

На правах рукописи



Жмурова Анна Валерьевна

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: **Зверева Марина Владимировна**,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Овчинников Сергей Геннадьевич**,
доктор физико-математических наук,
профессор, Институт физики им. Л.В.
Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленное
подразделение ФГБНУ ФИЦ
«Красноярский научный центр СО РАН»,
заведующий лабораторией физики
магнитных явлений

Мясникова Александра Сергеевна
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт геохимии имени А. П.
Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук, старший
научный сотрудник лаборатории физики
монокристаллов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Байкальский институт
природопользования** Сибирского
отделения Российской академии наук (БИП
СО РАН)

Защита состоится «07» октября 2026 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» и на сайте <https://isu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
доцент

А.Э. Растёгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последнее время в связи с активной разработкой устройств носимой электроники и востребованностью в системах, обеспечивающих автономное [1] и экономное электроснабжение, большой интерес представляет поиск и разработка термоэлектриков [2, 3], в частности полимер-неорганических нанокomпозиционных термоэлектриков [4, 5]. Нанокomпозиты являются примером неупорядоченных систем, исследование их физических свойств – одно из важных направлений физики конденсированного состояния. Условия применения накладывают определенные требования к термоэлектрическим материалам: высокая добротность, определенная термостойкость, тепловое расширение, гибкость, биоразлагаемость и др. При этом изучение изменения электрической проводимости образца с ростом температуры, а также исследование его термической деструкции и определение термостойкости является первым шагом в изучении свойств потенциальных термоэлектриков [6]. Выявление особенностей термической деструкции (в частности, определение термостойкости, как способности материала в условиях нагрева сохранять свою структуру и, соответственно, свойства) особенно важно для определения области рабочих температур исследуемых термоэлектриков. Исследование кинетики пиролиза посредством определения кинетических параметров (эффективная энергия активации, кинетическая модель, предэкспоненциальный фактор) [7] и использования зависимости скорости процесса от времени и температуры позволяет не только обобщенно описать процессы в условиях нагрева, но и спрогнозировать специфику термической деструкции и продолжительность эксплуатации материала [8].

При разработке термоэлектриков необходимо осуществить подбор его компонентов на основе исследования их термической деструкции, электрической проводимости, коэффициента термоЭДС, теплопроводности. Так, среди полимеров, обладающих хорошей электрической проводимостью, особенно привлекательным является полианилин (ПАНИ). Применение на стадии синтеза ПАНИ различных примесей (допантов), главным образом, кислот, а также вторичное допирование нанофазой, в том числе многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), не только обеспечивает отличную электрическую проводимость, но и позволяет её варьировать. Искомый полимер также должен привнести такие важные качества, как гибкость, эластичность, биоразлагаемость. Обеспечение данных свойств возможно при использовании природных и синтетических полимеров-диэлектриков. Так, перспективными матрицами можно считать биополимер арабиногалактан (АГ) [9] и оригинальный синтетический полимер поли(1-винил-1,2,4-триазол) (ПВТ) [10]. Оба полимера известны ценными качествами: водорастворимостью, биосовместимостью, отличной способностью к стабилизации наночастиц. Кроме того, на основе ПВТ можно получать эластичные нанокomпозиты, а с

использованием АГ – биоразлагаемые, что делает их применение в качестве матриц современных полимер-неорганических термоэлектриков перспективным.

Введение наночастиц в полимер приводит к формированию системы полимер-неорганических интерфейсов, препятствующих распространению тепла (теплопроводности) и, следовательно, к большей эффективности преобразования энергии, по сравнению с матрицей. Известно, что параметры полимер-неорганического нанокомпозита (процентное содержание неорганической нанофазы и её характеристики – природа, средний размер и форма частиц) непосредственно влияют на его свойства [11, 12], в том числе способность преобразовывать энергию. Определение характера этого влияния является актуальным и важным как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения, поскольку вопрос о влиянии размера наночастиц на проявляемые наноматериалом свойства является основным для междисциплинарной науки, изучающей свойства нанообъектов в зависимости от их природы, структуры и размера. В настоящее время наибольшую термоэлектрическую добротность нанокомпозитов получают при использовании в качестве нанофазы традиционных неорганических термоэлектриков, в частности Bi_2Te_3 и Te , а также благородных металлов (Ag и Au). Вопреки преимуществам использования АГ и ПВТ, по сравнению с их аналогами, ранее нанокомпозиты АГ- Bi_2Te_3 и ПВТ- Te синтезированы и исследованы не были. Нанокомпозиты, включающие в себя такие перспективные компоненты термоэлектрика как ПАНИ, Bi_2Te_3 , МУНТ с использованием механохимического подхода до сих пор получены и исследованы не были, несмотря на его простоту, экономность и дружелюбность к окружающей среде.

Известно, что варьирование содержания неорганической нанофазы в композите и среднего размера наночастиц способно приводить к управляемым физическим свойствам материала. 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, полученные 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 полимер-неорганических нанокомпозитов (природы, процентного содержания, среднего размера неорганических наночастиц) 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 нанокompозитов-термоэлектриков.

Цель и задачи исследования. Цель работы – определение влияния параметров полимер-неорганических нанокompозитов (процентное содержание неорганической нанofазы 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 нанокompозитов с варьируемыми параметрами: природой (Ag, Au, Te, Bi_2Te_3) и процентным содержанием нанofазы (от 0.5 до 16.5 %), а также типом полимерной матрицы (ПАНИ, АГ, ПВТ);
2. Установление элементного и фазового состава нанокompозитов, а также определение наноморфологических характеристик (размер, форма) неорганической нанofазы композитов с использованием комплекса современных физико-химических методов;
3. Определение влияния параметров нанокompозитов 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 нанокompозитов.

Объекты исследования:

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

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены условия получения нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов, снижением их термостойкости, по сравнению с матрицей, а степень и характер изменения деструкции определяется природой и процентным содержанием нанofазы;
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 нанопазы 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 нанопазы. Обнаружено, что для трехкомпонентных нанокомпозитов на основе ПАНИ при содержании МУНТ (1.5 %) и неуглеродной нанопазы (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 нанокомпозита, что вызывает ускорение реакций внутримолекулярной дегидратации макромолекул матрицы на начальных стадиях нагрева композитов.
3. Изменение кинетических параметров термической деструкции двухкомпонентных нанокомпозитов арабиногалактана и наночастиц Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3 определяется характеристиками нанокомпозитов, а именно природой, объемной долей неорганической нанопазы и размером наночастиц.
4. Рост процентного содержания неорганической нанопазы 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 нанопазным 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 нанofазным 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 нанобиокомпозиты 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 нанofазы $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ 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.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует пунктам 1 и 2 паспорта научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки):

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы его цель и задачи, охарактеризованы научная новизна и защищаемые положения.

Первая глава представляет собой обзор научной литературы, анализирующий современное состояние исследований, посвященных выявлению влияния параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию, термостойкость, кинетические параметры и электрическую проводимость на постоянном токе.

Во *второй главе* приводится описание реактивов, использованных для получения объектов исследования, описываются методики синтеза объектов исследования, а также

методы установления состава и морфологии композитов, исследования их термической деструкции и удельной электропроводности. Параметры композитов определены с использованием элементного анализа, рентгенофазового анализа (РФА), оптической спектроскопии (ОС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Средний размер наночастиц оценивали по данным ПЭМ и по области когерентного рассеяния (ОКР) нанокристаллитов, зарегистрированной РФА. Расчетные значения среднего размера наночастиц получали по уравнению Брюса. Размерное распределение наночастиц получали по методу Песика. Для получения информации о термической деструкции образцов проводили синхронный термический анализ (СТА) с использованием анализатора NETZSCH STA449F1 Jupiter. Эффективную энергию активации термической деструкции определяли, используя интегральные изоконверсионные методы Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ), Киссинджера-Акахиры-Сунозы (КАС), Старинка (СТК). Эффективную кинетическую модель определяли по методу Криадо. Эффективный предэкспоненциальный фактор рассчитывали по уравнению, соответствующему методу ОФУ. Для измерения электрической проводимости на постоянном токе применяли двухконтактный метод (тераомметр Е6-13А).

В *третьей главе* представлены результаты экспериментов по установлению состава и наноморфологических параметров синтезированных полимер-неорганических нанокомпозитов. Синтез нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 с различным содержанием неорганической нанопазы осуществлялся за счет ион-обменного взаимодействия нитрата висмута с теллурид-анионами, предварительно сгенерированными из порошкового Те в основно-восстановительной системе " $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ " [13]. Варьирование содержания неорганической нанопазы осуществляли изменением соотношения полимер/прекурсор при синтезе композитов. Установлено, что процентное содержание Bi_2Te_3 в нанокомпозите непосредственно влияет на средний размер и форму наночастиц. Так, при содержании Bi_2Te_3 3.6 % получены наночастицы сферической формы со средним размером 33.6 нм, тогда как введение 10.1 % Bi_2Te_3 в состав композита сопровождается формированием эллипсоидно-стержневых частиц (соотношение длина:ширина составляет 2:1) со средней длиной равной 71.0 нм при средней ширине 31.5 нм (рис. 1).

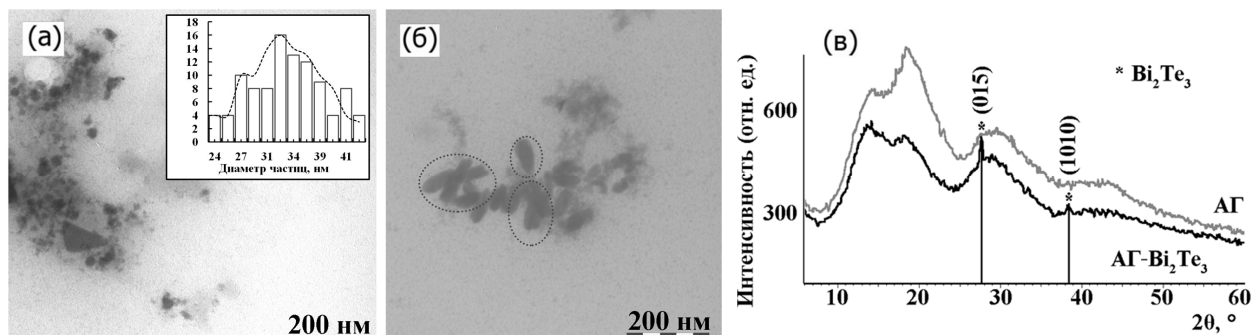


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения (вставка – гистограмма распределения наночастиц по размерам) АГ-композитов АГ- Bi_2Te_3 с содержанием нанопазы а) 3.6 %, б) 10.1 %, в) дифрактограммы АГ и нанокомпозита АГ- Bi_2Te_3 с содержанием нанопазы 10.1 %

Дифрактограмма нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 с процентным содержанием 10.1 % показывает наличие как гало аморфной фазы АГ, так и наличие уширенных рефлексов, соответствующих кристаллической фазе Bi_2Te_3 с решеткой гексагональной сингонии (# 15-0863).

Нанокompозиты благородных металлов на основе АГ формируются в результате взаимодействия в водной среде ионов прекурсоров металлов – Ag^+ и Au^{3+} и полисахаридной матрицы АГ [9]. Ионы металлов восстанавливаются до нуль-валентного состояния, происходит создание наноразмерных частиц с формой, приближенной к сферической. Варьирование содержания неорганической нанofазы осуществляли изменением соотношения полимер/прекурсор при синтезе композитов. Процентное содержание металла определяет средний размер наночастиц. Так, для нанокompозитов АГ- Ag^0 с ростом содержания от 0.5 до 16.5 % средний размер наночастиц увеличивается от 3.0 до 17.0 нм (рис. 2).

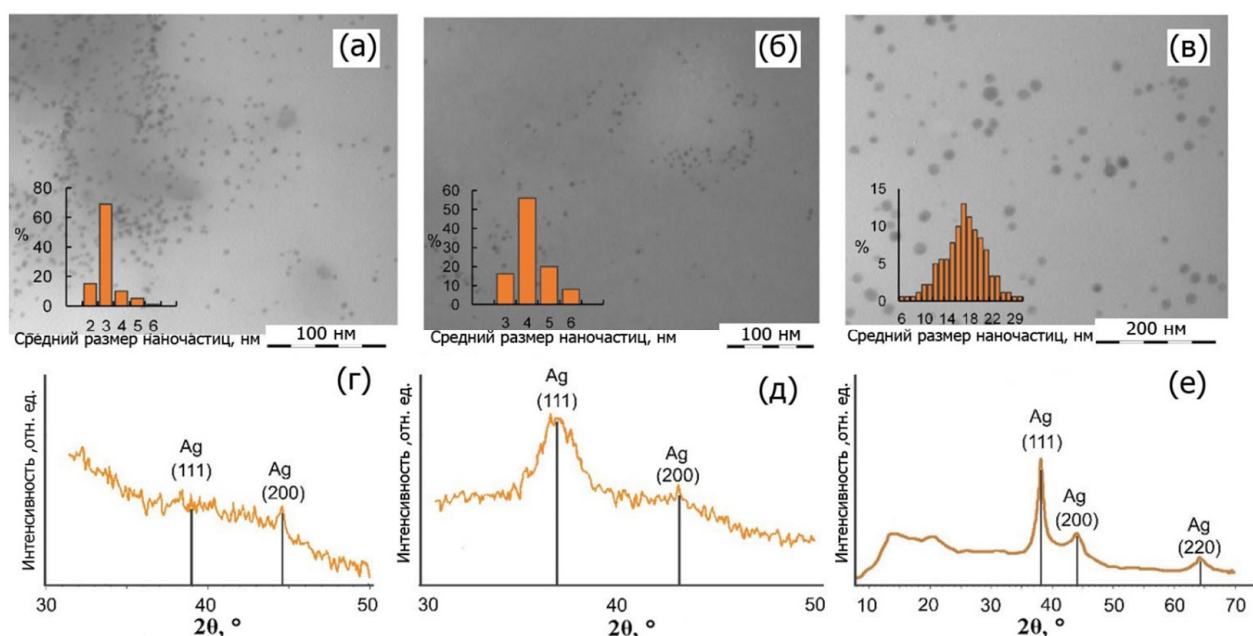


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения (вставки – гистограммы распределения наночастиц по размерам) и дифрактограммы АГ- Ag^0 с содержанием металла а), г) 0.5 %; б), д) 3.5 %; в), е) 16.5 %

Дифрактограммы нанокompозитов АГ- Ag^0 характеризуются наличием гало аморфной фазы матрицы-полисахарида АГ и уширенных рефлексов в области, соответствующей плоскостям (111), (222), (220) кубической гранецентрированной кристаллической решетки нуль-валентного серебра (# 04-0783). В соответствии с формулой Шеррера, средняя ОКР нанокристаллитов Ag^0 составила 3.5, 4.7, 18.2 нм для нанокompозитов АГ- Ag^0 с содержанием металла 0.5, 3.5 и 16.5 % соответственно.

В случае нанокompозитов АГ- Au^0 увеличение процентного содержания металла с 2.0 до 10.0 % приводит к росту среднего размера наночастиц с 9.7 до 13.0 нм. При этом наблюдается тенденция наночастиц к димеризации (рис. 3). Согласно данным РФА, для нанокompозитов АГ- Au^0 свойственно наличие гало аморфной фазы АГ и уширенных рефлексов в области, соответствующей плоскостям (111), (200), (220) кубической

гранецентрированной кристаллической решетки нуль-валентного золота (# 04-0784). В соответствии с формулой Шеррера, средняя ОКР нанокристаллитов в композите АГ- Au^0 с содержанием золота 2.0 и 10.0 % составила 4.9 и 9.7 нм соответственно.

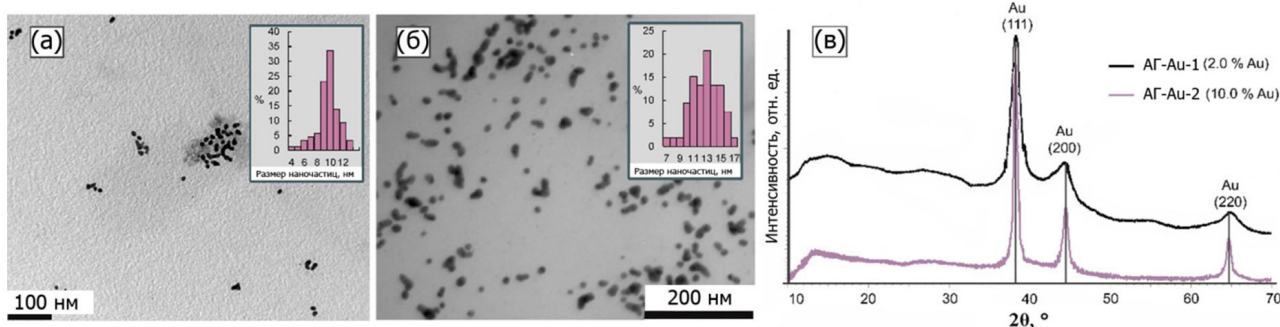


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения (вставки – гистограммы распределения наночастиц по размерам) нанокompозитов АГ- Au^0 с содержанием металла а) 2.0 %, б) 10.0 %; в) дифрактограммы нанокompозитов АГ- Au^0

Показано, что нанокompозиты ПВТ- Te^0 формируются в результате окисления анионов Te^{2-} до нуль-валентного состояния в водном растворе ПВТ. Теллурид-анионы предварительно получали восстановлением порошкового Te гидразингидратом в щелочной среде. Варьирование содержания неорганической нанofазы осуществляли изменением соотношения полимер/прекурсор при синтезе композитов. На основе данных спектроскопии оптического поглощения установлено, что с ростом процентного содержания Te с 1.4 до 2.8 и 4.3 % в нанокompозитах ПВТ- Te^0 размер нанofазного Te увеличивается с 4.2 до 5.0 и 5.1 нм соответственно. При этом рассчитанный по формуле Брюса размер наночастиц Te (5.0 нм) совпадает по порядку величины с размером, зафиксированным ПЭМ для нанокompозита ПВТ- Te^0 с процентным содержанием 2.8 % (8.5 нм) (рис. 4а). Дифрактограмма нанокompозита ПВТ- Te^0 (4.3 %) показывает наличие гало аморфной фазы ПВТ и рефлексов, соответствующих плоскостям (101) и (110) гексагональной кристаллической решетки Te .

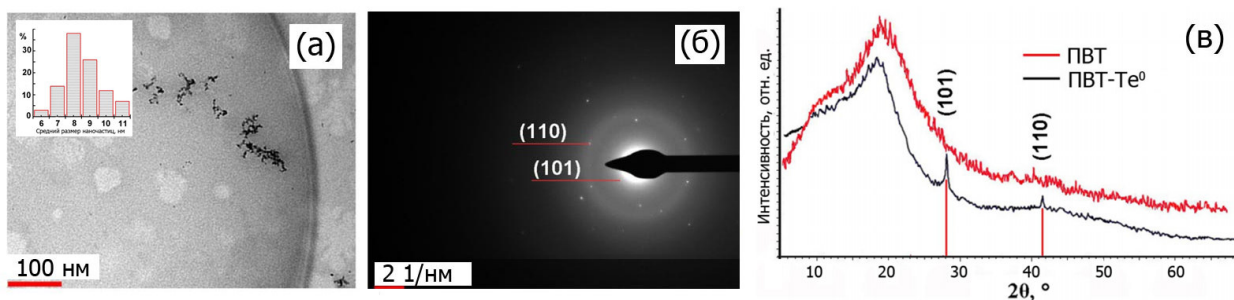


Рисунок 4 – а) ПЭМ-изображение нанокompозита ПВТ- Te^0 (2.8 %), вставка – гистограмма распределения по размерам частиц в нанокompозите ПВТ- Te^0 , б) электронографическое изображение нанокompозита ПВТ- Te^0 (2.8 %), в) дифрактограммы ПВТ и нанокompозита ПВТ- Te^0 (4.3 %)

Нанокompозиты на основе ПАНИ получали с использованием механохимического подхода. Для получения нанокompозитов ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 навеску определенного процентного содержания предварительно синтезированных и стабилизированных полиэтиленгликолем-400 наночастиц Te или Bi_2Te_3 добавляли вместе

с навеской ПАНИ в шаровую мельницу МЛ-1 (НПЭФ «Экон», Россия) и обрабатывали в течение 60 мин. Варьирование содержания неорганической нанопазы осуществляли изменением соотношения полимер/прекурсор. Наноконпозиты ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ получали в течение 60 мин механоактивацией образца ПАНИ-Te⁰ или ПАНИ-Bi₂Te₃ в присутствии навески МУНТ с процентным содержанием 1.5 % (внутренний диаметр составляет 3-5 нм, внешний диаметр – 8-15 нм, длина – 3-12 мкм). Морфологию наноконпозитов оценивали с использованием РФА и СТМ. Дифрактограммы наноконпозитов ПАНИ-Te⁰ и ПАНИ-Bi₂Te₃ показали наличие ряда рефлексов в областях, соответствующих плоскостям гексагональной и ромбоэдрической кристаллической решетки Те и Bi₂Te₃ соответственно (рис. 5). С использованием формулы Шеррера рассчитаны средние значения ОКР нанокристаллитов Те в наноконпозите ПАНИ-Te⁰ (4.4 %) и Bi₂Te₃ в ПАНИ-Bi₂Te₃ (2.9 %), составившие 32.0 и 17.0 нм соответственно.

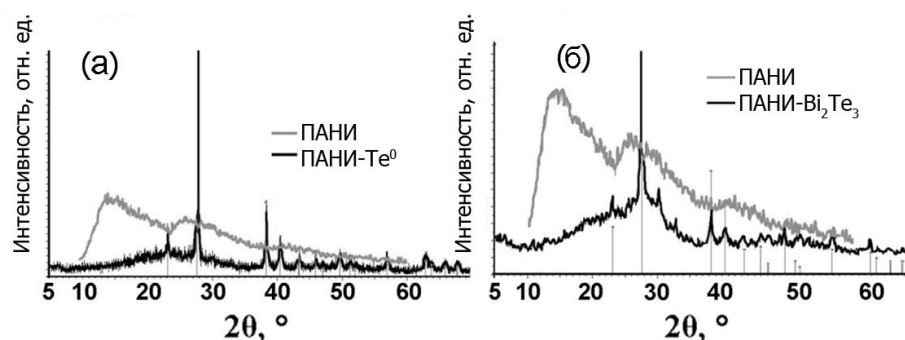


Рисунок 5 – Рентгенограммы наноконпозитов а) ПАНИ-Те (4.4 %), б) ПАНИ-Bi₂Te₃ (2.9 %)

На основе данных СТМ установлено, что наноконпозит ПАНИ-Bi₂Te₃ (7.3 %) формируется в виде распределенных в матрице ПАНИ сферических наночастиц, тогда как ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (7.3 %) обладает более сложной морфологией (рис. 6). Показано, что образец ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ представляет собой интеркалированный наноконпозит: полимер присутствует вокруг каждой из представленных в конпозите нанопаз, и при этом наблюдаются разнонаправленные группы квазирегулярных возвышенностей, представляющих собой взаимосвязанные посредством ПАНИ системы ПАНИ-МУНТ с находящимися поблизости частицами Bi₂Te₃.

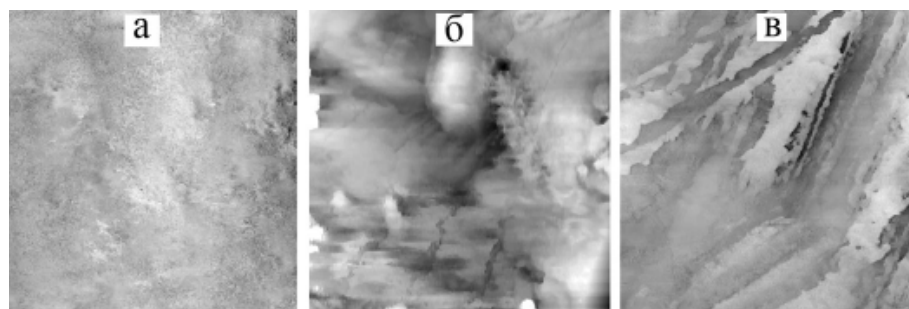


Рисунок 6 – СТМ-кадры размером 1.117 мкм х 1.117 мкм поверхности образцов: а) ПАНИ, разброс высот 31.7 нм, б) ПАНИ-Bi₂Te₃ (7.3 %), разброс высот 58.2 нм, в) ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (7.3 %), разброс высот 44.8 нм

В разделе 3.3 приводятся результаты исследования термической деструкции и её кинетического анализа АГ и его нанокмпозитов с наночастицами Bi_2Te_3 , Ag, Au, проведенного на основе данных СТА (скорости нагрева 10, 20, 40 °С·мин⁻¹). Показано, что для АГ при нагреве характерно наличие двух стадий потери массы (рис. 7).

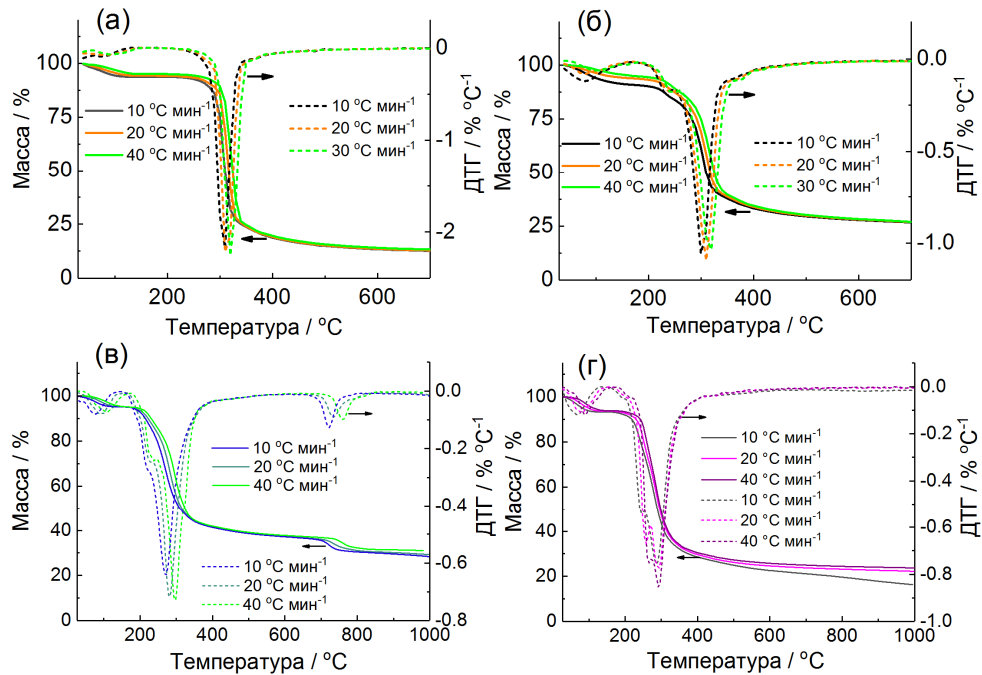


Рисунок 7 – Кривые ТГ образцов а) АГ, б) АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %), в) АГ-Ag (16.5 %), г) АГ-Au (2 %)

Стадия при 40-141 °С связана с десорбцией молекул воды. Термическая деструкция полисахарида (при 240-390 °С) сопровождается наличием на кривых ДСК эндо- и экзотермического эффектов при 305 °С и при 370 °С соответственно. Согласно масс-спектрам, термическая деструкция АГ сопровождается испусканием H_2O , CH_4 , CO_2 , кислородсодержащих органических соединений с $m/z = 12-109$, в большей степени с $m/z = 18$ ($-\text{H}_2\text{O}$), 43 ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 44 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 17 ($-\text{OH}$), 28 ($-\text{CO}$), образовавшихся из фрагментов макромолекул АГ.

На основе данных СТА установлено, что введение в АГ нанопазы (Bi_2Te_3 , Ag, Au) обуславливает многостадийное термическое разложение композитов. Деструкционные процессы, зафиксированные для матрицы, перераспределяются в две стадии (стадия II и стадия III потери массы образца), при этом на стадии потери массы III сохраняется преимущественное испускание продуктов 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 ($-\text{OH}$), 28 ($-\text{CO}$). Согласно кривым ТГ, стадия II потери массы образца, располагается между стадией, связанной с десорбцией молекул воды, и стадией наибольшей потери массы образца (рис. 7). Данная стадия отсутствует на кривой ТГ АГ. Согласно масс-спектрам, стадия II потери массы нанокмпозита обеспечивается начальными процессами термической деструкции полисахарида (испускание продуктов с массовыми числами 18 ($-\text{H}_2\text{O}$), 43 ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 17 ($-\text{OH}$), 44 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)), в частности протеканием реакций дегидратации макромолекул АГ [14]. Благодаря наличию стадии II наблюдается

меньшая, по сравнению с данными для матрицы, термостойкость T_{0II} нанокомпозитов (табл. 1).

Таблица 1 – Термическая деструкция и параметры термостойкости АГ, ПАНИ и нанокомпозитов на их основе при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Образец	Среда	$T_{0II}/^{\circ}\text{C}$	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{30}/^{\circ}\text{C}$
АГ	Аргон	240.0	310.0	274.9	302.3
АГ-Bi ₂ Te ₃ (3.6 %)		204.0	301.0	202.9	291.6
АГ-Bi ₂ Te ₃ (10.1 %)		206.0	310.0	250.7	298.4
АГ-Ag (0.5 %)		195.0	299.5	244.3	286.4
АГ-Ag (3.5 %)		148.0	296.0	236.5	278.0
АГ-Ag (16.5 %)		145.0	270.0	214.7	266.2
АГ-Au (2.0 %)		152.0	281.0	218.5	261.1
АГ-Au (10.0 %)		147.0	245.0	196.2	244.0
ПАНИ	Воздух	166.0	470.0	228.2	370.0
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (7.3 %)		166.0	379.0	272.3	360.1
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (7.3 %)		166.0	368.7	292.9	366.0

Примечание: T_{0II} – температура начала стадии II потери массы. T_{mp} – температура, соответствующая наибольшей потере массы. T_{10} – температура 10 % потери массы образца. T_{30} – температура 30 % потери массы образца. Точность измерения прибором температуры: $\pm 1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Наличие наночастиц в полимере приводит к организации границ раздела полимер-наночастица (формируется интерфаза). Носители тепла частично рассеиваются, вблизи интерфейсов образуются области повышенной теплопроводности [15], в которых перемещаются носители тепла как рассеянные от интерфейсов полимер-наночастица, так и приведенные в движение действием внешнего теплового поля. Полимер в таких областях переносит больше тепла и быстрее разлагается, по сравнению матрицей.

Показано, что термостойкость нанокомпозитов зависит от содержания нанофазы, её природы, среднего размера наночастиц. Так, с ростом содержания нанофазы в нанокомпозитах благородных металлов и АГ параметр T_{0II} сокращается, а образцы являются термически стабильными в диапазоне температур от 27 до 145-195 $^{\circ}\text{C}$ (АГ-Ag⁰) и от 27 до 147-152 $^{\circ}\text{C}$ (АГ-Au⁰). Обратная зависимость выявлена для композитов АГ-Bi₂Te₃: с увеличением содержания нанофазы и среднего размера наночастиц параметр T_{0II} увеличивается, а термическая стабильность образцов наблюдается в диапазоне температур от 27 до 204-206 $^{\circ}\text{C}$ (АГ-Bi₂Te₃).

Установлено, что стадия II потери массы нанокомпозитов АГ-Bi₂Te₃ (3.6 %), АГ-Bi₂Te₃ (10.1 %) наблюдается при 180-260 $^{\circ}\text{C}$. Для нанокомпозитов АГ-Ag⁰ (0.5 %) данная стадия наблюдается при 195-270 $^{\circ}\text{C}$, а с ростом процентного содержания Ag – при 148-259 $^{\circ}\text{C}$ (АГ-Ag⁰, 3.5 %) и при 145-227 $^{\circ}\text{C}$ (АГ-Ag⁰, 16.5 %). Стадия II термической деструкции нанокомпозита АГ-Au⁰ (2.0 %), представленная на кривых ТГ в виде двух перекрывающихся этапов деструкции (рис. 7), обнаруживается при 156-250 $^{\circ}\text{C}$, а с ростом процентного содержания Au сдвигается в сторону меньших температур (146-225 $^{\circ}\text{C}$).

Показано, что наличие и рост процентного содержания благородного металла (и среднего размера наночастиц) обеспечивает снижение термостойкости нанокомпозитов по параметру T_{mp} (табл. 1), что, по-видимому, вызвано каталитическим действием нанофазных металлов и более интенсивной деградацией матрицы в локальных областях

повышенной теплопроводности вблизи интерфазы, вызванной ростом теплопроводности наночастиц [16, 17].

Установлено, что термостойкость по параметру $T_{\text{мр}}$ нанокомпозита АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %) имеет более низкое значение (301 °С), по сравнению с данными матрицы (311 °С). Вероятно, это объясняется разлагающим матрицу действием областей повышенной теплопроводности, формируемым вблизи границы раздела полимера и нанопазы. В случае большего содержания Bi_2Te_3 (10.1 %), термостойкость по параметру $T_{\text{мр}}$ нанокомпозита увеличивается. Это вызвано преобладанием затрудненного пути отхода летучих продуктов, испускаемых в ходе термостимулированных реакций, или частичным ограничением движения полимерных цепей [18] вследствие уширенной формы наночастиц Bi_2Te_3 над действием областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов полимер-наночастица.

Также природа наночастиц и специфика их взаимодействия с матрицей при нагреве приводят к ряду особенностей, зафиксированных на кривых ТГ. Так, для АГ-Аг (16.5 %) наблюдается стадия деструкции при 723 °С, связанная с разложением органических продуктов деструкции полимерной матрицы с испусканием летучих продуктов с массовыми числами 28 (-CO), 27 (-C₂H₃), 43 (-CH₃CO), 44 (-C₂H₄O), 12 (-C); для нанокомпозитов АГ- Au^0 на стадии II потери массы наблюдается двухэтапный характер деструкции.

Результаты кинетического анализа, проведенного для АГ и нанокомпозитов на его основе, показывают, что параметры нанокомпозитов (процентное содержание, природа и средний размер наночастиц) оказывают значительное влияние на кинетику их пиролиза, что проявляется в значениях кинетических параметров. С ростом процентного содержания и среднего размера наночастиц всех типов средняя эффективная энергия активации деструкции на стадии I понижается, при этом предэкспоненциальный фактор также имеет тенденцию к снижению (табл. 2 и 3).

Таблица 2 – Средняя эффективная энергия активации и коэффициент детерминации, определенные по методу ОФУ для стадий термической деструкции АГ и нанокомпозитов на его основе

Образец	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	E_a , кДж· моль ⁻¹	R^2
АГ	76.5	0.9884	-	-	-	-	364.2	0.9912	-	-
АГ- Bi_2Te_3 (3.6 %)	74.0	0.9063	-	-	506.8	0.9208	389.3	0.9875	-	-
АГ- Bi_2Te_3 (10.1 %)	48.5	0.9635	-	-	563.4	0.9012	528.5	0.9516	-	-
АГ-Аг (0.5 %)	58.9	0.9829	-	-	235.6	0.9913	344.1	0.9957	-	-
АГ-Аг (3.5 %)	56.9	0.9980	-	-	186.5	0.9939	335.0	0.9978	-	-
АГ-Аг (16.5 %)	44.0	0.9970	-	-	134.5	0.9707	175.3	0.9911	246.7	0.9864
АГ- Au (2.0 %)	57.6	0.9978	116.3	0.9981	133.3	0.9986	328.0	0.9978	-	-
АГ- Au (10.0 %)	48.9	0.9990	110.6	0.9960	120.3	0.9965	200.1	0.9964	-	-

Примечание: Относительная погрешность не превышает 8 %.

Относительно небольшие значения среднего предэкспоненциального фактора на стадии I подтверждают, что наблюдаются процессы, не связанные с нарушением

разветвленной структуры молекул. Процессы на данной стадии описываются F-моделями. Для АГ и нанокмполитов АГ-Аg⁰, АГ-Аu⁰ характерны F1- и F2-модели, тогда как для нанокмполитов АГ-Bi₂Te₃ – преимущественно F3-модель и при высоких степенях конверсии - F2-модель, изменяющаяся с увеличением содержания нанопазы на F1-модель (табл. 4).

Таблица 3 – Среднее значение эффективного предэкспоненциального фактора, полученного при скорости нагрева 10 °С мин⁻¹ для стадий термической деструкции АГ и нанокмполитов на его основе

Образец	Стадия I	Стадия II		Стадия III	Стадия IV
	A, с ⁻¹	A, с ⁻¹	A, с ⁻¹	A, с ⁻¹	A, с ⁻¹
АГ	1.03·10 ²⁹	-	-	5.48·10 ¹⁷⁰	-
АГ-Bi ₂ Te ₃ (3.6 %)	2.23·10 ¹³	-	9.68·10 ⁷²	8.74·10 ⁹³	-
АГ-Bi ₂ Te ₃ (10.1 %)	1.06·10 ⁶	-	5.86·10 ⁷⁹	6.76·10 ¹⁰⁰	-
АГ-Аg (0.5 %)	1.99·10 ⁸	-	0.43·10 ²⁴	8.32·10 ³⁸	-
АГ-Аg (3.5 %)	2.66·10 ¹⁰	-	1.58·10 ²⁰	0.87·10 ³³	-
АГ-Аg (16.5 %)	0.68·10 ⁵	-	4.90·10 ¹²	7.50·10 ³⁰	0.94·10 ¹²
АГ-Аu (2.0 %)	1.53·10 ⁸	1.20·10 ¹¹	1.54·10 ¹²	2.35·10 ⁶⁷	-
АГ-Аu (10.0 %)	1.94·10 ⁶	3.39·10 ¹¹	8.87·10 ¹⁰	7.44·10 ³¹	-

Примечание: Относительная погрешность не превышает 12 %.

Таблица 4 – Преобладающая кинетическая модель деструкции АГ и нанокмполитов на его основе с увеличением степени конверсии (стрелками показан рост степени конверсии α). Кинетическую модель определяли при каждой степени конверсии по методу Криадо

Образец	Стадия I	Стадия II		Стадия III	Стадия IV
АГ	F(F1+F2)	-	-	D2+D4→F2+F3→R4	-
АГ-Bi ₂ Te ₃ (3.6 %)	F(F3→F2)	-	R2→ (F1+F2) →R2	F1+F2→R4	-
АГ-Bi ₂ Te ₃ (10.1 %)	F(F3→F1)	-	F1→R2→D2	F1+F2→D1→R4	-
АГ-Аg (0.5 %)	F(F2)	-	D4→D2→R2	F3→R4	-
АГ-Аg (3.5 %)	F(F1+F2)	-	D4→R2→D4	F2→R4	-
АГ-Аg (16.5 %)	F(F1+F2)	-	D2	F2→R4	D4→R4→F
АГ-Аu (2.0 %)	F(F1+F2)	F2→D2	F1→R2	F3→R4	-
АГ-Аu (10.0 %)	F(F1+F2)	F1→D2	F1→D2	F3→R4	-

Особенности деструкции, связанные с параметрами нанокмполитов, наиболее ярко проявляются на стадии потери массы II. Так, с ростом содержания нанопазы и среднего размера наночастиц, «ускоряющих» деструкцию композита (Аg и Аu), на стадии II потери массы композитов наблюдается снижение средней энергии активации дегградации и среднего предэкспоненциального фактора, тогда как для АГ-Bi₂Te₃ – увеличение этих кинетических параметров, что также вызвано изменением формы наночастиц от сферических до эллипсоидных. Деструкция нанокмполитов АГ-Аg⁰ на стадии потери массы II описывается преимущественно моделями D4, D2, R2. Рост содержания нанопазы до 16.5 % сопровождается преобладанием D2 модели. Деструкционные процессы на стадии IIа потери массы нанокмполитов АГ-Аu⁰ описываются при меньших степенях конверсии F-моделью, при больших степенях – D2-моделью. При этом с ростом содержания и среднего размера наночастиц Аu при меньших степенях конверсии наблюдается переход от F2 модели к F1. Для стадии IIб характерны процессы, описываемые F1 моделью при малых степенях конверсии. При этом с ростом содержания и среднего размера наночастиц Аu при больших степенях конверсии

наблюдается переход от R2 к D2 модели. Деструкционные процессы на стадии II нанокompозитов АГ- Bi_2Te_3 описываются преимущественно F и R2 моделями. С ростом среднего размера наночастиц и их процентного содержания наблюдается появление также D2-модели. Преобладание диффузионной модели и модели случайной нуклеации при наличии F-модели связано с начальными процессами деструкции полимера, в том числе реакциями внутримолекулярной дегидратации АГ. Значительной деградации на стадии потери массы композит ещё не претерпевает, об этом информируют относительно небольшие значения предэкспоненциального фактора и данные масс-спектров.

Показано, что основные деградационные процессы композитов наблюдаются на стадии потери массы III. С ростом среднего размера наночастиц и их содержания в нанокompозитах АГ- Ag^0 и АГ- Au^0 средняя энергия активации деструкции и средний предэкспоненциальный фактор на стадии III потери массы понижается, тогда как для АГ- Bi_2Te_3 – повышается (табл. 2 и 3). Для нанокompозитов АГ- Ag^0 и АГ- Au^0 на стадии III наиболее подходящими кинетическими моделями являются F3-модель и при больших степенях конверсии – R4 модель. Установлено, что с ростом содержания Ag при малых степенях конверсии наблюдается переход от F3 к F2 (табл. 4). На стадии III деструкции нанокompозита АГ- Bi_2Te_3 при степени конверсии 0-0.5 наблюдаются описываемые F-моделью процессы, при степени конверсии 0.5-1 – R4-моделью случайной нуклеации, а с ростом содержания Bi_2Te_3 также D1 и R4 моделью. Это означает, что протекают реакции дегидратации и другие процессы деструкции матрицы в результате действия случайно распределенных реакционных центров, инициированного как внешним тепловым воздействием, так и действием на носители тепла системы неупорядоченным образом распределенных в полимере неорганических наночастиц. Для стадии III деструкции нанокompозитов характерно большое значение предэкспоненциального фактора, т.е. наблюдаются многочисленные столкновения низкомолекулярных соединений, образовавшихся в ходе разложения полисахаридной матрицы, сопровождаемого высокими значениями энергии активации деструкции.

В разделе 3.4 приводятся результаты исследования термической деструкции полианилина (ПАНИ) и нанокompозитов на его основе (ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ) на воздухе при скорости нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ (табл. 1, рис. 8).

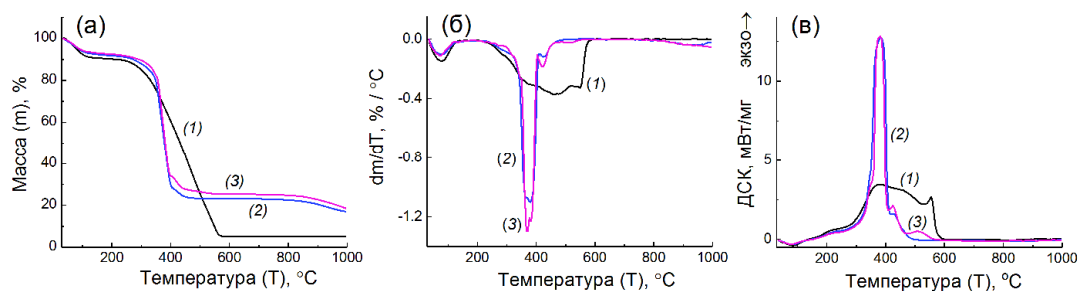


Рисунок 8 – а) кривые ТГ, б) кривые ДТГ, в) кривые ДСК образцов (1) ПАНИ, (2) ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) и (3) ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)

Показано, что термическая деструкция нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) вследствие наличия наночастиц претерпевает значительное изменение, по сравнению с данными для ПАНИ: деградационные процессы в области 230-487 °C проявляются наличием на кривой ДТГ (рис. 8б) плеча при 289 °C, двух сильно перекрывающихся процессов при 364 и 379 °C, а также процесса при 426 °C, тогда как деструкция ПАНИ протекает в области 219-577 °C и проявляется наличием перекрывающихся процессов при 287, 371, 470, 547 °C. Отметим, что термическим процессам данной стадии деструкции нанокompозита соответствуют на кривой ДСК: плечо при 345 °C, два экзотермических эффекта при 368 и 385 °C, а также экзотермический эффект при 428 °C (рис. 8в). Основные процессы термического разложения ПАНИ зафиксированы на кривой ДСК в виде экзотермических максимумов при 377, 460 °C и эндотермического минимума при 530 °C. При этом существенным является тот факт, что температура, соответствующая наибольшей потери массы образца, сокращается с 470 °C для ПАНИ до 379 °C для нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), т.е. по параметру $T_{\text{тр}}$ термостойкость при введении в полимер наночастиц значительно сокращается (табл. 1). Скорость термостимулированного разложения на данном этапе также заметно изменяется: с 0.4 (для ПАНИ) до 1.1 %·°C⁻¹ (для ПАНИ- Bi_2Te_3 , 7.3 %) (рис. 8б). Введение наночастиц Bi_2Te_3 в ПАНИ также приводит к увеличению остаточной массы с 5.0 до 17.1 % (рис. 5а) и к возникновению стадии термической деструкции в области высоких температур (779.3 - более 977.0 °C) с минимумом на кривой ДТГ при 937.4 °C и фиксацией слабого экзотермического эффекта на кривой ДСК при 937.0 °C. Деградация нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %) наблюдается, главным образом, в области 240-572 °C термическими процессами на кривой ТГ при 347.0, 369.2, 382.1, 422.0, 509.8 °C. Данные процессы представлены также на кривой ДСК в виде экзотермического плеча при 347 °C, перекрывающихся экзотермических эффектов при 372.2 и 381.3 °C, экзотермических эффектов при 424.5 и 509.0 °C. Установлено, что наибольшее влияние на термическую деструкцию ПАНИ оказывает введение наночастиц Bi_2Te_3 , по сравнению с МУНТ (рис. 8а) [18]. При этом показано, что добавление МУНТ в нанокompозит ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %) в количестве 1.5 % приводит к более стремительной деструкции нанокompозита в области 369 °C, по сравнению с данными для ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), появлению деструкционного процесса при 509.8 °C на кривой ДТГ, увеличению температуры, соответствующей минимуму на кривой ДТГ деструкции в высокотемпературной области и увеличению остаточной массы с 17.1 до 18.6 %. Следует также отметить, что в силу наличия слабо выраженной стадии деструкции в области 166-230 °C, связанной, вероятно, с процессами дедопирования полимера, термостойкость по параметру $T_{0.1}$ всех трех образцов значительных изменений не претерпевает ($T_{0.1} = 166$ °C).

В разделе 3.5 представлены результаты исследования температурной зависимости электрической проводимости в диапазоне температур 20-80 °C полианилина (ПАНИ) и

нанокмпозитов на его основе: ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 (рис. 9а), ПАНИ- Te^0 -МУНТ (рис. 10а), ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (рис. 10б), а также ПВТ и нанокмпозитов ПВТ- Te^0 (рис. 9б).

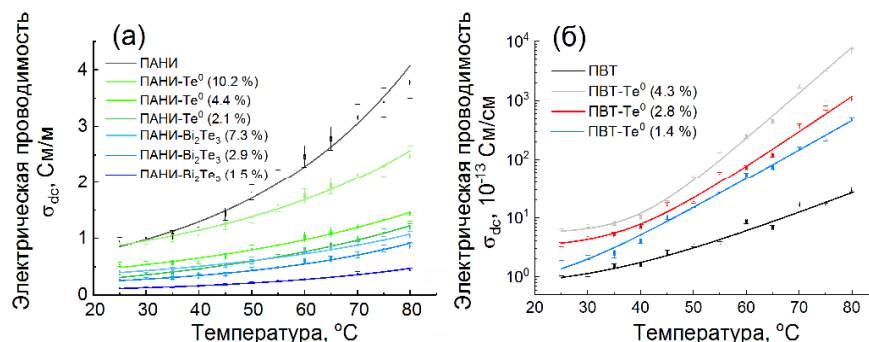


Рисунок 9 – Температурная зависимость удельной электрической проводимости а) ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 , б) ПВТ и композитов ПВТ- Te^0

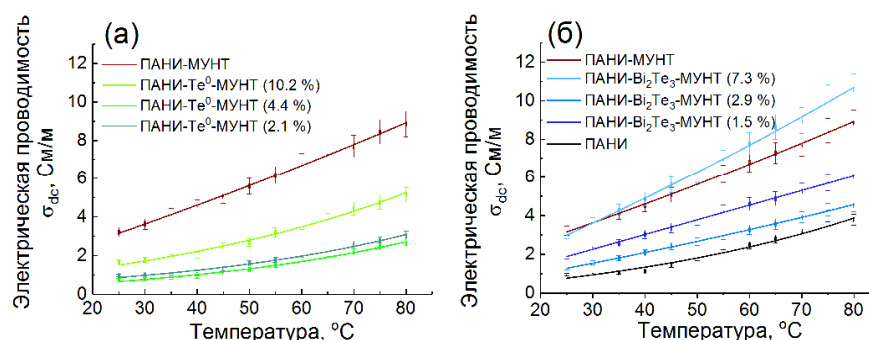


Рисунок 10 – Температурная зависимость удельной электрической проводимости а) ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ-МУНТ, б) ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, ПАНИ-МУНТ, ПАНИ

В соответствии с формой температурной зависимости электрической проводимости и значениями данной величины, образцы ПАНИ и нанокмпозитов ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ являются полупроводниками. Как видно из рисунка 9а, нанокмпозиты ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 обладают электрической проводимостью меньшей, чем ПАНИ, что связано с организацией при введении наночастиц интерфазы полимер-наночастица, частично рассеивающей носители заряда. С увеличением содержания неорганической нанопазы в составе нанокмпозита и с ростом температуры увеличивается электрическая проводимость образцов ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Bi_2Te_3 (рис. 9а), причем композиты ПАНИ- Te^0 обладают большими значениями проводимости, чем ПАНИ- Bi_2Te_3 . Увеличение проводимости композитов с ростом среднего размера наночастиц связано с уменьшением интерфазы и рассеяния носителей заряда на границе сред полимер-наночастица. Преобладание повышенных значений проводимости композитов ПАНИ- Te^0 , по сравнению с данными для ПАНИ- Bi_2Te_3 , вызвано формированием в композите ПАНИ- Bi_2Te_3 переходов р-п-р ПАНИ- Bi_2Te_3 -ПАНИ, обеспечивающих захват носителей заряда, тогда как в композите ПАНИ- Te^0 организуются переходы р-р-р ПАНИ- Te^0 -ПАНИ, препятствующие транспорту носителей заряда (рис. 11а, 11б). Нанокмпозиты на основе ПАНИ-МУНТ имеют большую электрическую проводимость, чем нанокмпозиты с матрицей ПАНИ, из-за улучшенной подвижности носителей заряда вследствие π - π взаимодействия между ПАНИ и МУНТ либо за счет действия энергофильтрационного эффекта. Большее значение проводимости нанокмпозитов ПАНИ- Te^0 -МУНТ, по сравнению с ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, вызвано

большим снижением мобильности носителей заряда в образцах первого типа. В ПАНИ- Te^0 -МУНТ формируются переходы р-р-р ПАНИ- Te -ПАНИ с некоторым снижением мобильности носителей заряда и ПАНИ-МУНТ-ПАНИ с увеличением подвижности носителей заряда. Кроме того, возможно формирование переходов ПАНИ- Te -МУНТ, также снижающих мобильность носителей заряда. В композите ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ возможны две группы практически равновероятных переходов: р-р-р переход ПАНИ-МУНТ-ПАНИ и р-n-р переход ПАНИ- Bi_2Te_3 -ПАНИ (ловушки), и проводимость обеспечивается преимущественно транспортом носителей заряда через р-р переход ПАНИ-МУНТ. В целом, интерфейсы в нанокompозитах ПАНИ- Te^0 -МУНТ в сравнении с композитами ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, по-видимому, более эффективно рассеивают носители заряда, поэтому их мобильность и электропроводность композитов имеют более низкие значения.

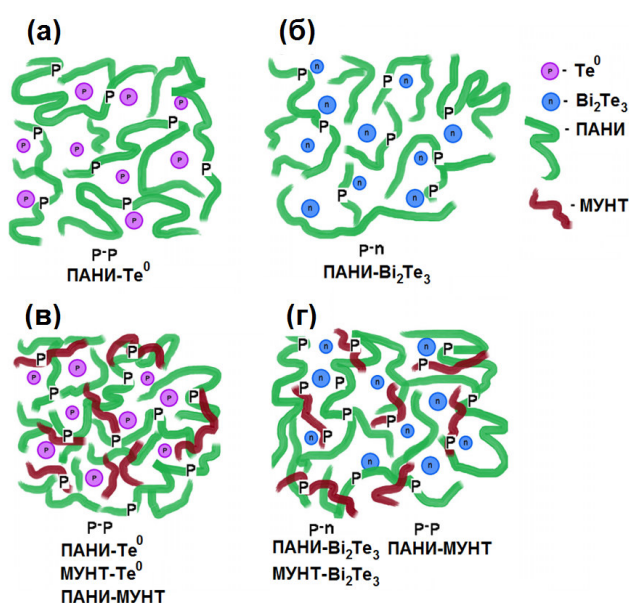


Рисунок 11 – Р-р и р-n (n-р) переходы, возникающие в нанокompозитах а) ПАНИ- Te^0 , б) ПАНИ- Bi_2Te_3 , в) ПАНИ- Te^0 -МУНТ, г) ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %)

Для образцов ПАНИ- Te^0 -МУНТ и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ установлено, что с ростом температуры электрическая проводимость также увеличивается, однако с ростом содержания неорганической нанofазы на общем фоне увеличения электрической проводимости наблюдается диапазон значений содержания нанofазы в области 4.4 % (для ПАНИ- Te^0 -МУНТ) и 2.9 % (для ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ), для которого характерны пониженные значения электрической проводимости (рис 10а, 10б.). Вероятно, что данный эффект является следствием изменения транспортных путей внутри образца,

причиной чего является способность мелкодисперсных наночастиц «среднего размера» удерживаться внутри МУНТ, приводя к их деформации, и не участвовать в электрической проводимости, в результате чего может увеличиваться характеристическая температура Мотта [20].

При исследовании влияния содержания неорганической нанofазы на электрическую проводимость нанокompозитов с использованием моделей Аррениуса и 3D-VRH Мотта установлено, что обе модели хорошо характеризуют поведение электрической проводимости в двухкомпонентных и трехкомпонентных нанокompозитах (рис. 9а, 10). Можно отметить, что для менее проводящих образцов (ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 и ПАНИ- Te^0 -МУНТ) наибольшие значения коэффициента детерминации

соответствуют расчётам по модели 3D-VRH Мотта, тогда как для более проводящих композитов (ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ) – по модели Аррениуса (табл. 5, 6, 7).

Таблица 5 – Параметры модели 3D-VRH Мотта для двухкомпонентных нанокompозитов на основе ПАНИ.

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-Te ⁰ (2.1 %)	3.46·10 ⁸	8.17·10 ¹¹	0.9746	0.68·10 ¹⁸	11.8	0.21
ПАНИ-Te ⁰ (4.4 %)	1.50·10 ⁸	1.36·10 ⁹	0.9674	1.59·10 ¹⁸	9.6	0.17
ПАНИ-Te ⁰ (10.2 %)	1.32·10 ⁸	1.13·10 ⁹	0.9845	1.79·10 ¹⁸	9.3	0.17
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (1.5 %)	4.03·10 ⁸	7.09·10 ¹¹	0.9807	5.86·10 ¹⁸	12.3	0.22
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (2.9 %)	2.69·10 ⁸	6.00·10 ¹⁰	0.9730	8.75·10 ¹⁸	11.1	0.19
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ (7.3 %)	0.99·10 ⁸	1.03·10 ⁸	0.9818	9.39·10 ¹⁸	8.6	0.16

Примечание: T₀ – характеристическая температура Мотта; σ_0 – 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 7 %.

Таблица 6 – Параметры модели Аррениуса для нанокompозитов ПАНИ-МУНТ, ПАНИ-Te⁰-МУНТ, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (1.5 % МУНТ).

Образец	E _a (эВ)	σ_0 (См·см ⁻¹)	R ²
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 ₂ Te ₃ -МУНТ (1.5 %)	0.187	30.0	0.9868
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (2.9 %)	0.207	40.4	0.9917
ПАНИ-Bi ₂ Te ₃ -МУНТ (7.3 %)	0.205	94.6	0.9911

Примечание: E_a – энергия активации; σ_0 – предэкспоненциальный коэффициент; R² – коэффициент детерминации. Относительная погрешность не превышает 6 %.

Таблица 7 – 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 (см) T=300 К	W (эВ) T=300 К
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; σ_0 – предэкспоненциальный множитель; R² – коэффициент детерминации; N(E_F) – плотность состояний на уровне Ферми; R_H – среднее расстояние прыжков; W – средняя энергия прыжков. Относительная погрешность не превышает 9 %.

Установлено по форме и значениям электрической проводимости ПВТ и нанокompозитов ПВТ-Te⁰, что данные образцы являются диэлектриками, а с ростом процентного содержания Те увеличивается их электрическая проводимость в диапазоне температур 25-80 °С (рис. 9б). При этом для образцов ПВТ-Te⁰ (2.8 %), ПВТ-Te⁰ (4.3 %) значения электрической проводимости при 80 °С преодолевают условную границу диэлектрик-полупроводник (10⁻¹⁰ См·см⁻¹). Проводимость таких систем может осуществляться за счет непрямого туннелирования электронов между наночастицами теллура через локализованные состояния, обеспечиваемые наличием мелкодисперсных нановключений, присутствие которых не фиксируется ВР-ПЭМ [21]. Увеличение проводимости с ростом содержания нанопазы можно объяснить увеличением плотности мелкодисперсных нановключений, а значит сокращением межчастичного расстояния [12].

Полученные полимер-неорганические нанокомпозиты перспективны в качестве компонентов сложных многофазных полимер-основанных термоэлектриков в диапазоне средних температур (диапазон значений их термостойкости составляет 147-206 °С). Проведенное исследование имеет перспективы дальнейшего развития в плане определения термоэлектрической добротности синтезированных образцов и разработки на их основе термоэлектрического модуля.

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 °С) двухкомпонентных композитов с наночастицами Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3 (147-206 °С) 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 нанопазы (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 нанопазы 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 нанопазы (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 нанопазы 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 наноккомпозиты перспективны для применения в качестве компонентов сложных многофазных полимер-неорганических наноккомпозитов-термоэлектриков в диапазоне средних температур (термостойкость принимает значения 147-206 °C).

Список литературы

1. 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
2. Dudnikov V.A. Crystal structure and thermoelectric properties of mechanically activated LaCoO_3 / 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
3. Dudnikov V.A. Thermoelectric properties of the SmCoO_3 and NdCoO_3 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
4. 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
5. 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
6. 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
7. 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. Заиков // *Вестник Технологического университета*. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 5-11.
8. Vyazovkin S. Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes / S. Vyazovkin. – London: Springer, 2015. – P. 239. DOI: 10.1007/978-3-319-14175-6
9. 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
10. 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. Ezdakova, 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
11. 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

12. 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.
13. 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.
14. Easton M.W. Dehydration Pathways for Glucose and Cellobiose During Fast Pyrolysis / M.W. Easton, J.J. Nash, H.I. Kenttämäa // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122, N 41. – P. 8071-8085. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02312
15. 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
16. Demir B. Epoxy-gold nanoparticle nanocomposites with enhanced thermo-mechanical properties: An integrated modelling and experimental study / B. Demir, K.Y. Chan, D. Yang, A. Mouritz, H. Lin, B. Jia, K.-T. Lau, T.R. Walsh // Composites Science and Technology. – 2019. – Vol. 174. – P. 106-116. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.02.020
17. 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
18. 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
19. 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
20. 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
21. 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

Основное содержание работы изложено в следующих статьях и тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях

1. **Zhmurova A.V.** Assessment of the effect of Bi₂Te₃ 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.
2. **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.
3. **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.
4. **Zhmurova A.V.** Mechanochemical synthesis and DC electrical conductivity of PANI-based MWCNT containing nanocomposites with Te⁰ and Bi₂Te₃ thermoelectric nanophase / **A.V. Zhmurova**, G.F. Prozorova, M.V. Zvereva // Powders. – 2023. – V. 2, N 3. – P. 540-561.
5. **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.

6. **Zhmurova A.V.** Mechanochemical synthesis and DC electrical conductivity of PANI-based nanocomposites with thermoelectric Te and Bi₂Te₃ 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. FBMT-2022”, November 21-24, 2022, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. – P. 175.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **Жмурова А.В.** Размерный эффект в термической деструкции нанокомпозитов золота и арабиногалактана / **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. 159.
11. **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.
12. **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.
13. **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 «Углеродная химия и экология Кузбасса»: Сборник тезисов докладов / г. Кемерово (15-17 октября 2024 г.). – Кемерово: Изд-во ФИЦ УУХ СО РАН, 2024. – С. 28.

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 моего 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.