abdel-Aziz // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2024. – Vol. 35, N 13. – Article 924. DOI: 10.1007/s10854-024-12654-w
171. Abdullah O.G. Electrical conductivity and dielectric characteristics of in situ prepared PVA/HgS nanocomposite films / O.G. Abdullah, Y.A. Salman, S.A. Saleem // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – P. 3591-3598. DOI: 10.1007/s10854-015-4196-4
172. Alharthi S.S. Spectroscopic and Electrical Properties of Ag₂S/PVA Nanocomposite Films for Visible-Light Optoelectronic Devices / S.S. Alharthi, A. Alzahrani, M.A.N. Razvi, A. Badawi, M.G. Althobaiti // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2020. – Vol. 30. – P. 3878–3885. DOI: 10.1007/s10904-020-01519-4
173. Al-Fa'ouri A.M. Investigation of optical and electrical properties of copper oxide-polyvinyl alcohol nanocomposites for solar cell applications / A.M. Al-Fa'ouri, O.A. Lafi, H.H. Abu-Safe, M. Abu-Kharma // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 16, N 4. – Article 104535. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104535

174. Mahendia S. Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films / S. Mahendia, A.K. Tomar, S. Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 508, N 2. – P. 406-411. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.075
175. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites / G.C. Psarras // *Composites Part A: applied science and manufacturing*. – 2006. – Vol. 37, N 10. – P. 1545-1553. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.11.004
176. Selvi J. Synthesis, structural, optical, electrical and thermal studies of poly (vinyl alcohol)/CdO nanocomposite films / J. Selvi, S. Mahalakshmi, V. Parthasarathy // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2017. – Vol. 27. – P. 1918-1926. DOI: 10.1007/s10904-017-0662-1
177. Li X.H. Simultaneous enhancements in toughness and electrical conductivity of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites by incorporation of electrically inert calcium carbonate nanoparticles / X.H. Li, Y. He, X. Li, F. An, D. Yang, Z.Z. Yu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, N 10. – P. 2783-2788. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00446
178. Prokhorov E. Chitosan/copper nanocomposites: Correlation between electrical and antibacterial properties / E. Prokhorov, B.L. España-Sánchez, G. Luna-Bárceñas, F. Padilla-Vaca, M.E. Cruz-Soto, M.O. Vázquez-Lepe, Y. Kovalenko, E.A. Elizalde-Peña // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – Vol. 180. – P. 186-192. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.04.047
179. Abdel-Galil A.A.H.E. Influence of nanostructured TiO₂ additives on some physical characteristics of carboxymethyl cellulose (CMC) / A.A.H.E. Abdel-Galil, H.E. Ali, A. Atta, M.R. Balboul // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2014. – Vol. 7, N 1. – P. 36-43. DOI: 10.1016/j.jrras.2013.11.004
180. Marroquin J.B. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties / J.B. Marroquin, K.Y. Rhee, S.J. Park // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – Vol. 92, N 2. – P. 1783-1791. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.11.042
181. Maity S. Polymer chalcogenides—new smart materials for thermoelectric applications / S. Maity, U.K.S. Parvin, S. Das, K. Chatterjee // *Smart Materials and Structures*. – 2022. – Vol. 31, N 7. – Article 073001. DOI: 10.1088/1361-665X/ac7595
182. González-Campos J.B. New insights into the bactericidal activity of chitosan-Ag bionanocomposite: the role of the electrical conductivity / J.B. González-Campos, J.D. Mota-Morales, S. Kumar, D. Zárate-Triviño, M. Hernández-Iturriaga, Y. Prokhorov, M.V. Lepe., Z.Y. Garcia-Carvajal, I.C. Sanchez, G. Luna-Bárceñas // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2013. – Vol. 111. – P. 741-746. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.07.003
183. Kumar-Krishnan S. Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions / S. Kumar-Krishnan, E. Prokhorov, M. Hernández-Iturriaga, J.D. Mota-Morales, M. Vázquez-Lepe, Y. Kovalenko, I.C. Sanchez, G. Luna-Bárceñas // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 67. – P. 242-251. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.066
184. Bhakat D. Electrical conductivity behavior of Gum Arabic biopolymer-Fe₃O₄ nanocomposites / D. Bhakat, P. Barik, A. Bhattacharjee // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – Vol. 112. – P. 73-79. DOI: 10.1016/j.jpics.2017.09.002
185. Александрова Г.П. Влияние наночастиц металлов на термоустойчивость и электропроводность нанокомпозитов / Г.П. Александрова, Г.Ф. Прозорова, И.В. Клименков, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2016. – Vol. 80, N 1. – P. 55-61. DOI: 10.7868/S036767651601004X
186. Wallace A.M. Accurate determination of the onset wavelength (λ_{onset}) in optical spectroscopy / A.M. Wallace, C. Curriac, J.H. Delcamp, R.C. Fortenberry // *Journal of Quantitative Spectroscopy*

- and Radiative Transfer. – 2021. – Vol. 265. – Article 107544. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107544>
187. Dongol M. Optical properties of nano 5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-prophyrin nickel (II) thin films / M. Dongol, M.M. El-Nahass, A. El-Denglawey, A.F. Elhady, A.A. Abuelwafa // *Current Applied Physics*. – 2010. – Vol. 12, N 4. – P. 1178-1184. DOI: 10.1016/j.cap.2012.02.051
188. Srivastava P. Low temperature reduction route to synthesise bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanoparticles: structural and optical studies / P. Srivastava, K. Singh // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2014. – Vol. 9, N 10. – 1064-1074 c. DOI: 10.1080/17458080.2012.762122
189. Bejenari I. Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires / I. Bejenari, V. Kantser, A.A. Balandin // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, N 7. – Article 075316. DOI: 10.1103/physrevB.81.075316
190. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90, N 12. – P. 2555-2560. DOI: 10.1021/j100403a003
191. Pesika N.S. Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15, N 15. – P. 1289-1291. DOI: 10.1002/adma.200304904
192. Энциклопедия полимеров. Т. 3. П-Я / Под ред. В.А. Кабанова. – М: изд-во «Советская энциклопедия», 1977. – С. 1152.
193. Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры / А.Г. Фрейзер / Под ред. А.Н. Праведникова. – М: Химия, 1971. – С. 292.
194. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 6. Recent advances, techniques and applications / Edrs S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick. – Elsevier, 2018. – P. 844.
195. Латышенко К. П. Технические измерения и приборы в 2 т. Т. 2: учебник для академического бакалавриата. Серия: Университеты России / К. П. Латышенко. – М: Издательство Юрайт, 2017. — 232 с.
196. Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F1 Jupiter: [электронный ресурс]. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/produksiia/odnovremennaia-termogravimetriia-differentsialnaia-skaniruiushchaia-kalorimetriia-sta-tg-dsk/sta-449-f1-jupiter>. (Дата обращения: 10.08.24).
197. Центр коллективного пользования «Высокотемпературный контур»: [электронный ресурс]. URL: <https://isem.irk.ru/htc/>. (Дата обращения: 10.08.24).
198. Guo Y. Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites / Y. Guo, Z. Lyu, X. Yang, Y. Lu, K. Ruan, Y. Wu, J. Kong, J. Gu // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 164. – P. 732-739. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.01.099
199. Guo Y. Significantly enhanced and precisely modeled thermal conductivity in polyimide nanocomposites with chemically modified graphene via in situ polymerization and electrospinning-hot press technology / Y. Guo, G. Xu, X. Yang, K. Ruan, T. Ma, Q. Zhang, J. Gu, Y. Wu, H. Liu, Z. Guo // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6, N 12. – P. 3004-3015. DOI: 10.1039/C8TC00452H
200. Тераомметр Е6-13А. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – 1985. – С. 38.
201. Александрова Г.П. Арабиногалактан – гидрофильная матрица для плазмонных наночастиц биогенных металлов / Г.П. Александрова // – 2024. – Иркутск: Медиамир. – 219 с.

202. Aleksandrova G.P. Metal-polymer nanobiocomposites with galactose-containing stabilizing matrices: Dimensional effect in changes of molar mass parameters / G.P. Aleksandrova, A.S. Boymirzaev, M.V. Lesnichaya, B.G. Sukhov, B.A. Trofimov // *Russian Journal General Chemistry*. – 2015. – Т. 85. – 488-496 с. DOI: 10.1134/S107036321502022X
203. Антонова Г.Ф. Получение высококачественного арабиногалактана из древесины лиственницы / Г.Ф. Антонова, Н.А. Тюкавкина // *Химия древесины*. – 1976, № 4. – С. 60-62.
204. Лесничая М.В. Синтез и характеристика водорастворимых арабиногалактан-стабилизированных наночастиц теллурида висмута / М.В. Лесничая, А.В. Жмурова, А.Н. Сапожников // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91, N 7. – С. 1120-1129.
205. Rashad M.M. Structure evaluation of bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanoparticles with enhanced Seebeck coefficient and low thermal conductivity / M.M. Rashad, A. El-Dissouky, H.M. Soliman, A.M. Elseman, H.M. Refaat, A. Ebrahim // *Materials Research Innovations*. – 2018. – Vol. 22, N 6. – P. 315-323. DOI: 10.1080/14328917.2017.1320838
206. Жмурова А.В. Оптическое поглощение нанокмозитов серебра и сопряженных сополимеров на основе арабиногалактана лиственницы сибирской / А.В. Жмурова, Л.Е. Зеленков, А.И. Илларионов, Р.Ю. Шендрик, А.Н. Сапожников, И.В. Клименков, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов // *География и природные ресурсы*. – 2016. – № 6. – С. 169-173.
207. Singh J. Effect of structural and thermal disorder on the optical band gap energy of Cr_2O_3 nanoparticles / J. Singh, V. Verma, R. Kumar, S. Sharma, R. Kumar // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6., N 8. – Article 085039. DOI: 10.1088/2053-1591/ab195c
208. Мячина Г.Ф. Наночастицы золота, стабилизированные водорастворимым биосовместимым поли-1-винил-1,2,4-триазолом / Г.Ф. Мячина, Т.В. Конькова, С.А. Коржова, Т.Г. Ермакова, А.С. Поздняков, Б.Г. Сухов, К.Ю. Арсентьев, Е.В. Лихошвай, Б.А. Трофимов // *Доклады Академии наук*. – 2010. – т. 431, N 1. – с. 50-51
209. Durmus Z.E.H.R.A. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-1, 2, 4-triazole) (PVTri)-barium hexaferrite nanocomposite / Z.E.H.R.A. Durmus, B. Unal, M.S. Toprak, A. Aslan, A. Baykal // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 406, N 11. – P. 2298-2302. DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.063
210. Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: автореф. дис.... д-ра. хим. наук / Г.Ф. Мячина. – Иркутск, 2004. – С. 9.
211. Prozorova G.F. Synthesis, Properties, and Biological Activity of Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and Silver Nanocomposites Based on It / G.F. Prozorova, A.S. Pozdnyakov. – *Polymer Science*. – 2022. – Vol. 64, N 1 – P. 62–72. DOI: 10.1134/S1811238222010015
212. Hu H. Fast solution method to prepare hexagonal tellurium nanosheets for optoelectronic and ultrafast photonic applications / H. Hu, Y. Zeng, S. Gao, R. Wang, J. Zhao, K. You, Y. Song, Q. Xiao, R. Cao, J. Li, Z. Lin, J., J. Guo, Y. Shu, Z. Guo, D. Fan // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9, N 2. – P. 508–516. DOI: 10.1039/D0TC04106H
213. Liu C. Tellurium Nanotubes and Chemical Analogues from Preparation to Applications: A Minor Review / C. Liu, R. Wang, Y. Zhang // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, N 13. – Article 2151. DOI: 10.3390/nano12132151
214. Lu Q. Biomolecule-Assisted Reduction in the Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanowires / Q. Lu, F. Gao // *Advanced Materials* – 2004. – Vol. 16., N 18. – P. 1629–1632. DOI: 10.1002/adma.200400319
215. Иоффе Б.В. Физические методы определения структуры органических молекул / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. – Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1976. – 344 с.

216. Rosales-Conrado N. Comparative study of tea varieties for green synthesis of tellurium-based nanoparticles / N. Rosales-Conrado, B. Gómez-Gómez, J. Matías-Soler, M.T. Pérez-Corona, Y. Madrid-Albarrán // *Microchemical Journal*. – 2021. – Vol. 169. – Article 106511. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106511
217. Zambonino M.C. Green synthesis of selenium and tellurium nanoparticles: Current trends, biological properties and biomedical applications / M.C. Zambonino, E.M. Quizhpe, F.E. Jaramillo, A. Rahman, N.S. Vispo, C. Jeffryes, S.A. Dahoumane // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22, N 3. – Article 989. DOI: 10.3390/ijms22030989
218. Qian H.-S. High-quality luminescent tellurium nanowires of several nanometers in diameter and high aspect ratio synthesized by a poly (vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal process / H.-S. Qian, S.-H. Yu, J.-Y. Gong, L.-B. Luo, L.-F. Fei // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, N 8. – P. 3830–3835. DOI: 10.1021/la0530211
219. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica status solidi (b)*. – 1966. – Vol. 15, N 2. – P. 627–637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
220. Davis E.A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E.A. Davis, N.F. Mott // *Philosophical magazine*. – 1970. – Vol. 22, N 179. – P. 0903–0922. DOI: 10.1080/14786437008221061
221. Elements. In *Semiconductors: Other than Group IV Elements and III–V Compounds* / Ed. O. Madelung. – Berlin: Springer, 1992. – pp. 4–7. DOI: 10.1007/978-3-662-00464-7_2
222. De Mello Donega C. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* / C. De Mello Donega. – Berlin: Springer, 2014. – P. 300.
223. Singh S.C. Optical properties of Selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Sc nanoparticles / S.C. Singh, S.K. Mishra, R.K. Srivastava, R. Gopal // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, N 41. – P. 17374–17384. DOI: 10.1021/jp105037w
224. Ghobadi N. Fundamental role of the pH on the nanoparticle size and optical band gap in cobalt selenide nanostructure films / N. Ghobadi, F. Khazaie // *Optical and Quantum Electronics*. – 2016. – Vol. 48. – Article 165. DOI: 10.1007/s11082-016-0447-8
225. Borah J.P. Structural and optical properties of ZnS nanoparticles / J. Barman, K.C. Sarma // *Chalcogenide Letters*. – 2008. – Vol. 5, N 9. – P. 201–208.
226. Pesika N.S. Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107, N 38. – P. 10412–10415. <https://doi.org/10.1021/jp0303218>
227. Li W. Hybrid structures of sisal fiber derived interconnected carbon nanosheets/MoS₂/polyaniline as advanced electrode materials in lithium-ion batteries / W. Li, Y. Liu, S. Zheng, G. Hu, K. Zhang, Y. Luo, A. Qin // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – N 12. – Article 3710. DOI: 10.3390/molecules26123710
228. Yang D. Polyaniline-based biological and chemical sensors: Sensing mechanism, configuration design, and perspective / D. Yang, J. Wang, Y. Cao, X. Tong, T. Hua, R. Qin, Y. Shao // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2023. – Vol. 5, N 2. – P. 593-611. DOI: 10.1021/acsaelm.2c01405
229. Huang X. Highly oriented lamellar polyaniline with short-range disorder for enhanced electrochromic performance / X. Huang, Q. Niu, S. Fan, Y. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 417. – Article 128126. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128126
230. Maruthi N. Anticorrosive polyaniline-coated copper oxide (PANI/CuO) nanocomposites with tunable electrical properties for broadband electromagnetic interference shielding / N. Maruthi, M. Faisal, N. Raghavendra, B.P. Prasanna, S.R. Manohara, M. Revanasiddappa // *Colloids and*

- Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 621. – Article 126611. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126611
231. Zhmurova A.V. Mechanochemical synthesis and DC electrical conductivity of PANI-based MWCNT containing nanocomposites with Te^0 and Bi_2Te_3 thermoelectric nanophase / A.V. Zhmurova, G.F. Prozorova, M.V. Zvereva // *Powders*. – 2023. – V. 2, N 3. – P. 540-561.
232. Zhmurova A.V. Mechanochemical synthesis and DC electrical conductivity of PANI-based nanocomposites with thermoelectric Te and Bi_2Te_3 nanophase / A.V. Zhmurova, A.P. Tantsyrev, G.F. Prozorova, M.V. Zvereva // *The book of abstracts of VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. FBMТ-2022”*, November 21-24, 2022, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. – P. 175.
233. Trchova M. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) / M. Trchova, J. Stejskal // *Pure Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83, N 10. – P. 1803–1817. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-02-01
234. Manikandan M. High performance supercapacitor and non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on tellurium nanoparticles / M. Manikandan, S. Dhanuskodi, N. Maheswari, G. Muralidharan, C. Revathi, R.T. Rajendra Kumar, G. Mohan Rao // *Sensing and Bio-Sensing Research*. – 2017. – Vol. 13. – P. 40–48. DOI: 10.1016/j.sbsr.2017.02.001
235. Mamur M. A review on bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure for thermoelectric applications / M. Mamur, M.R.A. Bhuiyan, F. Korkmaz, M. Nil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 4159–4169. DOI: 10.1016/j.rser.2017.10.112
236. Mandal G. Choudhary, R.B. MnO_2 integrated emeraldine polyaniline (PANI- MnO_2) nanocomposites with inflated opto-electrical traits as ETLs for OLED applications / G. Mandal, R.B. Choudhary // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – Vol. 151. – Article 107000. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.107000
237. Rahim M. Highly Efficient Humidity Sensor Based on Sulfuric Acid Doped Polyaniline-Copper Oxide Composites / M. Rahim, A.-U.-H.A. Shah, S. Bilal, I. Rahim, R. Ullah // *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. – 2021. – Vol. 45. – P. 1981–1991. DOI: 10.1007/s40995-021-01201-5
238. Zhmurova A.V. Assessment of the effect of Bi_2Te_3 thermoelectric crystal nanophase on the pyrolysis kinetics of biopolymer nanocomposites / A.V. Zhmurova, M.V. Zvereva // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148, N 13. – P. 6465-6485.
239. Aleksandrova G.P. Effect of silver nanoparticles on the thermal characteristics of nanocomposites of galactose-containing polysaccharides / G.P. Aleksandrova, M.V. Lesnichaya, Y.A. Myachin, B.G. Sukhov, B.A. Trofimov // *Doklady Chemistry*. – 2011. – Vol. 439, N 1. – P. 187-189. DOI: 10.1134/S0012500811070044
240. Khachatryan K. Silver and gold nanoparticles embedded in potato starch gel films / K. Khachatryan, G. Khachatryan, M. Fiedorowicz // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – N 2. – P. 22-31. DOI: 10.4236/msce.2016.42003
241. Ahmadi E. Purification, structural characterization and antioxidant activity of a new arabinogalactan from *Dorema ammoniacum* gum / E. Ahmadi, H. Rezadoost, M. Alilou, H. Stuppner, M.M. Farimani // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Vol. 194. – P. 1019-1028. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.163
242. Easton M.W. Dehydration Pathways for Glucose and Cellobiose During Fast Pyrolysis / M.W. Easton, J.J. Nash, H.I. Kenttämaa // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – Vol. 122, N 41. – P. 8071-8085. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02312

243. Simoes J. Thermal stability of spent coffee ground polysaccharides: galacto mannans and arabinogalactans / J. Simoes, E. Maricato, F.M. Nunes, M.R. Domingues, M.A. Coimbra // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 101. – P 256-264. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.042
244. Werner K. Thermal decomposition of hemicelluloses / K. Werner, L. Pommer, M. Brostrom // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 110. – P. 130-137. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.08.013
245. Zhmurova A.V. Nanoparticle size effect on thermal stability and heat resistance parameters of nanocomposite of Bi₂Te₃ nanophase and arabinogalactan / A.V. Zhmurova, M.V. Zvereva // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Book of abstracts. Ivanovo: Ivanovskii izdatel'skii dom, 2024. – С. 347.
246. Alves J.L.F. Potential of macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for bioenergy production: multi-component kinetic study and estimation of thermodynamic parameters of activation / J.L.F. Alves, J.C.G. da Silva, G.D. Mumbach, R.F. Alves, R.F. de Sena, R.A.F. Machado, C. Marangoni // *Thermochimica Acta*. – 2022. – Vol. 708. – Article 179134. DOI: 10.1016/j.tca.2021.179134
247. Muigai H.H. Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis / H.H. Muigai, B.J. Choudhury, P. Kalita, V.S. Moholkar // *Biomass and Bioenergy*. – 2020. – Vol. 143. – Article 105839. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105839
248. Souza S.M. Structural, thermal, optical and photoacoustic study of nanocrystalline Bi₂Te₃ produced by mechanical alloying / S.M. Souza, D.M. Triches, C.M. Poffo, de Lima J.C., Grandi T.A., de Biasi R.S. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, N 1. – Article 013512. DOI: 10.1063/1.3520658
249. Liu C. Role of interfaces in organic-inorganic flexible thermoelectrics / C. Liu, D.L. Shan, Z.H. Shen, G.K. Ren, Z.F. Zhou, J.Y. Li, D. Yi, J.-L. Lan, L.-Q. Chen, G.J. Snyder, Y.-H. Lin, C.W. Nan // *Nano Energy*. – 2021. – Vol. 89. – Article 106380. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106380
250. Yan L. Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites / L. Yan, Z. Xu, J. Zhang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 130, N 3. – P. 1987-1996. DOI: 10.1007/s10973-017-6514-y
251. Vyazovkin S. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Perez-Marqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim Acta*. – 2011. – Vol. 520, N 1-2. – P. 1–19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
252. Zhmurova A.V. The influence of inorganic Ag⁰ nanophase on the thermal decomposition of arabinogalactan-based composites: evaluation of kinetic triplets and thermal stability / A.V. Zhmurova, M.V. Zvereva // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2025. – V. 150. – P. 7579-7600. DOI: 10.1007/s10973-025-14157-0
253. Жмурова А.В. Кинетический анализ и термостойкость арабиногалактан-стабилизированных наночастиц серебра / А.В. Жмурова, М.В. Зверева // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2024. – С. 518.
254. Жмурова А.В. Термическая декомпозиция арабиногалактан-стабилизированных наночастиц благородных металлов / А.В. Жмурова, М.В. Зверева // XIII международная научная конференция «Химия и технология растительных веществ»: сборник тезисов. Сыктывкар: Редакционно-издательский центр ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2024. – С. 70.
255. Chen H.M. Temperature and composition dependence of thermophysical properties within a wide temperature range for ternary Si-Ge-Ag alloys / H.M. Chen, G.X. Li, J.F. Zhao, H.P. Wang // *Journal of Applied Physics*. – 2023. – Vol. 134. – Article 045101. DOI: 10.1063/5.0142703

256. Bouchié R. Performance énergétique: Les matériaux et procédés d'isolation, choix et mises en œuvre des matériaux et des procédés / R. Bouchié, B. Busson, B. Cormier, A. Delaire, S. Farkh, F. Leguillon. – Paris: CSTB Editions, 2013. – P. 458.
257. Huang C. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites / C. Huang, X. Qian, R. Yang // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2018. – Vol. 132. – P. 1-22. DOI: 10.1016/j.mser.2018.06.002
258. Sun Z. A review of the thermal conductivity of silver-epoxy nanocomposites as encapsulation material for packaging applications / Z. Sun, J. Li, M. Yu, M. Kathaperumal, C.P. Wong // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 446. – P. 137319. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137319
259. Liang W. In situ preparation of polyethylene glycol/silver nanoparticles composite phase change materials with enhanced thermal conductivity / W. Liang, L. Wang, Z. Zhu, C. Qian, H. Sun, B. Yang, A. Li // *ChemistrySelect*. – Vol. 2017. – Vol. 2, N 12, P. 3428-3436. DOI: 10.1002/slct.201700381
260. Hesse M. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2nd edition / M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. – Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2008. – P. 450. DOI: 10.1055/b-0035-108222
261. Asoro M.A. Size effects on the melting temperature of silver nanoparticles: In-situ TEM observations / M.A. Asoro, J. Damiano, P.J. Ferreira // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009, Vol. 15. – P. 706-707. DOI: 10.1017/S1431927609097013
262. Ghalibaf M. Pyrolytic behavior of lignocellulosic-based polysaccharides / M. Ghalibaf, T.R.K.C. Doddapaneni, R. Alén // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol.137, N 1. – P. 121-131. DOI: 10.1007/s10973-018-7919-y
263. Vyazovkin S. Determining preexponential factor in model-free kinetic methods: how and why? / S. Vyazovkin // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, N 11. – Article 3077. DOI: 10.3390/molecules26113077
264. Жмурова А.В. Размерный эффект в термической деструкции нанокompозитов золота и арабиногалактана / А.В. Жмурова, М.В. Зверева // Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии»: Сборник тезисов. Новосибирск: Изд-во ФГБУН ИИОХ СО РАН, 2024. – С. 159.
265. Shalkevich N. On the thermal conductivity of gold nanoparticle colloids / N. Shalkevich, W. Escher, T. Bürgi, B. Michel, L. Si-Ahmed, D. Poulikakos // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, N 2. – P. 663-670. DOI: 10.1021/la9022757
266. Schlexer P. Size-dependence of the melting temperature of individual Au nanoparticles / P. Schlexer, A.B. Andersen, B. Sebok, I. Chorkendorff, J. Schiøtz, T.W. Hansen // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2019. – Vol. 36, N 3. – Article 1800480. DOI: 10.1002/ppsc.201800480
267. Shahjahan M. Synthesis and characterization of silver nanoparticles by sol-gel technique / M. Shahjahan, M.H. Rahman, M.S. Hossain, M.A. Khatun, A. Islam, M.A. Begum // *Nanosci Nanometrol*. – 2017. – Vol. 3, N 1. – P. 34-39. DOI: 10.11648/j.nsnm.20170301.16
268. Cutroneo M. Synthesis of porous polydimethylsiloxane gold nanoparticles composites by a single step laser ablation process / M. Cutroneo, V. Havranek, A. Mackova, P. Malinsky, L. Silipigni, P. Slepicka, D. Fajstavr, L. Torrisi // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22, N 22. – Article 12155. DOI: 10.3390/ijms222212155
269. Arora S. Properties of nanostructure bismuth telluride thin films using thermal evaporation / S. Arora, V. Jaimini, S. Srivastava, Y.K. Vijay // *Journal of Nanotechnology*. – 2017. – Vol. 1. – Article 4276506. DOI: 10.1155/2017/4276506

270. Figura L.O. Food Physics: Physical Properties-Measurement and Applications / L.O. Figura, A.A. Teixeira. – Cham: Springer International Publishing, 2023. – P. 59-100. DOI: 10.1007/978-3-031-27398-8_2
271. Gelas L. From cellulose solutions to aerogels and xerogels: controlling properties for drug delivery / L. Gelas, T. Budtova // *Biomacromolecules*. – 2024. – Vol. 25, N 11. – P. 7421-7432. DOI: 10.1021/acs.biomac.4c01074
272. Подшивалова К.С. Плотность дисперсно-наполненных композитов / К.С. Подшивалова, А.В. Лахно, А.А. Валюхов, В.Т. Ерофеев // *Вестник Московского университета*. – 2008. – № 4. – С. 92-97.
273. Волков Д.П. Теплопроводность наполненных полимеров / Д.П. Волков, М.В. Успенская // *Известия ВУЗов. Приборостроение*. – 2010. – Т 53, № 4. – С. 49-51.
274. Ходунков В.П. Моделирование структуры композиционных материалов с заранее заданными тепловыми свойствами: новые методы измерения / В.П. Ходунков, Ю.П. Заричняк // *Тепловые процессы в технике*. – 2022. – т. 14, № 12. – С. 539-554. DOI 10.34759/tpt-2022-14-12-539-554
275. Магомедов М.Р. Фрактальная трактовка зависимости электропроводности нанокompозитов на основе эпоксиполимера и диоксида кремния от температуры / Г.М. Магомедов, М.Р. Магомедов, Г.В. Козлов // *Нанотехнологии. Наука и производство*. – 2011. — Т. 5, № 14. — С. 77-82.
276. Holt N. Microheater array powder sintering: A novel additive manufacturing process / N. Holt, A. Van Horn, M. Montazeri, W. Zhou // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2018. – Vol. 31. – P. 536-551. DOI: 10.1016/j.jmapro.2017.12.009
277. Warriar P. Effect of particle size on the thermal conductivity of nanofluids containing metallic nanoparticles / P. Warriar, A. Teja // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6. – Article 247. DOI: 10.1186/1556-276X-6-247
278. Srivastava P. Structural and thermal properties of chemically synthesized Bi₂Te₃ nanoparticles / P. Srivastava, K. Singh // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – Vol. 110, N 2. – P. 523-527. DOI: 10.1007/s10973-012-2553-6
279. Dirmyer M.R. Thermal and electrical conductivity of size-tuned bismuth telluride nanoparticles / M.R. Dirmyer, J. Martin, G.S. Nolas, A. Sen, J.V. Badding // *Small*. – 2009. – Vol. 5, N 8. – P. 933-937. DOI 10.1002/sml.200801206
280. Kumar S. Effect of graphene nanofillers on the enhanced thermoelectric properties of Bi₂Te₃ nanosheets: elucidating the role of interface in de-coupling the electrical and thermal characteristics / S. Kumar, S. Singh, P.K. Dhawan, R.R. Yadav, N. Khare // *Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 29, N 13. – Article 135703. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa99e
281. Li X. Effect of particle size and aggregation on thermal conductivity of metal-polymer nanocomposite / X. Li, W. Park, Y.P. Chen, X. Ruan // *Journal of Heat Transfer*. – 2017. – Vol. 139, N 2. – Article 022401. DOI: 10.1115/1.4034757
282. Cai X. Thermal property improvement of polytetrafluoroethylene nanocomposites with graphene nanoplatelets / X. Cai, Z. Jiang, X. Zhang, T. Gao, K. Yue, X. Zhang // *RSC advances*. – 2018. – Vol. 8, N 21. – P. 11367-11374. DOI 10.1039/c8ra01047a
283. He M. Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface / M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Qiu // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5, N 8. – P. 8351-8358. DOI: 10.1039/C2EE21803H

284. Yu W. Thermal properties of polymethyl methacrylate composite containing copper nanoparticles / W. Yu, H. Xie, S. Xin, J. Yin, Y. Jiang, M. Wang // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2015. – Vol. 15, N 4. – P. 3121-3125. DOI: 10.1166/jnn.2015.9629
285. Qi Y.N. Thermal stability and glass transition behavior of PANI/ γ -Al₂O₃ composites / Y.N. Qi, F. Xu, H.J. Ma, L.X. Sun, J. Zhang, T. Jiang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – Vol. 91. – P. 219–223. DOI: 10.1007/s10973-006-8298-3
286. Palaniappan S. Temperature effect on conducting polyaniline salts: Thermal and spectral studies / S. Palaniappan, B.H. Narayana // *J. Polym. Sci. A1*. – 1994. – Vol. 32, N 13. – P. 2431–2436. DOI: 10.1002/pola.1994.080321304
287. Mota M.L. Synthesis and novel purification process of PANI and PANI/AgNPs composite / M.L. Mota, A. Carrillo, A.J. Verdugo, A. Olivas, J.M. Guerrero, E.C. De la Cruz, N. Noriega Ramírez // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, N 8. – Article 1621. DOI: 10.3390/molecules24081621
288. Жмурова А.В. Термоокислительная деградация и термостойкость нанокомпозитов полианилина, Bi₂Te₃ и многостенных углеродных нанотрубок / А.В. Жмурова, М.В. Зверева // XIII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса»: Сборник тезисов докладов / г. Кемерово (15-17 октября 2024 г.). – Кемерово: Изд-во ФИЦ УУХ СО РАН, 2024. – С. 28.
289. Жмурова А.В. Оценка параметров термической деструкции нанокомпозитов теллурида висмута на основе полианилина / А.В. Жмурова, Б.А. Логинов, М.В. Зверева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2024. – Т. 32, N 6. – С. 816-825.
290. Namazi H. New biopolymer nanocomposite of starch-graft polystyrene/montmorillonite clay prepared through emulsion polymerization method / H. Namazi, A. Dadkhah, M. Mosadegh // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2012. – Vol. 20. – P. 794-800. DOI: 10.1007/s10924-012-0496-4
291. Mallakpour S. A green route for the synthesis of novel optically active poly (amide-imide) nanocomposites containing N-trimellitylimido-l-phenylalanine segments and modified alumina nanoparticles / S. Mallakpour, E. Khadem // *High Performance Polymers*. – 2014. – Vol. 26, N 4. – P. 392-400. DOI: 10.1177/0954008313516820
292. Qi Y.-N. Thermal stability and glass transition behavior of PANI/MWCNT composites / Y.-N. Qi, F. Xu, L.-X. Sun // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – Vol. 94, N. 1. – P. 137–141. DOI: 10.1007/s10973-008-8978-2
293. Kumar A.M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings / A.M. Kumar, Z.M. Gasem // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 276. – P. 416–423. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.036
294. Rostami A. Role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on rheological, thermal and electrical properties of PC/ABS blend / A. Rostami, M. Masoomi, M. J. Fayazi, M. Vahdati // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, N 41. – P. 32880-32890. DOI: 10.1039/C5RA04043D
295. Suk J.S. PEGylation as a strategy for improving nanoparticle-based drug and gene delivery / J.S. Suk, Q. Xu, N. Kim, J. Hanes, L.M. Ensign // *Advanced drug delivery reviews*. – 2016. – Vol. 99. – P. 28-51. DOI: 10.1016/j.addr.2015.09.012
296. Chereches M. An experimental study on electrical conductivity of several oxide nanoparticle enhanced PEG 400 fluid / M. Chereches, D. Bejan, E.I. Chereches, A. Alexandru, A.A. Minea // *International Journal of Thermophysics*. – 2021. – Vol. 42, N 7. – Article 104. DOI: 10.1007/s10765-021-02855-4
297. Ahmed H.T. Effect of PEG as a plasticizer on the electrical and optical properties of polymer blend electrolyte MC-CH-LiBF₄ based films / H.T. Ahmed, V.J. Jalal, D.A. Tahir, A.H.

- Mohamad, O.G. Abdullah // *Results in Physics*. – 2019. Vol. 15. – Article 102735. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102735
298. Huang K. Effects of poly (ethylene glycol)-grafted graphene on the electrical properties of poly (lactic acid) nanocomposites / K. Huang, H. Yu, M. Xie, S. Liu, F. Wu // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. N 19. – P. 10599-10605. DOI: 10.1039/C9RA01060B
299. Киреев П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – С. 584.
300. Shalini V. Design and fabrication of PANI/GO nanocomposite for enhanced room-temperature thermoelectric application / V. Shalini, M. Navaneethan, S. Harish, J. Archana, S. Ponnusamy, H. Ikeda, Y. Hayakawa // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 493. – P. 1350-1360. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.249
301. Debnath A. Improved Thermoelectric Performance in TiO₂ Incorporated Polyaniline: A Polymer-Based Hybrid Material for Thermoelectric Generators / A. Debnath, K. Deb, K. Sarkar, B. Saha // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. Vol. 49, N 8. – P. 5028-5036. DOI: 10.1007/s11664-020-08241-4
302. Ponnuswamy V. Optical, thermal and morphological properties of PANI/P₂O₅ composites / V. Ponnuswamy, S. Ashokan, P. Jayamurugan, D. Karthikeyani, Y.V. Suba Rao // *Optik*. – 2015. – Vol. 126, N 1. – P. 19-23. DOI: 10.1016/j.ijleo.2014.06.173
303. Shambharkar B.H. Synthesis and Characterization of Polyaniline–Mn₃O₄ Nanocomposite: Electrical Conductivity and Magnetic Studies / B.H. Shambharkar, S.S. Umare, R.C. Rathod // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2014. – Vol. 67, N 6. – P. 827-834. DOI: 10.1007/s12666-014-0405-8
304. Wang Y. Individual adjustment of electrical conductivity and thermopower enabled by multiple interfaces in polyaniline-based ternary hybrid nanomaterials for high thermoelectric performances / Y. Wang, C. Yu, M. Sheng, S. Song, Y. Deng // *Advanced Materials Interfaces*. – 2018. – Vol. 5, N 10. – Article 1701168. DOI: 10.1002/admi.201701168
305. Wu D. Facile Synthesis Bi₂Te₃ based nanocomposites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity / D. Wu, J. Guo, Z.H. Ge, J. Feng. // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, N 12. – Article 3390. DOI: 10.3390/nano11123390
306. Park B. Tellurium/Silicon based pn photodiode for near infrared heterostructure photodetector applications / B. Park, S. Beak, J. Yang, S. Hwang, J.D. Kwon, J. Yoon, S.-Y. Kwon, Y. Kim // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 687. – Article 162242. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.162242
307. Guisbiers G. Synthesis of tunable tellurium nanoparticles / G. Guisbiers, L.C. Mimun, R. Mendoza-Cruz, K.L. Nash // *Semiconductor Science and Technology*. – 2017. – Vol. 32, 4. – Article 04LT01. DOI: 10.1088/1361-6641/aa6173
308. Elahian M. Preparation of a polyaniline-supported Ce-Ag-doped ZnO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of acid blue 113 dye / M. Elahian, N. Ahmadi, A.A. Heidari, N. Mengelizadeh, D. Balarak // *Results in Engineering*. – 2025. – Vol. 25. – Article 103824. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.103824
309. Jangid N.K. Polyaniline-TiO₂-based photocatalysts for dyes degradation / N.K. Jangid, S. Jadoun, A. Yadav, M. Srivastava, N. Kaur // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78, N 8. – P. 4743-4777. DOI: 10.1007/s00289-020-03318-w
310. Yarmohamadi-Vasel M. An investigation into the photovoltaic activity of a new nanocomposite of (polyaniline nanofibers)/(titanium dioxide nanoparticles) with different architectures / M. Yarmohamadi-Vasel, A.R. Modarresi-Alam, M. Noroozifar, M.S. Hadavi // *Synthetic Metals*. – 2019. – Vol. 252. – P. 50-61. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.04.007

311. Wang Y. Flexible thermopower generation over broad temperature range by PANI/nanorod hybrid-based p–n couples / Y. Wang, G. Liu, M. Sheng, C. Yu, Y. Deng // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7, N 4. – P. 1718-1724. DOI: 10.1039/c8ta11008e
312. Tsai J.T.H. Electric conduction improvement of well-structured multi-walled carbon nanotubes / J.T.H. Tsai, Y.T. Chiao, Y. Zhang, W.I. Milne // *TENCON 2010 - 2010 IEEE Region 10 Conference, Fukuoka, Japan*. – 2010. – P. 963-965. DOI: 10.1109/TENCON.2010.5686539
313. Wang Y. Thermoelectric transport across nanoscale polymer–semiconductor–polymer junctions / Y. Wang, J. Liu, J. Zhou, R. Yang // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, N 47. – P. 24716-24725. DOI: 10.1021/jp4084019
314. Debnath A. Low Interfacial Energy Barrier and Improved Thermoelectric Performance in Te-Incorporated Polypyrrole / A. Debnath, K. Deb, K. Sarkar, B. Saha // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, N 1. – P. 168-177. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09100
315. Shumaila G.B.V.S. Synthesis and characterization of Se doped polyaniline / G.B.V.S. Shumaila, M. Alam, A.M. Siddiqui, M. Zulfequar, M. Husain. // *Current Applied Physics*. – 2011. – Vol. 11, N 2. – P. 217-222. DOI: 10.1016/j.cap.2010.07.010
316. Madhuri S.N. Conduction and relaxation mechanisms in gadolinium oxide nanoparticle doped polyvinyl alcohol films / S.N. Madhuri, M.V. Murugendrappa, K. Rukmani // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 23. – Article 100942. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.100942
317. Segura R.A. Gold nanoparticles grown inside carbon nanotubes: synthesis and electrical transport measurements / R.A. Segura, C. Contreras, R. Henriquez, P. Häberle, J.J.S. Acuña, A. Adrian, P. Alvarez, S.A. Hevia // *Nanoscale research letters*. – 2014. – Vol. 9, N 1. – Article 207. DOI: 10.1186/1556-276X-9-207
318. Morad I. Effect of the biphasic TiO₂ nanoparticles on the dielectric and polaronic transport properties of PVA nanocomposite: Structure analysis and conduction mechanism / I. Morad., H.E. Ali, M.H. Wasfy, A.F. Mansour, M.M. El-Desoky // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 181. – Article 109735. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109735
319. Manika G.C. SrTiO₃/Epoxy Nanodielectrics as Bulk Energy Storage and Harvesting Systems: The Role of Conductivity / G.C. Manika, G.C. Psarras // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3, N 1. – P. 831-842. DOI: 10.1021/acsaem.9b01953
320. Shanthala V.S. Synthesis, characterization and DC conductivity studies of polypyrrole/copper zinc iron oxide nanocomposites / V.S. Shanthala, Shobha S.N. Devi, M.V. Murugendrappa // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2017. – Vol. 5, N 3. – P. 227-234. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.02.005
321. Nandapure B.I. Magnetic and transport properties of conducting polyaniline/nickel oxide nanocomposites / B.I. Nandapure, S.B. Kondawar, M.Y. Salunkhe, A.I. Nandapure // *Advanced Materials Letters*. – 2013. – Vol. 4, N 2. – P. 134-140. DOI: 10.5185/amlett.2012.5348
322. Zafar S. Study of Structural, Thermal and Electrical Properties of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyaniline Composites / S. Zafar, T.Z. Rizvi // *Polymer Science, Series B*. – 2022. – Vol. 64, N 4. – P. 573-580. DOI: 10.1134/S1560090422700233
323. Gu H. Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties / H. Gu, Y. Huang, X. Zhang, Q. Wang, J. Zhu, L. Shao, N. Haldolaarachchige, D.P. Young, S. Wei, Z. Guo // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53, N 3. – P. 801-809. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.12.033
324. Kudryashov M.A. Frequency dependence of the electrical conductivity in Ag/PAN nanocomposites / M.A. Kudryashov, A.I. Mashin, A.A. Logunov, G. Chidichimo, G. De Filpo // *Technical Physics*. – 2012. – Vol. 57, N 7. – P. 965-970. DOI: 10.1134/S1063784212070134

325. Kumar S. Enhanced thermoelectric figure of merit in Bi_2Te_3 -CNT-PEDOT nanocomposite by introducing conducting interfaces in Bi_2Te_3 nanostructures / S. Kumar, D. Chaudhary, N. Khare // *APL Materials*. – 2019. – Vol. 7, N 8. – Article 081123. DOI: 10.1063/1.5087550
326. Kshirsagar A.S. Band Engineered I/III/V-VI Binary Metal Selenide/MWCNT/PANI Nanocomposites for Potential Room Temperature Thermoelectric Applications / A.S. Kshirsagar, C. Hiragond, A. Dey, P.V. More, P.K. Khanna // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – Vol. 2, N 4. – P. 2680-2691. DOI: 10.1021/acs.aem.9b00013
327. Zhmurova A.V. Synthesis and DC electrical conductivity of nanocomposites based on poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) and thermoelectric tellurium nanoparticles / A.V. Zhmurova, G.F. Prozorova, S.A. Korzhova, A.S. Pozdnyakov, M.V. Zvereva // *Materials*. – 2023. – V. 16, N 13. – Article 3394.
328. Физический энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров, ред. кол. Д.М. Алексеев, А.М. Бонч-Бруевич, А.С. Боровик-Романов и др. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 928 С.
329. Ansari M.M.N. Structural, electrical and optical properties of sol-gel synthesized cobalt substituted MnFe_2O_4 nanoparticles / M.M.N. Ansari, S. Khan // *Physica B*. – 2017. – Vol. 520. – P. 21–27. DOI: 10.1016/j.physb.2017.06.020
330. Mehraj S. Annealing dependent oxygen vacancies in SnO_2 nanoparticles: Structural, electrical and their ferromagnetic behavior / S. Mehraj, M.S. Ansari, A.A. Al-Ghamdi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 171. – P. 109–118. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.006
331. Sinha S. Electrical transport properties of polyvinyl alcohol-selenium nanocomposite films at and above room temperature / S. Sinha, S.K. Chatterjee, J. Ghosh, A.K. Meikap // *Journal of Materials Science*. – 2015. – Vol. 50. – P. 1632–1645. DOI: 10.1007/s10853-014-8724-z
332. Agool I.R. Preparation of (polyvinyl alcohol-polyethylene glycol-polyvinyl pyrrolidinone-titanium oxide nanoparticles) nanocomposites: Electrical properties for energy storage and release / I.R. Agool, K.J. Kadhim, A. Hashim // *International Journal of Plastics Technology*. – 2016. – Vol. 20. – P. 121–127. DOI: 10.1007/s12588-016-9144-5
333. Xia X. The effect of temperature and graphene concentration on the electrical conductivity and dielectric permittivity of graphene-polymer nanocomposites / X. Xia, G.J. Weng, J. Zhang, Y. Li // *Acta Mechanica*. – 2020. – Vol. 231. – P. 1305–1320. DOI: 10.1007/s00707-019-02588-4
334. Du B.X. Temperature-dependent DC conductivity and space charge distribution of XLPE/GO nanocomposites for HVDC cable insulation / B.X. Du, C. Han, J. Li, Z. Li // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2020. – Vol. 27. – P. 418–426. DOI: 10.1109/TDEI.2019.008428
335. Bao Y. Recent advances in multicomponent organic composite thermoelectric materials / Y. Bao, Y. Sun, F. Jiao, W. Hu // *Advanced Electronic Materials*. – 2023. – Vol. 9, N 5. – Article 2201310. DOI: 10.1002/aelm.202201310

Масс-спектры продуктов термической деструкции объектов исследования

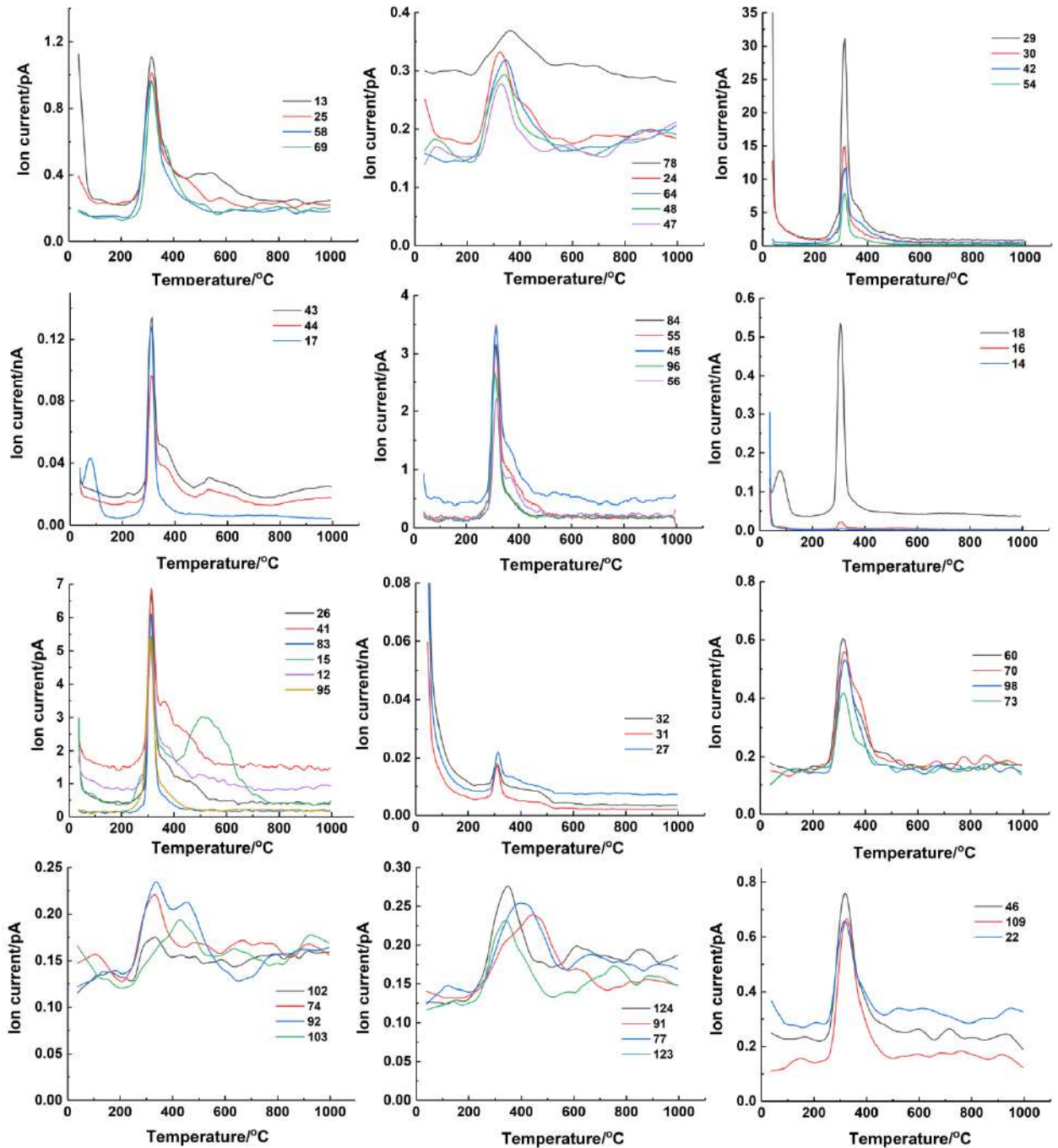


Рисунок 1.1 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ. В легенде указаны массовые числа испускаемых продуктов

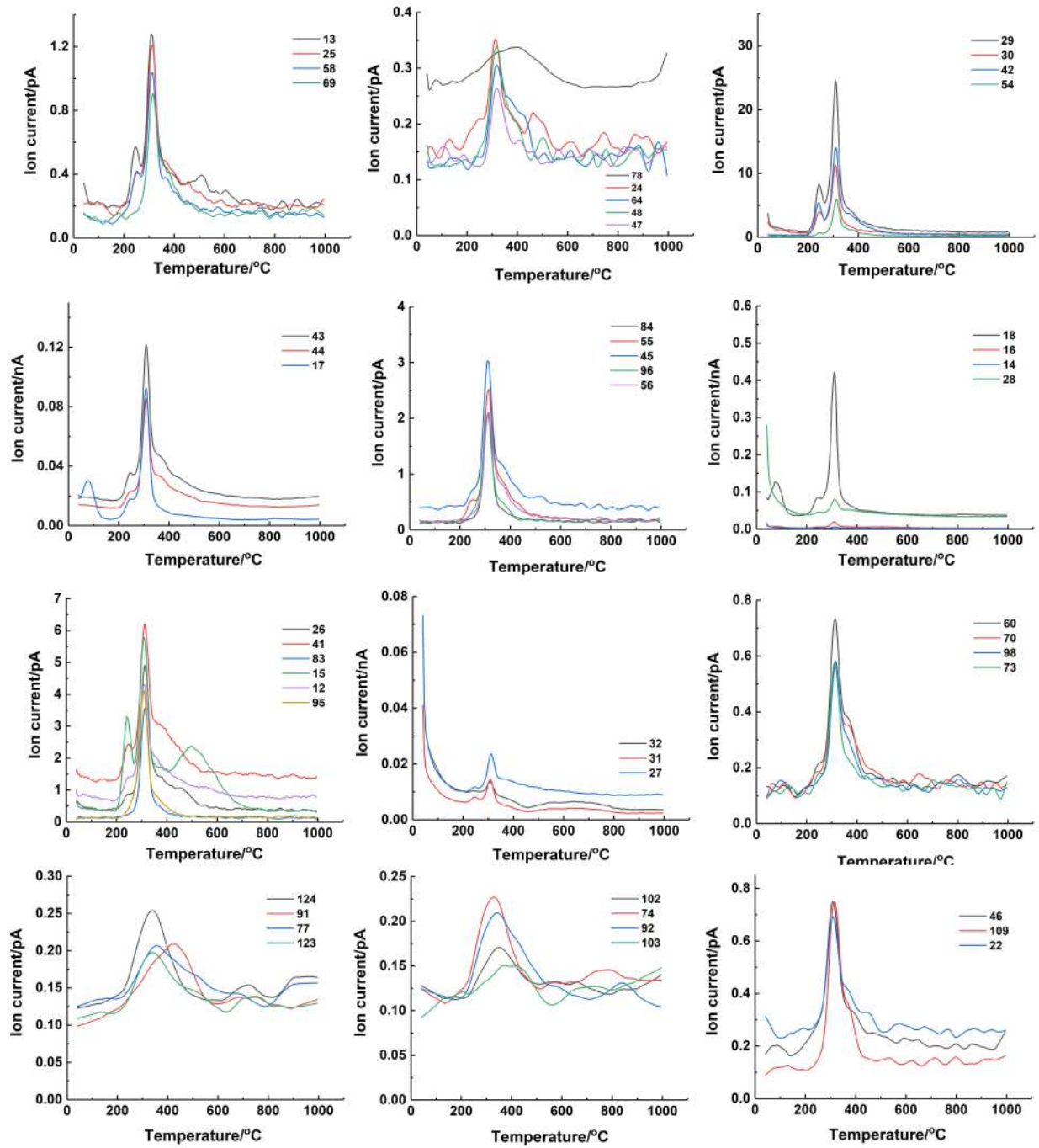


Рисунок 1.2 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Bi₂Te₃ (3.6 %). В легенде указаны массовые числа испускаемых продуктов

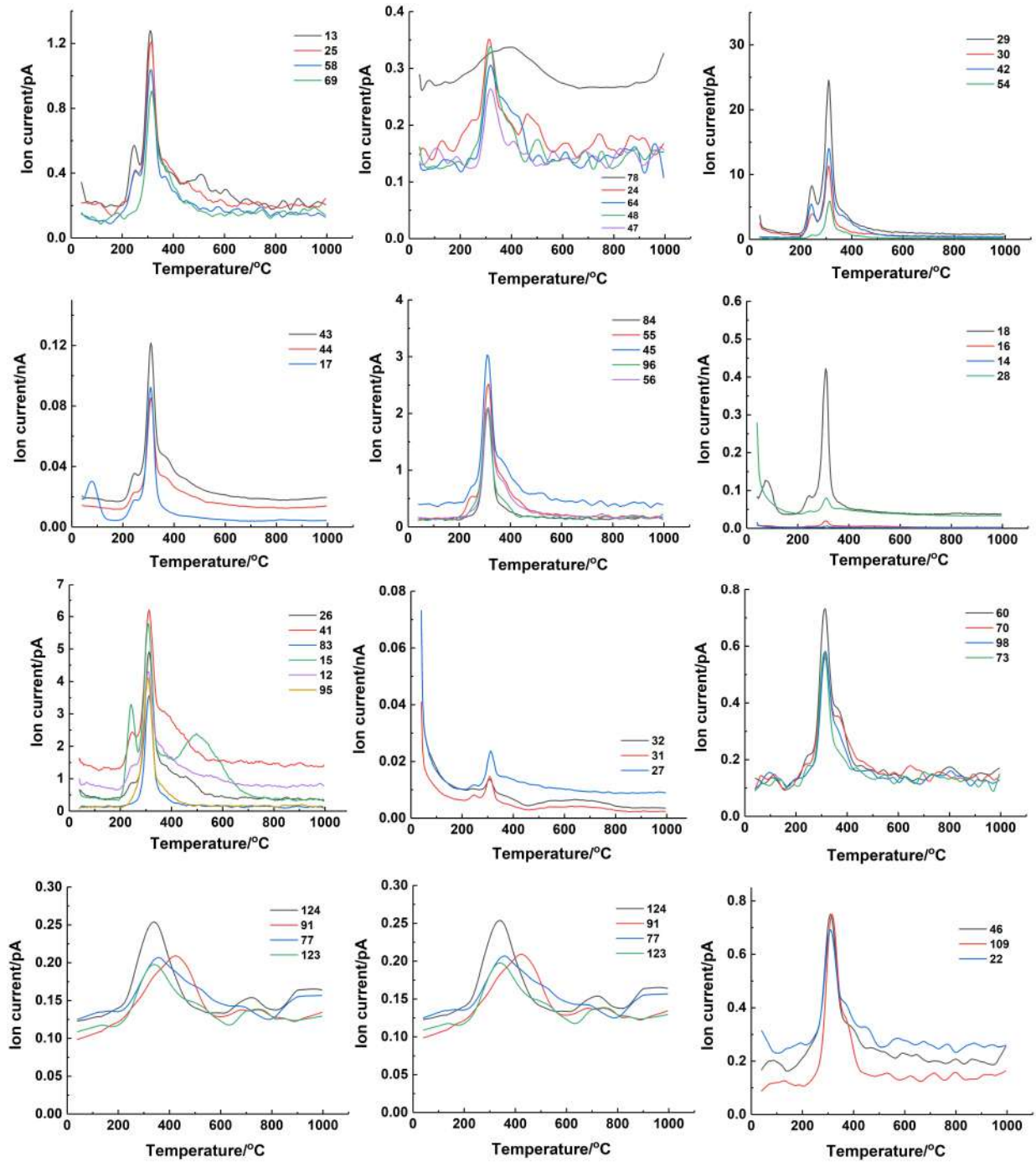


Рисунок 1.3 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %). В легенде указаны массовые числа испускаемых продуктов

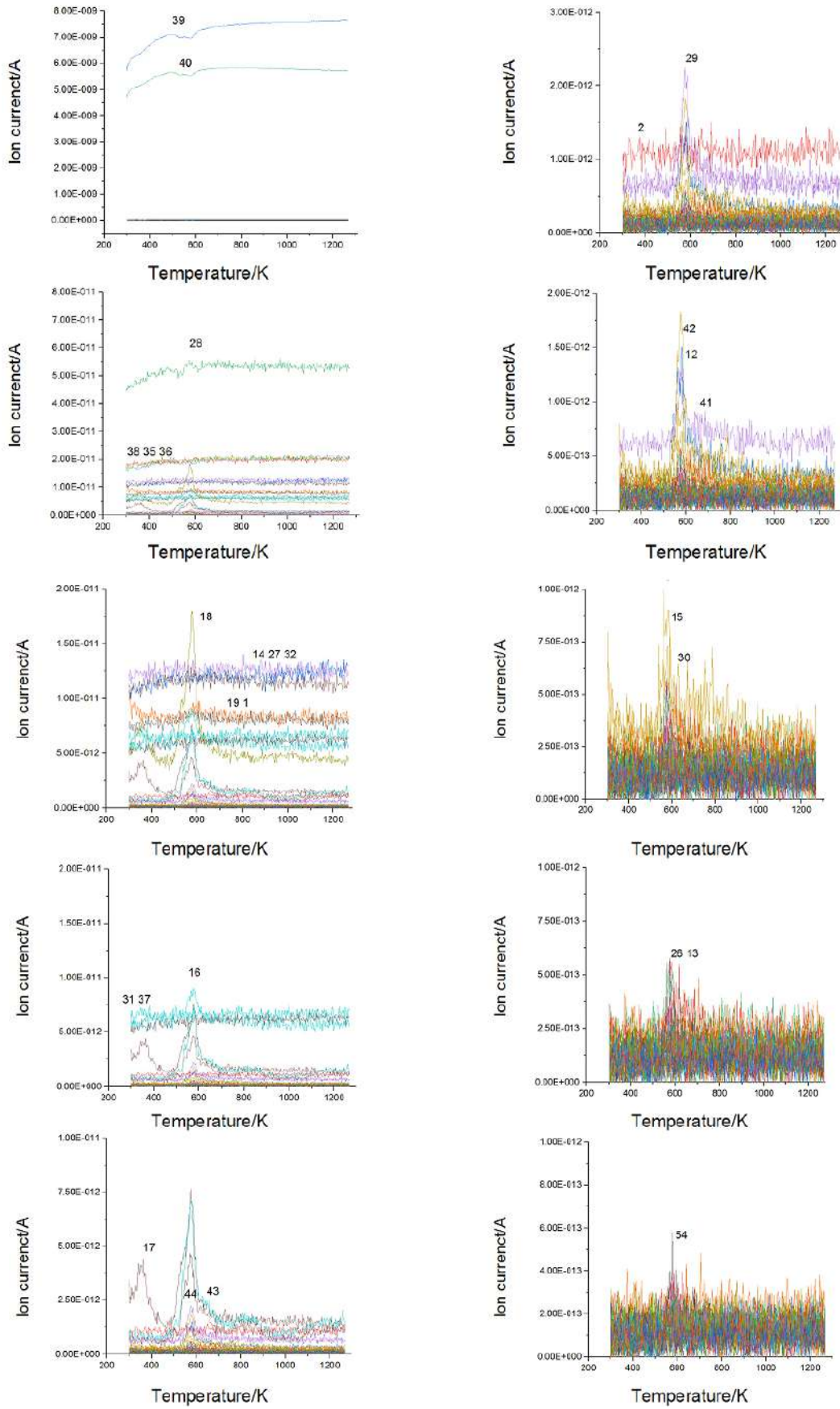


Рисунок 1.4 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Аг (0.5 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

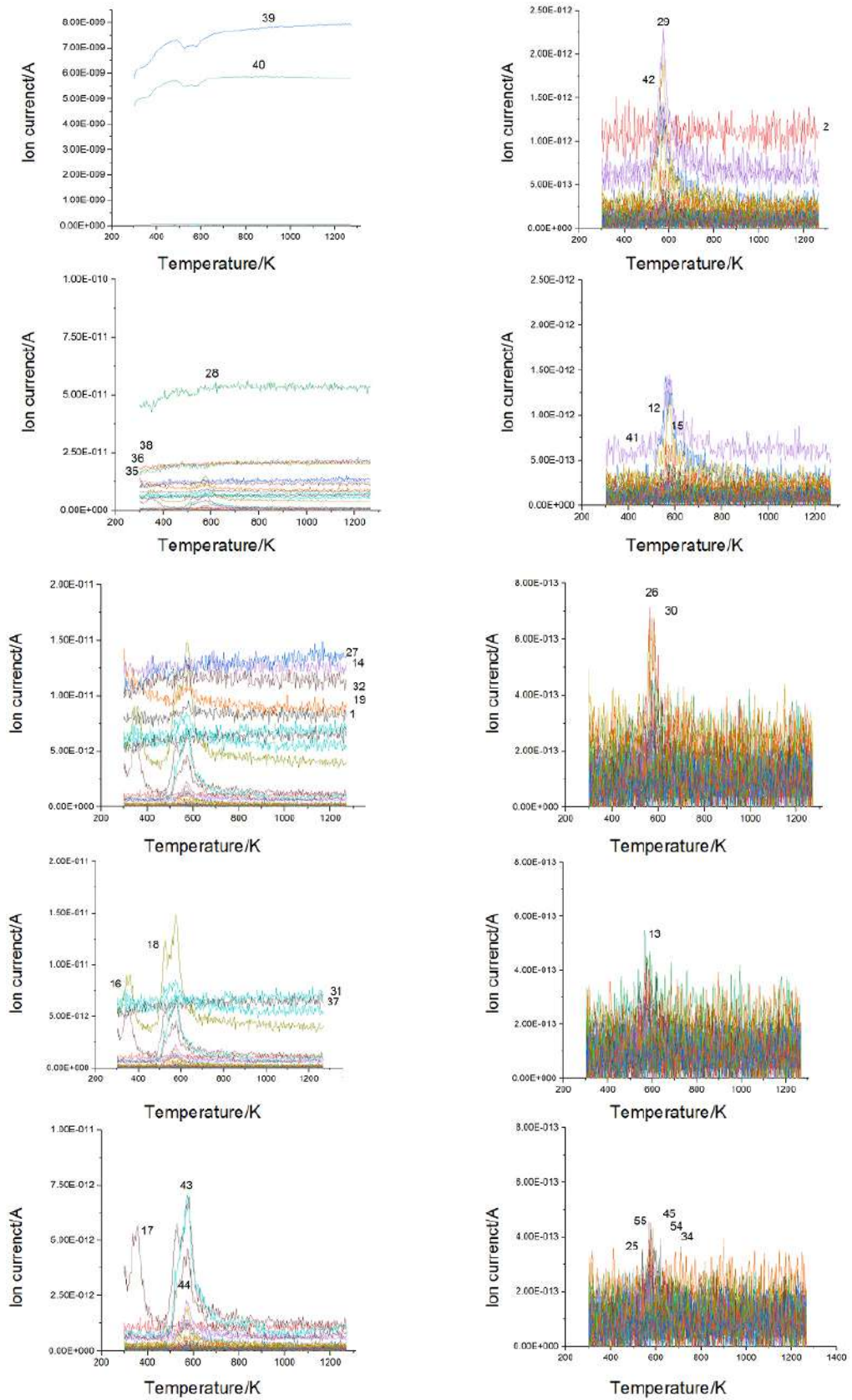


Рисунок 1.5 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Аг (3.5 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

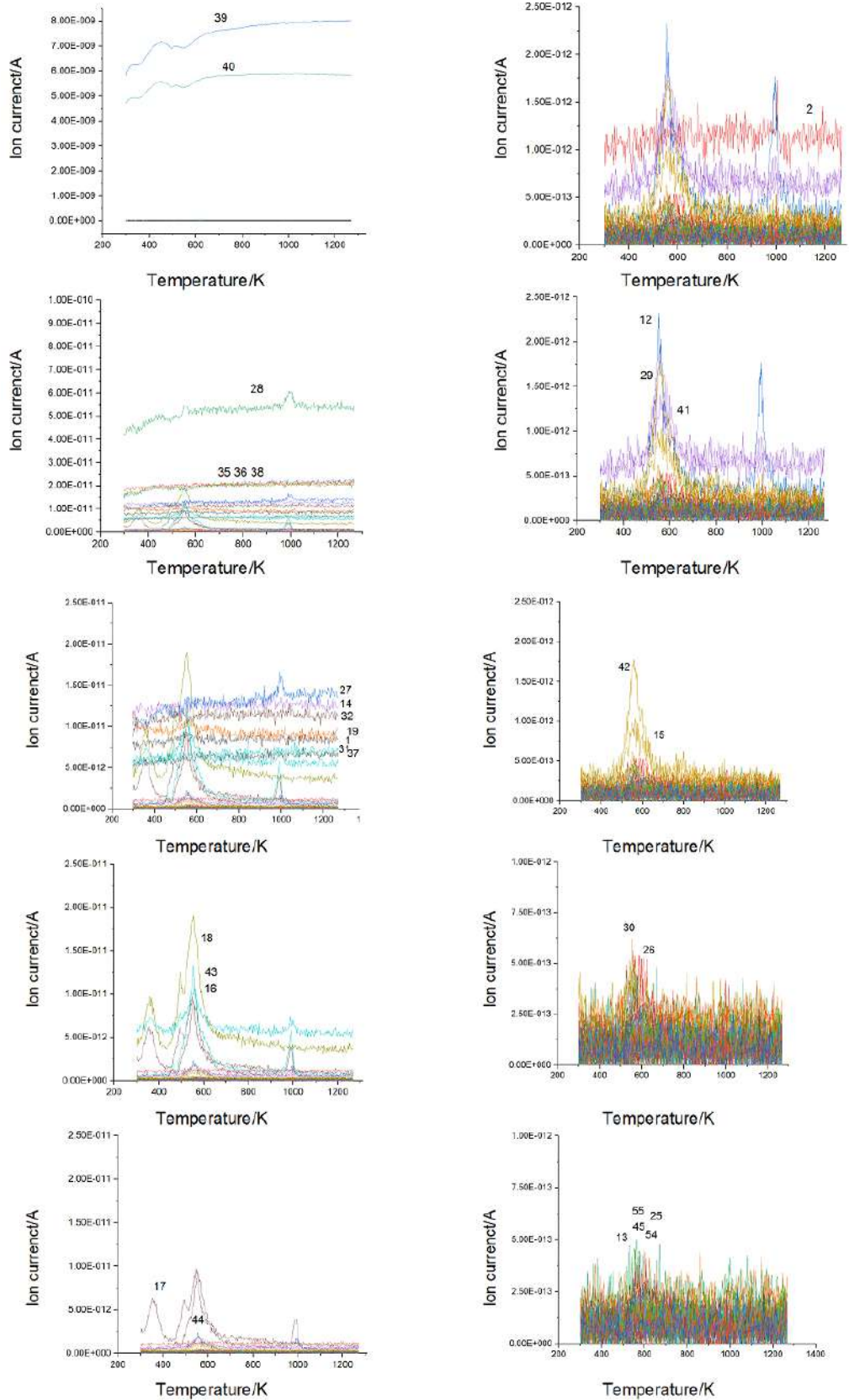


Рисунок 1.6 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Аг (16.5 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

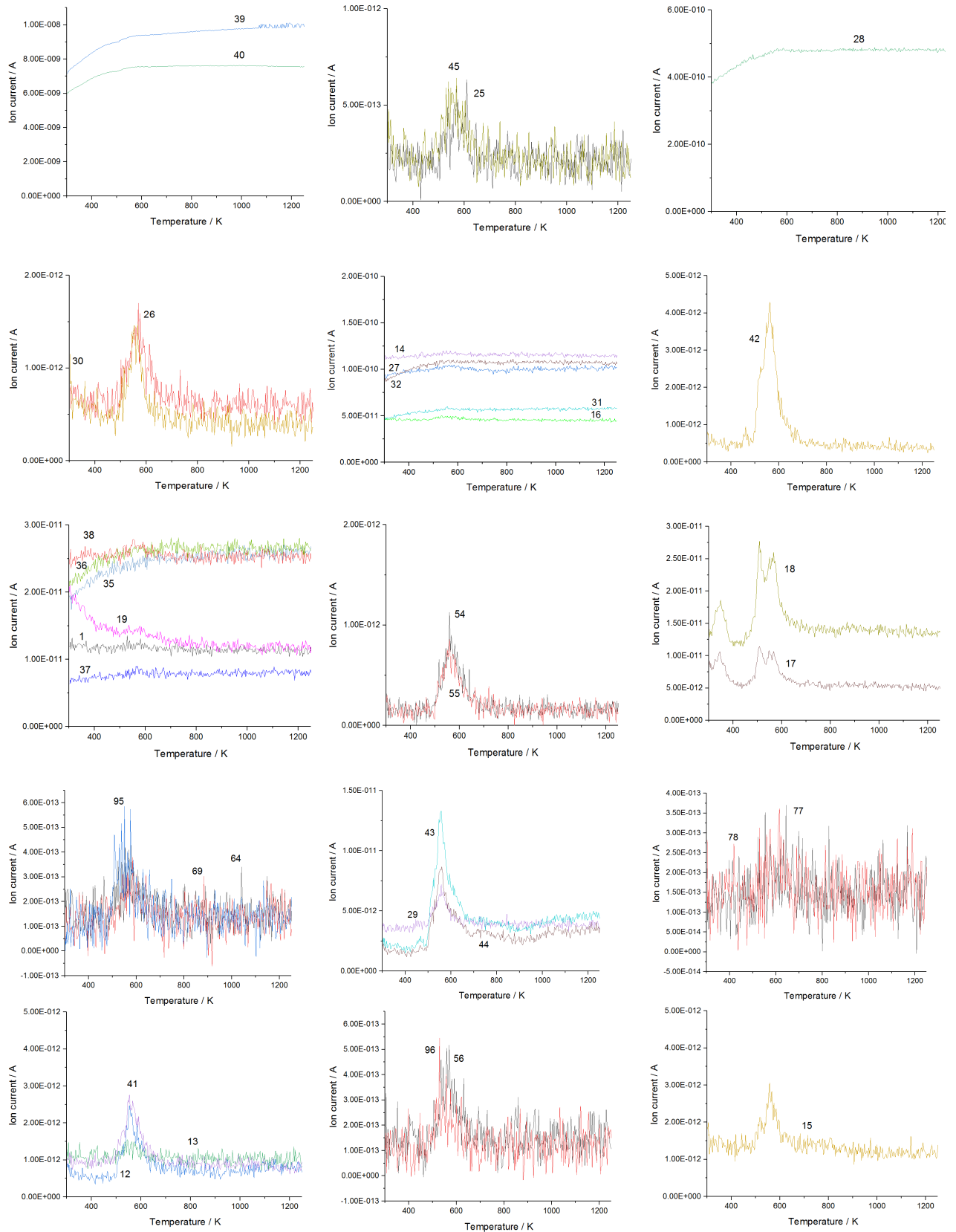


Рисунок 1.7 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Аu (2.0 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

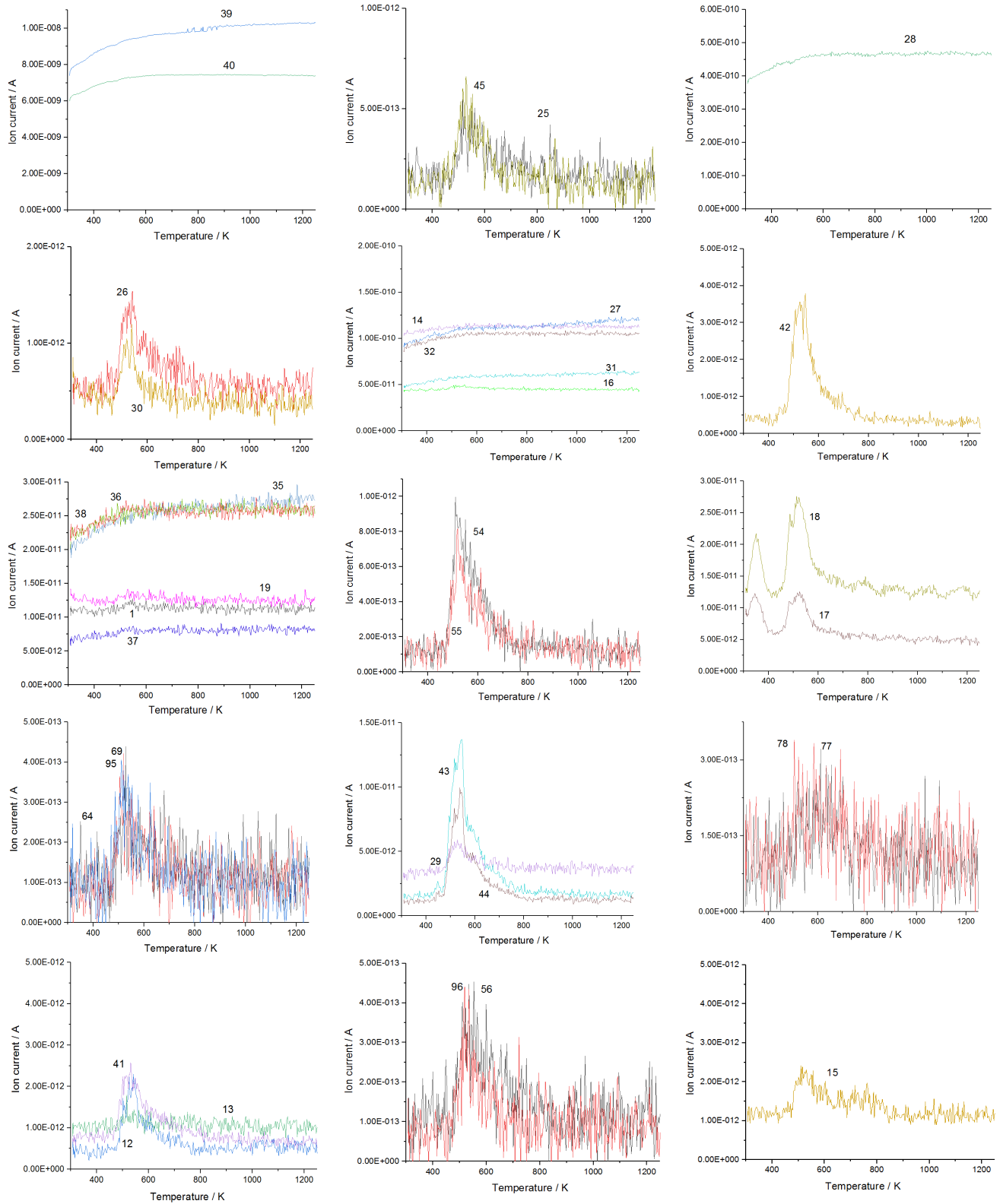


Рисунок 1.8 – Масс-спектры продуктов термической деструкции АГ-Аu (10.0 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

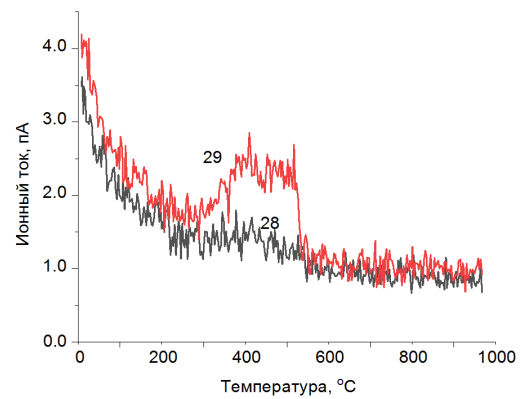
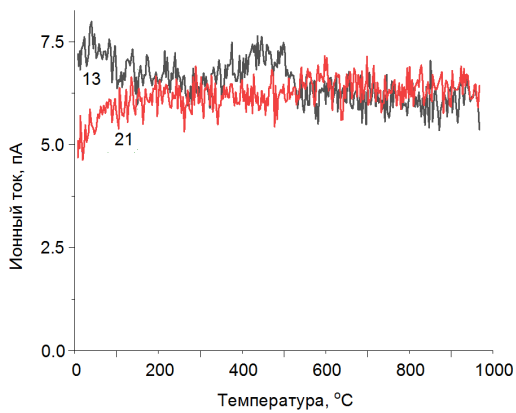
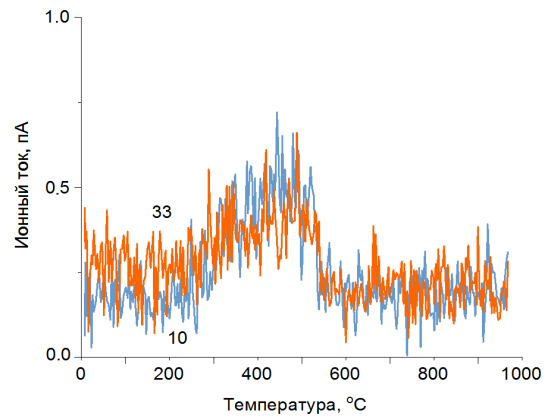
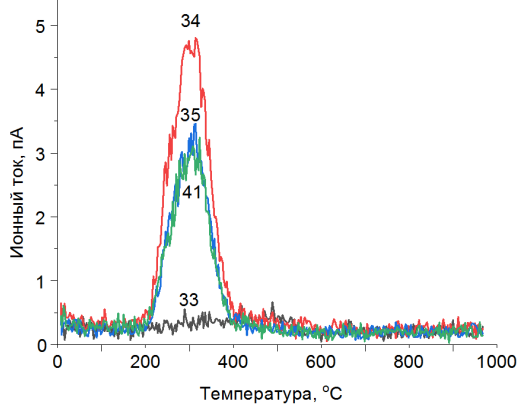
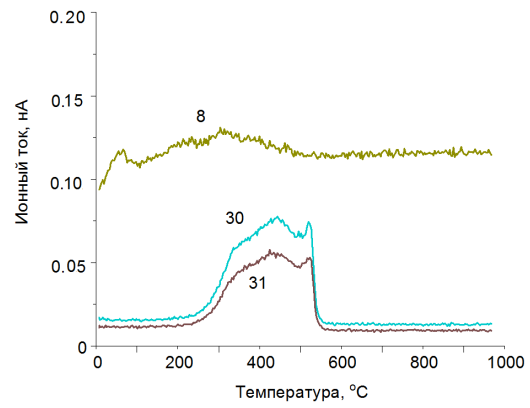
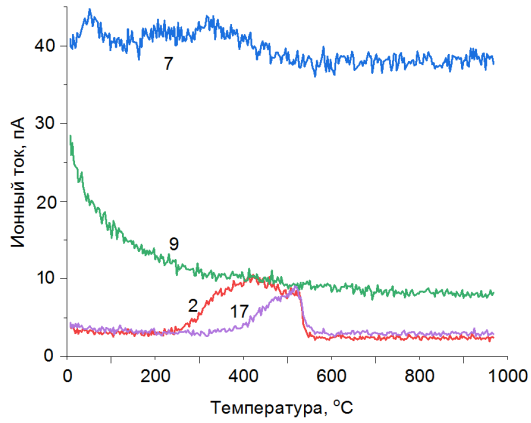
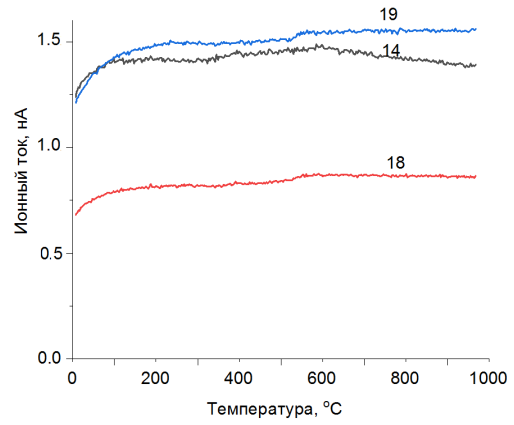
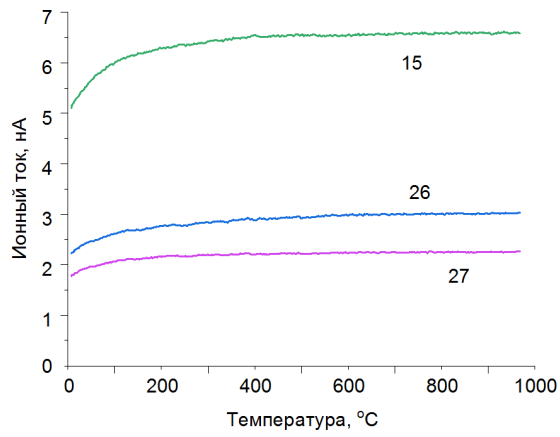


Рисунок 1.9 – Масс-спектры продуктов термической деструкции ПАНИ. Числами обозначены массовые числа продуктов

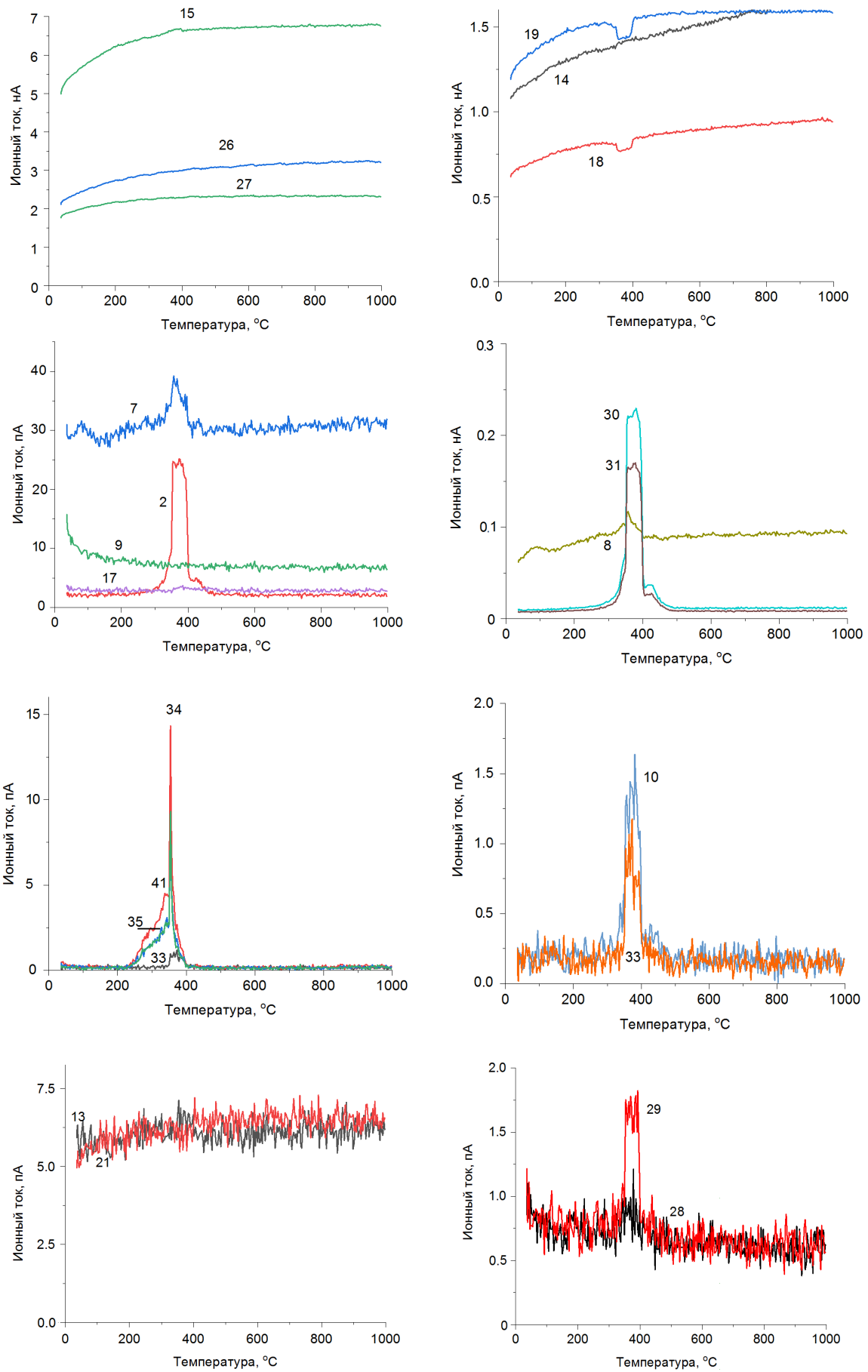


Рисунок 1.10 – Масс-спектры продуктов термической деструкции ПАНИ- Vi_2Te_3 (3.7 %). Числами обозначены массовые числа продуктов

