

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Бобков Матвей Евгеньевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

Исследование проводимости композитных наноматериалов

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №20304

Научный руководитель:

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

1. Введение

Широко известно каким образом происходит распространение слухов, болезней и новостей - непосредственным контактом людей. Например, заражения людей вирусами происходит из-за того, что один зараженный человек поздоровался с другим здоровым человеком - произошел контакт, а с ним и процесс передачи вируса, соответственно начался процесс распространения вируса. Процесс распространения вируса описывается теорией протекания, или перколяционной теорией. Именно с исследованием таким процессом, как перколяция, связана моя курсовая работа.

Для начала, рассмотрим задачу на плоской решетке, как пример возьмем модель фруктового сада. Проектируется фруктовый сад огромного размера. Деревья должны расти регулярно. Они будут посажены в узлах какой-либо периодической решетки, нанесенной на поверхности земли. Хотелось бы сажать деревья максимально близко друг к другу (для экономии земли), однако по причине возможности распространения болезней этого делать нельзя. Для рассмотрения данной системы, сделаем следующие предположения:

а) Заболевшее дерево может заразить только своих ближайших соседей.

б) Некоторые деревья, являющиеся ближайшими соседями, обязательно заражают друг друга, если одно из них заболело. В других случаях заражения не происходит. Пару деревьев, внутри которой заражение обязательно происходит, назовём связанной парой.

в) Также у нас есть функция $\chi(a)$ - вероятность того, что выбранная наугад пара ближайших соседей является связанной. Эта вероятность зависит от расстояния между ближайшими соседями в данной решетке. И соответственно, чем ближе деревья к друг другу тем легче им заразиться.

После этих условий мы должны ответить на следующий вопрос: какое количество деревьев может заразить одно заболевшее дерево? Ответ на этот вопрос может быть только вероятностным. Поэтому можно спросить иначе: какова вероятность того, что заболевшее дерево заразит определенное количество деревьев сада?

Перколяция или же протекание (от английского percolation) - в материаловедении - скачкообразное возникновение электрической проводимости.

Процесс перколяции можно рассмотреть на примере протекания электрического тока в двумерной квадратной экранной сетке (схема эксперимента Ватсона и Лиса):

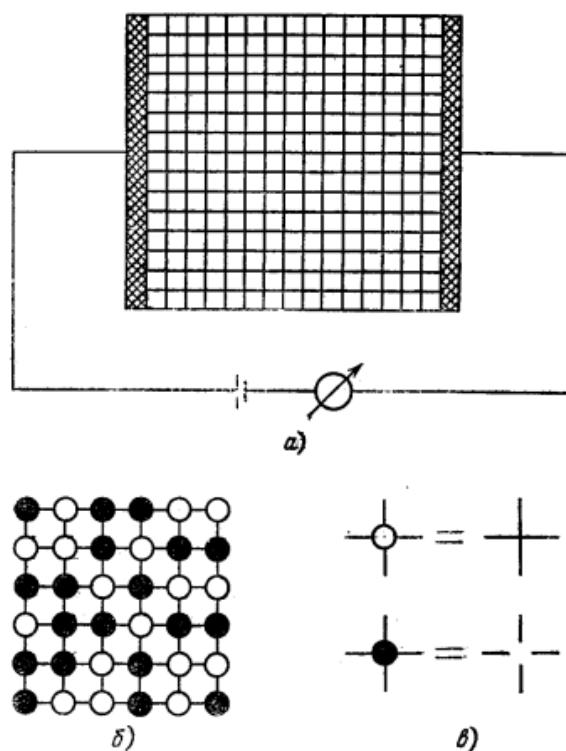


Рис. 1.1. Схема эксперимента Ватсона и Лиса

- а) Исходная сетка (мало кол-во узлов)
- б) Кусок сетки с заблокированными (черными) узлами, не заблокированными (белыми узлами)
- в) черный узел - разрыв контакта между четырьмя проволоками, которые связывает узел, светлый узел сохраняет контакт, через черные узлы ток не течёт ни в каком направлении, через белые ток течёт в любом направлении)

Суть эксперимента состояла в том, чтобы блокировать случайно выбранные узлы и наблюдать за изменением электропроводности сетки. В какой-то момент, после многочисленных блокировок узлов, электропроводность обращалась в нуль. И если обозначить за x отношение не заблокированных узлов к полному числу узлов (137^2), то при некотором значении x , мы и будем наблюдать, что электропроводность упала до нуля. Это значение (x или же x_c) называется порогом протекания. Хотя данный эксперимент во многом зависит от случайных величин, x_c всё же удалось найти, оно составило 59%. Такая точность, обусловлена огромным количеством узлов в нашей системе, и, соответственно, все отклонения стремятся к нулю. [1]

Исследование проводимости в композиционных Sn-C наноматериалах является актуальной задачей для применения таких материалов в литий-ионных аккумуляторах [2]. Оловянные наночастицы выступают в роли активных центров, накапливающих

ионы лития. Однако, скорость зарядки-разрядки такого аккумулятора напрямую зависит от электропроводности всего материала.

2. Теория

Порог протекания в плоской сетке 2x2

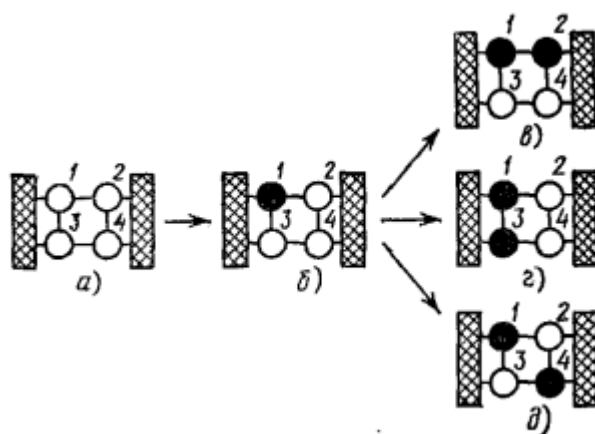


Рис. 1.2. Расчет сетки 2x2

а) Исходная сетка; б) заблокирован один узел; в, г, д) заблокированы два узла.

Рассмотрим сетку размер 2x2, если мы заблокируем первый узел ток будет течь и вероятность блокировки первого узла 0,25 (как для любого другого узла в данном случае). Далее у нас есть три случая, блокировка 2 или 3 или 4 узла, в двух случаях из трёх ток идти не будет. То есть, если посчитать такие вероятности для каждого узла, и по законам сложения и умножения вероятностей просчитать их, то получится, что вероятность не 59%, а 41,67%, такой результат можно объяснить малым количеством узлов в системе из-за этого многое зависит от случайности (среднее квадратичное отклонение равно 0,1175), но если мы устремим количество узлов к бесконечности, то мы получим нашу величину 59%. [1]

Порог протекания для объемных решеток

Для объемных решеток предполагается, что связи имеются только между узлами, которые являются ближайшими соседями, как и для двумерных решеток. Для трехмерных случаев есть несколько типов решетки: простая кубическая, объемноцентрированная кубическая, гранецентрированная кубическая и типа алмаза.

Тип решётки	$x_{cв}$
Простая кубическая	0,25
Объёмноцентрированная кубическая	0,18
Гранецентрированная кубическая	0,12
Типа алмаза	0,39

Таблица 1.1. Пороги перколяции для объемных решеток

Разные результаты x_c для объемных решеток обусловлены тем, что у каждого узла в решетки разное число соседей. Число ближайших соседей (координационное число) - важная характеристика решетки.

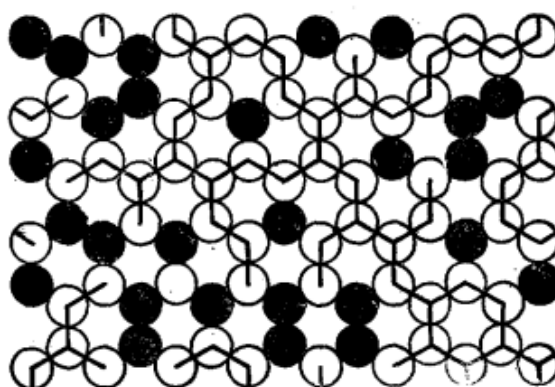


Рис. 1.3. Построение касающихся друг друга окружностей в случае шестиугольной решётки.

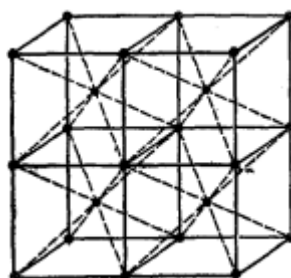


Рис. 1.4. Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)

ОЦК изображенную на рисунке 1.4 можно получить из двух простых кубических решеток, если сместить их относительно друг друга на половину диагонали куба.[1]

3. Постановка эксперимента

Для проведения эксперимента была использована установка, изображенная на рисунке 2.1. В установку входили: миллиомметр, гидравлический пресс, цифровой штангенциркуль, колба (ячейка измерения электропроводности). Погрешность измерения мультиметра составляет $\pm(0,2\% + 1$ единица младшего разряда). Погрешность измерения штангенциркуля составляет 0,05мм.



Рис.2.1 - Фотография экспериментального стенда

Суть эксперимента состояла в том, чтобы смесь порошков олова и углерода (в различных пропорциях) поместить между двумя металлическими поршнями (поршнями), находящимися в диэлектрическом цилиндре. К поршням были подключены

клеммы миллиметра для четырехконтактного метода измерения сопротивления. При помощи прессы исследуемая смесь порошков сжималась между поршнями в диэлектрическом цилиндре. При этом расстояние между поршнями контролировалось при помощи цифрового штангенциркуля. При сжатии с уменьшением расстояния между поршнями уменьшалось сопротивление, а соответственно увеличивалась электрическая проводимость.

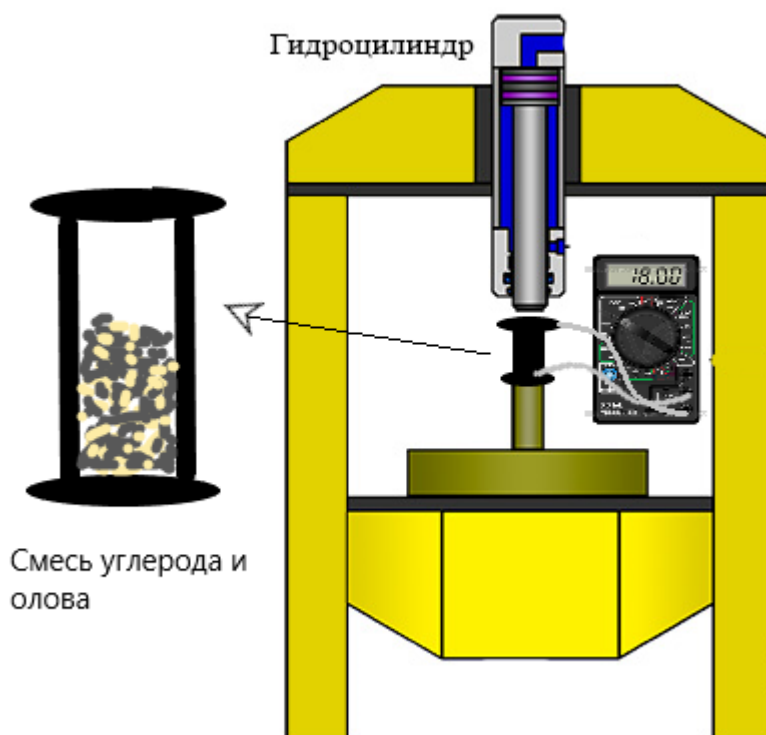


Рис.2.2. Упрощенная модель эксперимента

Эксперимент проводился в два этапа:

- В колбе находилась смесь порошков углерода и олова макро размеров. Средний размер гранул олова составлял 0,4 мм, средний размер гранул графита составлял 0,07 мм. Состав исследуемых смесей варьировался в экспериментах. Объемный состав исследуемых материалов показан на Рис. №3.1.

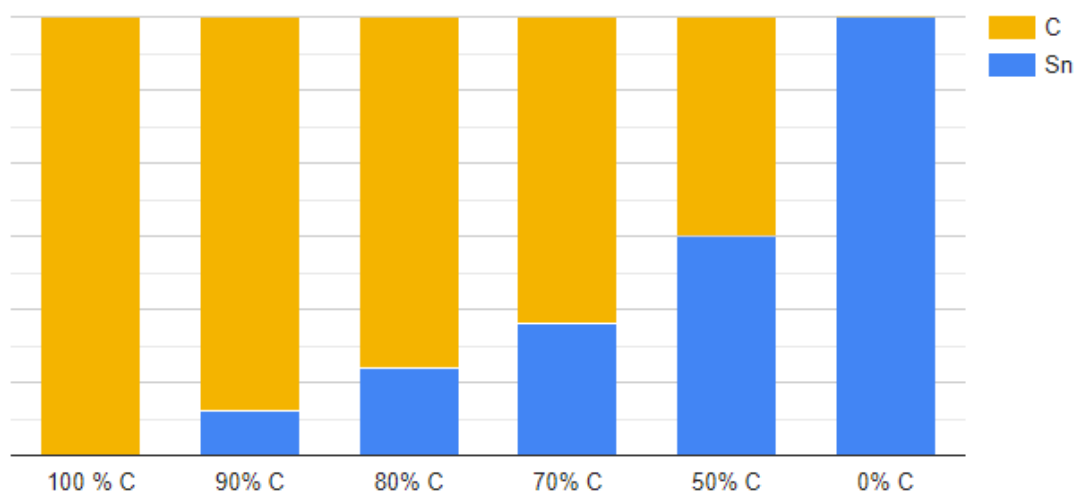


Рис.3.1. Процентное содержание углерода и олова в смеси (макрочастицы)

Во второй постановке эксперимента исследовались готовые наноразмерные композитные материалы, полученные электродуговым методом [2]. Состав и структура наноматериалов была предварительно исследована. Размер наночастиц олова варьировался от 7 до 25 нм. Состав наноматериалов показан на Рис. №3.2

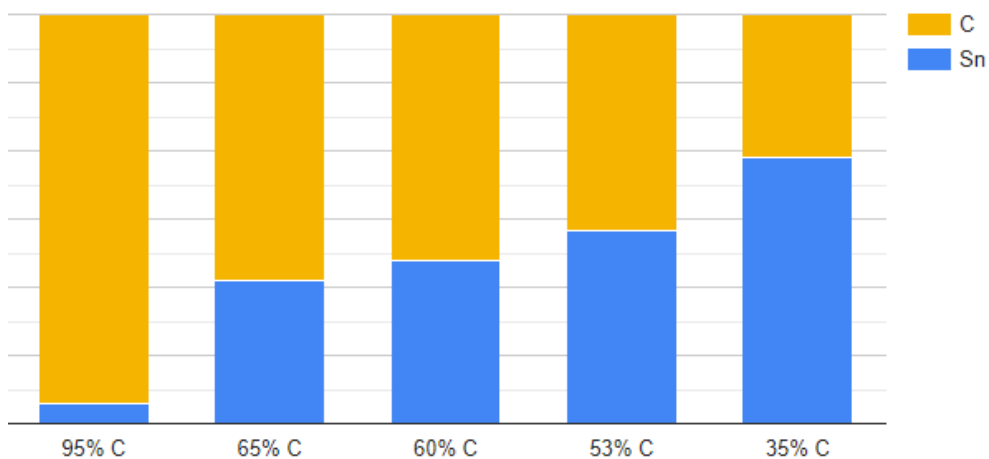


Рис.3.2. Процентное содержание углерода и олова в смеси (наночастицы)

4. Результаты

На графиках представлена зависимость проводимости от относительного объема вещества в колбе. ($V_{\text{отн}}$ -отношение чистого объема вещества к объему вещества с воздухом) $V_{\text{отн}}$ рассчитывалась по формуле, изображенной на рисунке 3.1, где m_c, m_{sn} - массы олова и углерода соответственно, а ρ_c, ρ_{sn} - плотности углерода и олова соответственно, d - переменное расстояние между пистонами, S - постоянная площадь основания (площадь окружности). $S = 0,000123 \text{ м}^2$, $\rho_c = 1700 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{sn}} = 7300 \text{ кг/м}^3$.

$$V_{\text{отн.}} = \frac{(m_c/\rho_c + m_{\text{sn}}/\rho_{\text{sn}})}{d \cdot S}$$

Рис.3.3 - Формула расчета $V_{\text{отн}}$

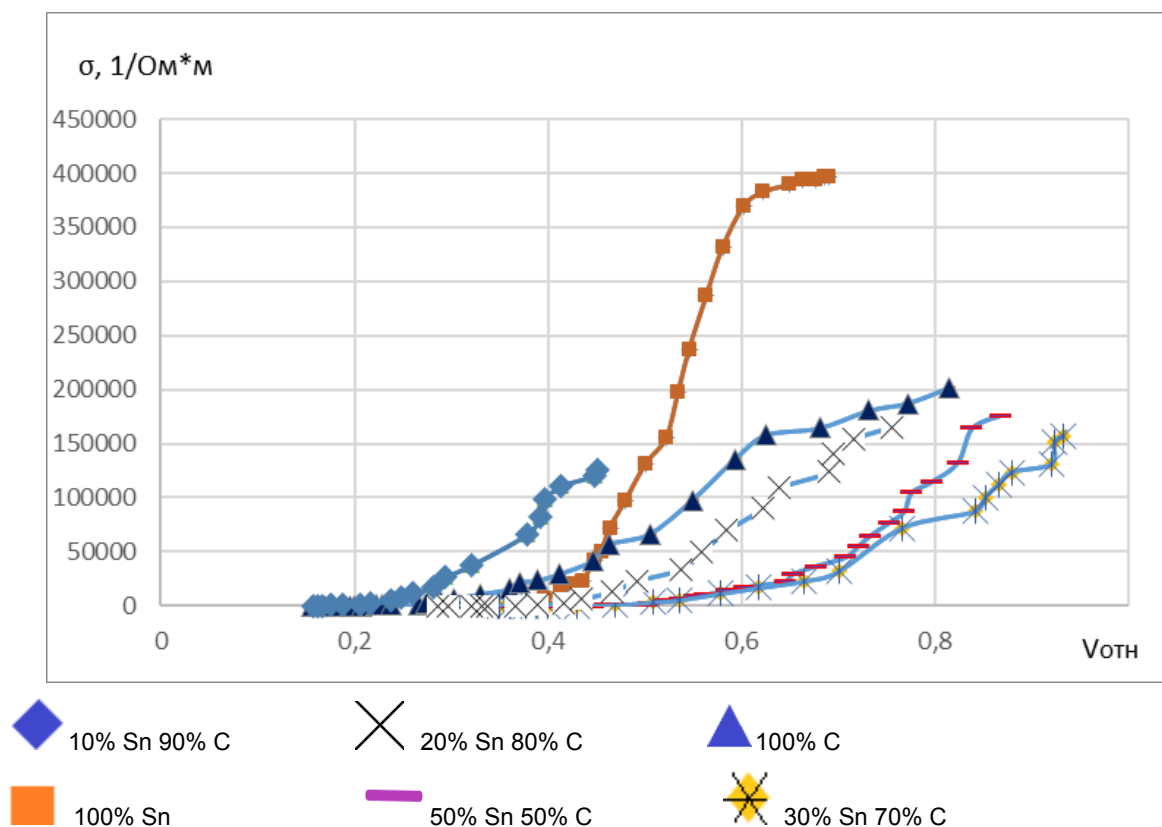


График 2.1. Зависимость проводимости от относительного объема макро вещества

Из графика 2.1 видно, что, при сжатии любого из материалов, их проводимость увеличивается. Материал между поршнями можно рассматривать как смесь твердой проводящей фазы и воздушной газообразной фракции, которая не проводит ток. При сжатии воздух выходит и содержание непроводящей компоненты уменьшается, образуется перколяционный скелет, по которому проходит ток. Данный процесс на графике представлен резким увеличением электропроводности. Значение $V_{отн}$, при котором происходит данный скачок и есть порог перколяции вещества.

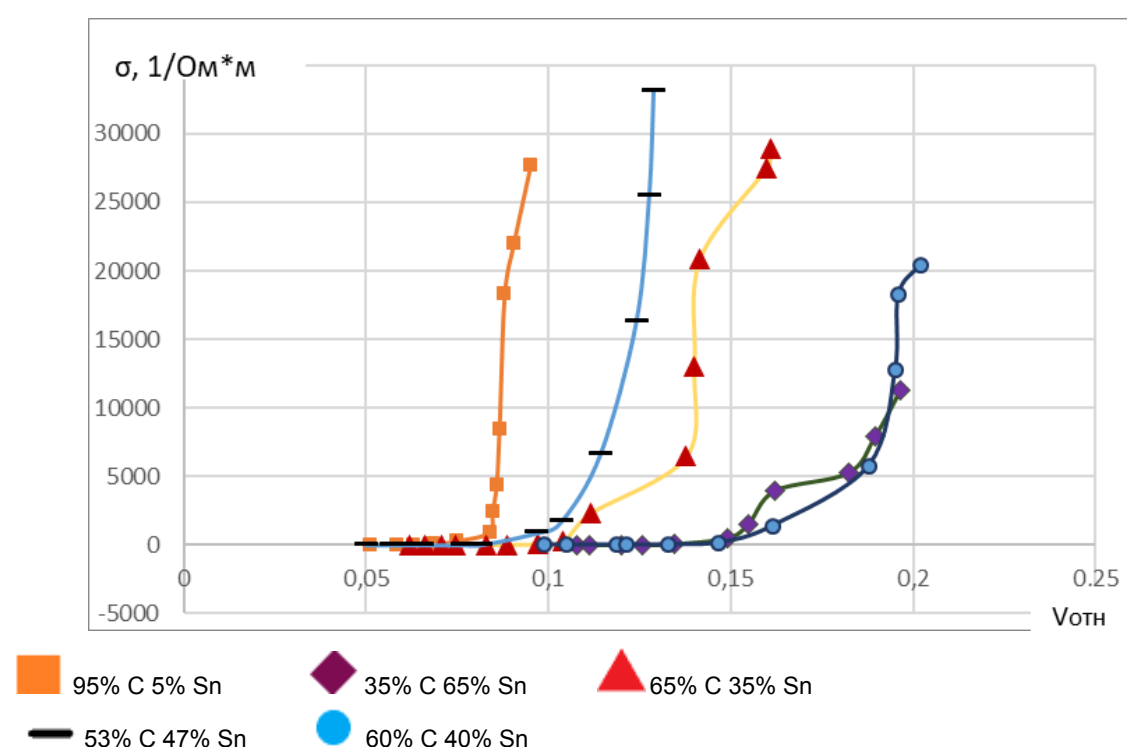


График 2.2. Зависимость проводимости от относительного объема nano вещества

На графике 2.2 представлены зависимости для электропроводности наноматериалов. Также как и для макро-, nano- материалы показывают увеличение электропроводности при сжатии. Процессы перколяции в наноматериалах происходят по схожим сценариям как и в макро- материалах. Однако стоит заметить, что само значение перколяционного порога значительно меньше, чем для макро-материалов.

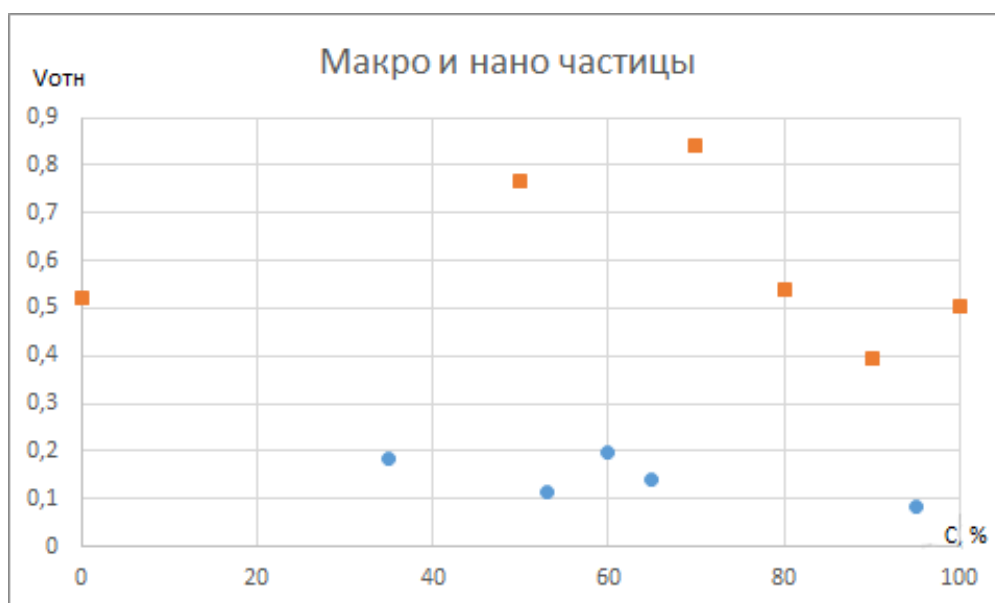
На графике. 3.1 представлены пороги перколяции для материалов с разным составом и разной структурой (макро-, nano-). Для вещества, которое содержит в себе макро частицы, максимальный порог перколяции приходится на 70% содержания углерода и 30% содержания олова, а минимальный при 90% углерода и 10% олова. То есть вещество, у которого процентное содержание 90% углерода и 10% олова, быстрее

всех создаст перколяционный скелет, а 70% и 30% соответственно это сделает позже всех остальных смесей. Для макро- материалов при уменьшении концентрации графита от 100% до 50% можно проследить тенденцию к увеличению порога перколяции. Данный эффект можно связать с тем, что на самом деле оловянные макро-частицы сверху покрыты тонким оксидным слоем, который не проводит ток. Данный факт подтверждается отсутствием проводимости в насыпном слое данных частиц. В таком случае частицы олова с оксидным слоем на поверхности можно рассматривать как непроводящую компоненту. Соответственно увеличение содержания такой компоненты приводит к сдвигу порога перколяции к большим значениям. С другой стороны, особенной является смесь, состоящая только из оловянных гранул, которая соответствует содержанию графита 0%. В данном случае сжатие такого материала гидравлическим прессом приводит к механическому повреждению оксидного слоя и образованию единого перколяционного скелета по металлическому олову. Этот факт значительно снижает перколяционный порог и увеличивает проводимость по отношению к смеси оловянных частиц с графитом, где графит также служит мягкой матрицей, предотвращающей механическое повреждение оксидного слоя.

Для вещества, которое состоит из 90% углерода и 10% олова, перколяционный порог меньше всех остальных смесей, порог составляет около 39% относительного объема, это число соответствует типу алмазной решетке (таблица 1.1.). Отсюда можно заключить, что укладка проводящих графитовых гранул в смеси выполняется в плотнейшем варианте упаковки -тетраэдрической структуре алмаза.

В случае исследования наноматериалов Sn-C значение порога перколяции можно заметить тенденцию, что уменьшение концентрации углерода в составе наноматериала приводит к увеличению значения порога перколяции. Данные эффекты также связаны с наличием тонкого оксидного слоя на поверхности оловянных наночастиц.

Общее снижение значение перколяционного порога для нано-материалов по сравнению с макро-материалами связано с отличием структуры углеродной компоненты материалов. В случае макро- она состоит из жестких графитовых гранул, насыпная плотность которых 0,44 г/см³, в то время как насыпная плотность углерода в наноразмерной структуре составляет 0,08 г/см³. Соответственно для наноматериала образование перколяционного скелета происходит при большем общем содержании воздуха, что соответственно дает меньшее значение перколяционного порога.



■ -Вещество с макро частицами ● -Вещество с нано частицами

График 3.1. Зависимость порога перколяции от содержания углерода в смеси

5.Выводы

Было установлено, что сжатие как макро-, так и нано- материалов приводит к вытеснению непроводящей воздушной компоненты и увеличению электропроводности

Выявлено, что оксидный слой, образуемый на поверхности оловянных макрочастиц выступает в роли изолятора и делает оловянные гранулы непроводящими. Данный факт приводит к тому, что при увеличении концентрации углерода в макроматериалах от 50 до 100% существует тенденция к уменьшению значения порога перколяции.

Показано, что в композитных наноматериалах оксидный слой на поверхности оловянных наночастиц также обеспечивает наличие тенденции к уменьшению значения перколяционного порога при увеличении содержания углерода в наноматериалах.

Установлено, что углеродная структура и насыпная плотность в макро- и нано- материалах влияет на значение порога перколяции при сжатии. Композитные Sn-C наноматериалы обладают гораздо меньшим порогом перколяции при сжатии, чем макроматериалы.

6.Список использованной литературы

1.А. Л. Эфрос «Физика и геометрия беспорядка». (Библиотечка «Квант», выпуск 19), М., Изд. «Наука», Гл. редакция физ.-мат. литературы, 1982 г.

2.Zaikovskii A.V., Iurchenkova A.A., Kozlachkov D.V., Fedorovskaya E.O. Effects of tin on the morphological and electrochemical properties of arc-discharge nanomaterials // JOM. – 2021. – 73(3). – P.847-855