II Международная научно-практическая конференция

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

2nd International Scientific-Practical Conference

GRAPHENE AND RELATED STRUCTURES: SYNTHESIS, PRODUCTION AND APPLICATION

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Т·Г·Т·У

Неправительственный экологический фонд имени В.И. Вернадского

РОСНАНО
ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

15 - 17 ноября 2017 года
г.Тамбов

Министерство образования и науки Российской Федерации
Фонд инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО
ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН
Неправительственный экологический фонд им. В.И.Вернадского
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»
Российско-Китайский научно-исследовательский институт графена
Белорусский государственный университет
ООО «НаноТехЦентр»
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

«ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

Материалы
II Международная научно-практическая конференция
15-17 ноября 2017 г.

г. Тамбов, 2017

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43
Т-173

Оркомитет выражает благодарность Партнерам Конференции:
Фонду инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО,
Неправительственному экологическому фонду им. В.И.Вернадского,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет».

Сборник подготовлен по материалам, предоставленным авторами в электронном виде, и сохраняет авторскую редакцию. За содержание предоставленных материалов организаторы ответственности не несут.

«ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»: материалы II Международной научно-практической конференции: 15 - 17 ноября 2017. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2017. – 440 с.

ISBN 978-5-905724-70-1

В сборнике материалов опубликованы доклады II Международной научно-практической конференции «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ», содержащие результаты исследований в области промышленного производства, прикладных исследований и применения углеродных наноматериалов: графена, нанографита, углеродных нанотрубок и нановолокон, материалов конструкционного и функционального назначения, а также метрологии, стандартизации и контроля продуктов углеродной наноиндустрии.

В конференции приняли участие научные работники и преподаватели, докторанты, аспиранты и соискатели ВУЗов, НИИ и предприятий Российской Федерации и Зарубежных стран.

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43

© Авторы публикаций, 2017
© ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2017
© Оформление Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2017

ISBN 978-5-905724-70-1

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Бузник Вячеслав Михайлович	- д.х.н., академик РАН, профессор, ФГУП «ВИАМ» (Москва, Россия) - **Сопредседатель**
Мясоедов Борис Федорович	- д.х.н., академик РАН, Советник при Президиуме РАН (Москва, Россия) - **Сопредседатель**
Краснянский Михаил Николаевич	- д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, Россия) - **Сопредседатель**
Бейлина Наталия Юрьевна	- д.т.н., АО «НИИграфит» (Москва, Россия)
Головин Юрий Иванович	- д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГУ им. Г.Р.Державина» (Тамбов, Россия)
Гороховский Александр Владиленович	- д.х.н., профессор ФГБОУ ВО «СГТУ» (Саратов, Россия)
Грачев Владимир Александрович	- д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, Неправительственный экологический фонд им. В.И. Вернадского (Москва, Россия)
Губин Сергей Павлович	- д.х.н., профессор, ФГБУН «ИОНХ им. Н.С. Курнакова» РАН (Москва, Россия)
Иванов Виктор Владимирович	- д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН, профессор, ФГБОУ «МФТИ (технический университет)» (Москва, Россия)
Калинин Юрий Егорович	- д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВО «ВГТУ» (Воронеж, Россия)
Кузнецов Денис Валерьевич	- к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО «НИТУ –МИСиС”» (Москва, Россия)
Кульницкий Борис Арнольдович	- д.ф.-м.н., профессор, ФГБНУ «ТИСНУМ» (Троицк, Новая Москва, Россия)
Матвейкин Валерий Григорьевич	- д.т.н., профессор, ОАО «Корпорация –Росхимзащита”» (Тамбов, Россия)
Мордкович Владимир Зальманович	- д.х.н., ФГБНУ «ТИСНУМ» (Троицк, Новая Москва, Россия)
Муромцев Дмитрий Юрьевич	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, Россия)
Мухин Виктор Михайлович	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (Москва, Россия)
Насибулин Альберт Галиевич	- д.т.н., профессор, АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» (Москва, Россия)
Овчинников Кирилл Александрович	- к.х.н., ОАО «ВНИИ НП» (Москва, Россия)
Савин Валерий Васильевич	д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта» (Калининград, Россия)
Семин Алексей Алексеевич	- к.т.н., Департамент развития науки и технологий Минобрнауки РФ (Москва, Россия)
Теруков Евгений Иванович	- д.т.н., профессор, ФГБУН «ФТИ им. А.Ф.Иоффе» РАН (С.-Петербург, Россия)
Ткачев Алексей Григорьевич	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, Россия)
Ткачук Юрий Григорьевич	- Фонд инфраструктурных и образовательных программ (Москва, Россия)
Фефелов Петр Александрович	- к.т.н., ООО «Завком-Инжиниринг» (Тамбов, Россия)
Шилова Ольга Алексеевна	- д.х.н., профессор, ФГБУН «ИХС им. И.В. Гребенщикова» РАН (Санкт-Петербург, Россия)

Шкарупа Игорь Леонидович	- к.т.н., АО «ОНПП «Технология" им. А.Г. Ромашина» (Обнинск, Калужская обл, Россия)
Шульга Юрий Макарович	- к.х.н., в.н.с., ФГБУН «ИПХФ» РАН (Москва, Россия)
Vinod Kumar Gupta	- Ph.D., Газиабад (Индия), заслуженный профессор и Заведующий кафедрой SARChI, Университет Йоханнесбурга (Йоханнесбург, ЮАР)
Imran Ali	- Ph.D., профессор, Джеймия Миллиа Айламия – Центральный университет (Дели, Индия), стипендиат FRSC (Лондон, Великобритания)
Dianxue Cao	- DSc., профессор, Колледж материаловедения и химического машиностроения, Харбинский университет машиностроения, (Харбин, КНР)
Guohui Yuan	- PhD, профессор, Харбинский технологический институт (Харбин, КНР)
Jesús Iniesta Valcárcel	- PhD, доцент, Университет Аликанте (Аликанте, Испания)
Mehrdad Yazdani-Pedram	- PhD, доцент, Чилийский университет (Сантьяго, Чили)
Захидов Анвар Абдулахадович	- PhD, профессор, Институт нанотехнологий, Техасский университет (Ричардсон (Даллас), Техас, США)
Комаров Фадей Фадеевич	- д.т.н., чл.-корр. НАН РБ, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Краснянский Михаил Николаевич	- д.т.н., профессор, Ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ» - **Председатель**
Ткачев Алексей Григорьевич	- д.т.н., профессор, Зав. кафедрой «ТТПН», ФГБОУ ВО «ТГТУ» – **Зам. Председателя**
Муромцев Дмитрий Юрьевич	- д.т.н., профессор, Проректор по НИД, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Молоткова Наталия Вячеславовна	- д.п.н., профессор, Первый проректор ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Мищенко Елена Сергеевна	- д.э.н., профессор, Проректор по международной деятельности ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, Россия)
Майстренко Александр Владимирович	- к.т.н., доцент, Проректор по РИД ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Завражин Дмитрий Олегович	- к.т.н., ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Пасько Татьяна Владимировна	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Меметов Нариман Рустемович	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Буракова Елена Анатольевна	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Шубин Игорь Николаевич	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Кучерова Анастасия Евгеньевна	- к.т.н., ст. преподаватель, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Галунин Евгений Валерьевич	- PhD, с.н.с., ФГБОУ ВО «ТГТУ» - **Ученый секретарь**

PROGRAM COMMITTEE

Vyacheslav M. Buznik	- DScChem, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Full Professor, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia - **Co-Chairman**
Boris F. Myasoedov	- DScChem, Academician of the RAS, Advisor of the Presidium of the RAS, Moscow, Russia - **Co-Chairman**
Mikhail N. Krasnyansky	- DScTech, Professor, Rector of Tambov State Technical University (TSTU), Tambov, Russia - **Co-Chairman**
Natalia Yu. Beylina	- DScTech, NIIGrafit JSC, Moscow, Russia
Yury I. Golovin	- DScPhys-Math, G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia
Alexander V. Gorokhovsky	- DScTech, Professor, Saratov State Technical University, Saratov, Russia
Vladimir A. Grachev	- DScTech, Corresponding Member of the RAS, Full Professor, V.I. Vernadsky Non-Governmental Environmental Foundation, Moscow, Russia
Sergey P. Gubin	- DScChem, Full Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
Victor V. Ivanov	- DScPhys-Math, Corresponding Member of the RAS, Full Professor, Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Moscow, Russia
Yury E. Kalinin	- DScPhys-Math, Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia
Denis V. Kuznetsov	- PhD in Engineering, Associate Professor, National University of Science and Technology ―MISIS", Moscow, Russia
Boris A. Kulnitsky	- DScPhys-Math, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk (Moscow), Russia
Valery G. Matveykin	- DScTech, Full Professor, Roskhimzaschita Corporation OJSC, Tambov, Russia
Vladimir Z. Mordkovich	- DScChem, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk (New Moscow), Russia
Dmitry Yu. Muromtsev	- DScTech, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia
Victor M. Mukhin	- DScTech, Full Professor, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Albert G. Nasibulin	- DScTech, Full Professor, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Kirill A. Ovchinnikov	- PhD in Chemistry, All-Russian Scientific Research Institute for Petroleum Processing OJSC, Moscow, Russia
Valery V. Savin	- DScPhys-Math, Full Professor, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
Alexey A.Semin	- PhD in Engineering, Department of Science and Technologies Development of the Ministry of Education and Science of the RF, Moscow, Russia
Evgeny I. Terukov	- DScTech, Full Professor, A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, Russia
Alexey G. Tkachev	- DScTech, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia
Yury G. Tkachuk	- Fund for Infrastructure and Educational Programs, Moscow, Russia
Petr A. Fefelov	- PhD in Engineering, Zavkom-Engineering LLC, Tambov, Russia
Olga A. Shilova	DScChem, Full Professor, V.I. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry, RAS, St. Petersburg, Russia

Igor L. Shkarupa	- PhD in Engineering, A.G. Romashin Technologiya Obninsk Research Production Enterprise JSC, Obninsk, Kaluga Region, Russia
Yury M. Shulga	- PhD in Chemistry, Leading Researcher, Institute for Problems of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia,
Vinod Kumar Gupta	- PhD, Ghaziabad, India; Distinguished Professor and SARChI Chair, University of Johannesburg, Jonannesburg, South Africa
Imran Ali	- PhD, Professor, Jamia Millia Islamia (Central University), New Delhi, India; FRSC, London, Great Britain
Dianxue Cao	- DSc., Professor, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, P.R. of China;
Guohui Yuan	- PhD, Professor, Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. of China;
Jesús Iniesta Valcárcel	- PhD, Associate Professor, University of Alicante, Alicante, Spain
Mehrdad Yazdani-Pedram	- PhD, Associate Professor, University of Chili, Santiago, Chili
Anvar A. Zakhidov	- PhD, Full Professor, NanoTech Institute, University of Texas, Richardson (Dallas), Texas, USA
Fadei F. Komarov	- DScTech, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus, Full Professor, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

ORGANIZING COMMITTEE

Mikhail N. Krasnyansky	- DScTech, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia – **Chairman**
Alexey G. Tkachev	- DScTech, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia – **Vice-Chairman**
Dmitry Yu. Muromtsev	- DScTech, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia
Natalia V. Molotkova	- DScP, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia
Elena S. Mischenko	- Doctor of Economics, Full Professor, TSTU, Tambov, Russia
Alexander V. Maistrenko	- PhD in Engineering, Associate Professor, TSTU, Tambov, Russia
Dmitry O. Zavrazhin	- PhD in Engineering, TSTU, Tambov, Russia
Tatiana V. Pasko	- PhD in Engineering., Associate Professor, TSTU, Tambov, Russia
Nariman R. Memetov	- PhD in Engineering, Associate Professor, TSTU, Tambov, Russia
Elena Burakova	- PhD in Engineering., Associate Professor, TSTU, Tambov, Russia
Igor Shubin	- PhD in Engineering, Associate Professor, TSTU, Tambov, Russia
Anastasia Kucherova	PhD in Engineering, Senior Lecturer, TSTU, Tambov, Russia
Evgeny V. Galunin	- PhD, Senior Researcher, TSTU, Tambov, Russia - **Scientific Secretary**

СОДЕРЖАНИЕ

***СЕКЦИЯ 1. ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ*……..15**
Ткачев А.Г.
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РЕГИОНАЛЬНОГО НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА……..16
Héctor Aguilar-Bolados, Raul Quijada Abarca, Mehrdad Yazdani-Pedram
NOVEL METHOD FOR HALOGENATION OF GRAPHENE OXIDE……....21
Алтабаева Ю.В., Гусев А.А., Захарова О.В.
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА БАКТЕРИИ *E. COLI*……...24
Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Левицкий В.С.
ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СЛОЕВ ОКСИДА ГРАФЕНА……..27
Баимова Ю.А.
НОВЫЕ ОБЪЕМНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С УНИКАЛЬНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ……...30
Бейлина Н.Ю., Перевезенцев В.П., Петров А.В., Рубинчик О.В.
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ……32
Ботин А.С., Буравцев В.Н., Полетаев А.И., Смирнова И.П.
ВОЗМОЖНОСТЬ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ В СТРУКТУРУ ПОЛИГРАФЕНА НА ПРИМЕРЕ L-ЛИЗИН-АЛЬФА-ОКСИДАЗЫ……..36
Буравцев В.Н., Ботин А.С., Полетаев А.И., Баратова Л.А., Тимофеева А.В., Катруха Г.С.
ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ-ГЛИКОПЕПТИДОВ ИЗ КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ПОЛИГРАФЕНА……39
Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Крутов С.М.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР КАРБОНИЗАЦИЕЙ БИОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР……42
Вяткин А.Ф., Зиненко В.П., Агафонов Ю.А.
РОСТ ПЛЕНОК ГРАФЕНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИЗ СЛОЯ УГЛЕРОДА, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ АТОМОВ ОТДАЧИ……45
Данилаев М.П., Богослов Е.А., Польский Ю.Е.
ПЛЕНЕНИЕ АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В УГЛЕРОДНЫХ ДЕНДРИТАХ……48
Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Вишнякова А.А.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА НА СЛОЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni, Co) НА ПОДЛОЖКЕ ГРАФИТА……51
Прудковский В.С., Катин К.П., Гришаков К.С., Маслов М.М.
АДСОРБЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА РАСТЯНУТЫЙ ГРАФЕН: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ……54
Краснова А.О., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНОУГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ……57
Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бредихина А.С., Попов М.Ю., Бланк В.Д.
ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ОБРАБОТКЕ В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ……..60
Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю., Пецольдт Йорг, Дунаевский М.С., Ситникова А.А., Лебедев А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГРАФЕНА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО SIC (0001)……...62
Губин С.А., Маклашова И.В.
ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАФЕНА……..65
Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА В ПЛАЗМЕ АЗОТА……..68

Насибулин А.В., Бейлина Н.Ю., Петров А.
ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ И ОБЪЕМНОАРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ……...71
Ягубов В.С., Меметов Н.Р., Пасько А.А., Попов С.В., Еремеев С.А.
КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫЕ РЕШЕНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ…….75
Буравцев В.Н., Ботин А.С., Полетаев А.И., Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Баратова Л.А., Тимофеева А.В.
СОРБЦИЯ ВИРУСОВ ГРИППА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИГРАФЕНА НЕ БЛОКИРУЕТ ИХ ИММУНОГЕННОСТЬ…….77
Москалѐв Е.В., Рабин А.В.
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГРАФИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ……...81
Климин В.С., Резван А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ГРАФЕНА НА ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СО СЛОЖНЫМ РЕЛЬЕФОМ……..84
Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Вагин В.П., Костиков В.И., Рувимов С.С., Мукасьян А.С.
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСПЛАВА ТИТАНА С ПИРОГРАФИТОМ……..87
Rybin M., Obraztsova E., Obraztsova E.
MODIFICATION OF GRAPHENE ELECTRONIC PROPERTIES VIA CONTROLLABLE DOPING……..90
Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н.
ОКСИД ГРАФИТА: ЭПОКСИДЫ ИЛИ ПЕРОКСИДЫ?.....92
Смагулова С.А., Трофимова А.А., Боякинов Е.Ф., Захаркина Е.И., Семенова А.А.
СИНТЕЗ ГРАФЕНОВЫХ ПЛЕНОК И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ……..95
Тыныштыкбаев К.Б., Айнабаев А., Инсепов З.А., Кононенко О.В., Рощупкин Д.В., Старков В.В., Христос Спитас
ПРОСТРАНСТВЕННО-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ГРАФЕН……..98
Шешин Е.П., Федоров И.А., Лобанов С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ...……101

СЕКЦИЯ 2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ВОЛОКНА……104
Vinod Kumar Gupta, Shilpi Agarwal, Inderjeet Tyagi
ADSORPTION OF P-CRESOL ON AL_2O_3 COATED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES: RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND ISOTHERM STUDY……..105
Агеева Е.А., Соломоник И.Г., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З.
ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО И ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ……...111
Аносова И.В., Рухов А.В., Дьячкова Т.П., Галунин Е.В.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПОЛИАНИЛИНОМ……114
Бесперстова Г.С., Буракова Е.А., Бакунин Е.С., Рухов А.В., Ткачев А.Г.
CoMo/Al_2O_3-MgO КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР……117
Бредихина А.С., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Лазарева Е.С., Жукова Е.А., Караева А.Р.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……119
Буракова Е.А., Бесперстова Г.С., Степанов А.М., Неверова М.А.
КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ……..122
Гладуш Ю.Г., Насибулин А.Г.
ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ…….124

Глушкова А.А., Пасько А.А., Шубин И.Н.
АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……...126
Ибатуллин И.Ф., Катнов В.Е., Степин С.Н.
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ДИСПЕРСНОСТИ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ……129
Катин К.П., Гришаков К.С., Маслов М.М.
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПИПОДОВ НА ОСНОВЕ C_{36} ПРИ НАЛИЧИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ……...132
Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Мильчанин О.В., Парфимович И.Д., Гринченко М.В., Мемето в Н.Р., Чарнака К.
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИПА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА НА ЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ……...135
Красников Д.В., Яковлев В.Я., Насибулин А.Г.
АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ……..138
Ларионов А.С.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛЮЗОВОГО РАЗГРУЗОЧНОГО УСТРОЙСТВА В РЕАКТОРЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПАКТНОГО СЛОЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……..140
Лошкарев А.А., Сапронова Н.И., Власова М.Ф., Авдеенко П.В., Токунов Ю.М., Иванов В.В.
ДИАГНОСТИКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ……...143
Мордкович В.З, Караева А.Р., Казеннов Н.В., Жукова Е.А.
ТЕХНОЛОГИЯ НЕПРЕРЫВНОГО РОСТА ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛУПРОМЫШЛЕННОМ РЕАКТОРЕ С БАРАБАННЫМ ПРИЕМНИКОМ……..146
Вермель В.Д., Титов С.А., Корнев Ю.В., Наговицына Т.Ю.
ОЦЕНКА ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОСЛЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНО-ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ И УЛЬТРАЗВУКА……149
Неверова М.А., Буракова Е.А.
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕДИЦИНЕ……..152
Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, Шведова А.В.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ……...155
Ткачев А.Г., Блохин А.Н., Сухоруков А.К.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ УНТ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ……...158
Филиппов А.К.
ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ……162
Хан Ю.А., Чапаксов Н.А., Дьячкова Т.П., Галунин Е.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……..165
Чапаксов Н.А., Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Галунин Е.В.
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……..169

СЕКЦИЯ 3. НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ……..174
Imran Ali
FUTURE NEED AND DEMAND OF COLUMN OPERATIONS FOR WATER TREATMENT USING NANO MATERIALS……..175

Leticia García-Cruz, Vicente Montiel, Jesús Iniesta
HYBRID MEMBRANES BASED ON CHITOSAN AND POLY (VINYL) ALCOHOL DOPED WITH GRAPHENE NANOSHEETS……..178
Naiara Hernández Ibáñez , Alicia Gomis Berenguer , Conchi O. Ania , Vicente Montiel, Jesús Iniesta
FORMATE DEHYDROGENASE IMMOBILIZATION ONTO MESOPOROUS CARBONS FOR CO_2 ELECTROCHEMICAL REDUCTION…….180
Andrés Martín, Naiara Hernández Ibáñez, Ignacio Sanjuan Moltóz, Vicente Montiel, Jesus Iniesta
THE ELECTROCHEMISTRY OF HALOCYTOSINES AT GRAPHENE MATERIALS TOWARDS EPIGENETIC SENSING……...182
Абдрахманова Л.А., Чутаев Б.Р. , Хозин В.Г., Низамов Р.К.
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ……...184
Мележик А.В., Алехина О.В., Ткачев А.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА……187
Баранов А.А., Чугай Д.И., Новикова Г.А., Новиков О.И., Пятигорский А.И.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАРБОКСЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ АДГЕЗИВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ……..190
Дан В.П., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В СРЕДЕ АРГОНА……...193
Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М.
ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ЕГО НАГРЕВЕ ОТ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 300 ^{o}C……..196
Блинов С.В., Блинова Е.Ю.
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ИЗДЕЛИЯХ ВООРУЖЕНИЯ, ВОЕННОЙ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ (ВВСТ)……199
Бурмистров И.Н., Горшков Н.В., Аншин С.М.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ САЖЕЙ……202
Возняковский А.А., Кольцова Т.С., Кидалов С.В., Скворцова А.Н.
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И РЕГУЛИРУЕМОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ……...206
Возняковский А.А., Кольцова Т.С., Кидалов С.В., Возняковский А.П.
СИНТЕЗ ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА. ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА……..210
Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В., Горшков В.И., Травин Г.Н.
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИЛЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ…….214
Мележик А.В., Алехина О.В., Герасимова А.В.
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧЕРНИЛ…….217
Горенская Е.Н., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.
СИНТЕЗ N-ДОПИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ……....220
Горшков Н.В., Артюхов Д.И., Киселев Н.В., Бурмистров И.Н.
ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ МУНТ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ….223
Горшкова А.Р., Москова М.М., Шубин И.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ……...226
Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Слепцов В.В., Ковынева Н.Н., Горшков Н.В., Никитина Н.В.
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ «БУСОФИТ» ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ…….229

Данилов Е.А., Дмитриева В.С., Николаева А.В., Самойлов В.М.
СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ ПРЯМОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ……232
Егорова М.Н., Томская А.Е., Смагулова С.А., Капитонов А.Н., Алексеев А.А.
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ……...235
Ермакова А.С., Чайка М.Ю., Горшков В.С., Кравченко Т.А.
ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ…….239
Иванова А.Г., Загребельный О.А., Ермолаев В.К., Шилова О.А.
СИНТЕЗ, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА MnO_2@C ДЛЯ ЭЛЕКТРОДА ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА……...242
Ефимов А.А., Уразов М.Н., Арсенов П.В., Иванов В.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУР СФОРМИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННЫХ СТРУЙ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ……245
Зай Яр Лвин, Шешин Е.П., Ньен Чан Чжо
ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСТОЧНИКА СВЕТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН……248
Захаров Н.А., Шелехов Е.В., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Ткачев А.Г.
ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОПОЛИМЕРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ……...250
Захаров Н.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Орлов М.А., Алиев А.Д., Киселев М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В., Ткачев А.Г., Новиков В.П., Кузнецов Н.Т.
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ХАРАКТЕР ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ……..253
Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Буракова И.В. , Ткачев А.Г.
ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИГРАФЕНА И КОМПОЗИТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ……....256
Коботаева Н.С., Скороходова Т.С., Раздъяконова Г.И.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ»: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА…….258
Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A.S., Shchegolkov A.V., Burkov A.A., Anachenko B.A., Baskevich O.V., Henn F., Mehdi, A., Deabate, S., Bantigneis, J.-L.
OBTAINING OF NICKEL HYDROXIDE BY HIGH-TEMPERATURE TWO-STEP SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF NANOCARBON……262
Кодолов В.И., Тринеева В.В.
ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕЗОСКОПИКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ……..265
Куркина И.И., Смагулова С.А., Антонова И.В.
СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, СОЗДАННЫХ ИЗ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОЙ ГРАФЕНОВОЙ СУСПЕНЗИИ……..268
Галунин Е.В., Курносов Д.А., Буракова И.В., Бураков А.Е., Герасимова А.В., Кучерова А.Е., Краснянский М.Н……271
НАНОКОМПОЗИТ $CoFe_2O_4$/ ГРАФЕН ДЛЯ АДСОРБЦИИ Cu (II)
Лвин Наинг Вин, Шешин Е.П.
ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ТОК АВТОЭМИССИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ……..274
Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П.
ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ…….276
Летенко Д.Г., Пухаренко Ю.В., Чарыков Н.А., Семенов К.Н., Куриленко А.В.
IMPACT RESISTANCE OF CEMENT CONCRETE AND GYPSUM NANOMODIFIED BY WATER-SOLUBLE FULLERENOLS ……..…280

Литовка Ю.В., Лвеле Эмануел
СНИЖЕНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ВВЕДЕНИЕМ ГРАФЕНА В ЭЛЕКТРОЛИТ……..283
Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф.
СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИ Х УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ……..285
Мильчанин О.В., Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Мемето в Н.Р., Парфимович И.Д., Пархоменко И.Н.
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГРАФЕНОВЫМИ СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ……..…..287
Мкртчян Э.С., Курносов Д.А., Буракова И.В., Бураков А.Е., Бабкин А.В., Нескоромная Е.А.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОИОННОЙ ТОЧКИ ПРОДУКТА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА (УРОТРОПИНА)……290
Мосеенков С.И., Заворин А.В., Голубцов Г.В., Кузнецов В.Л.
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ…….293
Кодолов В.И., Копылова А.А., Мустакимов Р.В., Пигалев С.А., Теребова Н.С.
МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙ, ФОСФОР И СЕРУ СОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ…….296
Мустакимов Р.В., Кодолов В.И.
ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО МЕДЬ/УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ……...299
Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Воропаева Н.Л.
АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ СОЛОМЫ – НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ…….302
Мье Маунг Маунг, Озол Д.И., Шешин Е.П.
АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ЛАМП УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА……305
Пуцылов И.А., Смирнов С.Е., Находнова А.В., Пономарева Д.В., Данилов Е.А., Тимощук Е.И., Самойлов В.М.
ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНА ПРЯМОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ В КАТОДАХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА…...308
Ньен Чан Чжо, Шешин Е.П., Зай Яр Лвин
ОБЗОР ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕТНЫХ ИСТОЧНИКАХ СВЕТА……..310
Бабкина И.В., Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Панков С.Ю., Ситников А.В.
СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ ZnO – АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД……..313
Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Мильчанин О.В., Гринченко М.В., Мемето в Н.Р.
РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С ГРАФЕНОВЫМИ И ФЕРРИТНЫМИ ДОБАВКАМИ……..316
Пасько Т.В., Сорокин Р.А., Пасько А.А.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ…….319
Ткачев А.Г., Овчинников К.А., Бартко Р.В., Мемето в Н.Р., Першин В.Ф.
ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИКАТОРЫ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК……..322
Першин Ю.В., Караваева Н.М., Кодолов В.И.
КОНЦЕНТРАТЫ CU/C НАНОКОМПОЗИТОВ……...325
Поляков А.Ю., Полякова Н.Ю., Лебедев В.А.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОТРУБОК WS_2……...328
Попов А.И.
ФОРМИРОВАНИЕ ГОТОВНОСТИ К ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО СОЗДАНИЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ…….....331

Попова А.А., Щегольков А.В.
УПРАВЛЯЕМЫЙ ТЕПЛОВОЙ АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ……335
Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Краснов В.В., Яковлева Е.В.
СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ…….338
Климин В.С., Резван А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННОЙ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ……341
Климин В.С., Резван А.А.
ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА СЕНСОРА ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР……...344
Рысаева Л.Х., Баимова Ю.А.
ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ……...347
Шешин Е.П., Ситник В.А., Huda Kh. Mjmaa
СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК……..350
Старков В.В., Седловец Д.М., Гостева Е.А.
ВАРИАТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК……352
Таров Д.В., Таров В.П., Шубин И.Н.
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……...355
Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю., Губин С.П.
ГРАФЕН КОМПАНИИ ООО «АККО ЛАБ» И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ……358
Толчков Ю.Н., Михалева З.А.
НАНОМОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БАЛЛАСТНЫХ ПОКРЫТИЙ ТРУБОПРОВОДОВ……361
Торосян К.С., Пак Чир Ген, Геворкян Э.С., Московских Д.О., Андреев В.Г., Торосян С.С.
ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА (SiC-Al_2O_3 –(ZrO_2-10 %Fe_2O_3))……...364
Кулаков А.В., Ранцев-Картинов В.А., Тютюнник В.М.
ПРИМЕНЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МНОГОЦЕЛЕВЫХ МОДУЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДЕЗИНТЕГРАТОРОВ/АКТИВАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНО-ПРОДУКТОВ……367
Усольцева Н.В., Березина Е.В., Смирнова А.И., Остапенко Д.С., Гвоздев А.А., Ткачев А.Г.
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ……...372
Хамизов Р.Х., Бахия Т., Конов М.А., Бавижев М.Д.
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ГИДРОФИЛЬНЫЙ АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ……..375
Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Маштакова В.В.
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТУБКИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ……..378
Хмелев В.Н., Цыганок С.Н., Барсуков Р.В., Хмелев М.В.
УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ……380
Шилова О.А., Хамова Т.В., Власов Д.Ю., Панова Г.Г., Копица Г.П., Глебова И.Б., Синельников А.А., Долматов В.Ю.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ БИОАКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ……383
Шульга Е.В., Гончарова М.А., Насибулин А.Г.
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ УНТ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ АЭРОЗОЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ……386

Шульга Ю.М.
ПЕЧАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ……388
Щегольков А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА……...391
Щегольков А.В., Краснянский М.Н., Ткачев А.Г.
ТЕРМОУСТОЙЧИВЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ……..394
Ягубов В.С., Нагдаев В.К., Меметов Т.Р., Зенчева Н.В.
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ (УНМ) В КАЧЕСТВЕ МАРКЕРОВ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ГСМ) И СПОСОБ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ……..397
Ягубов В.С., Мележик А.В., Столяров Р.А., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПЕРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И ПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МАШИНОСТРОЕНИИ……401
Яковлев А.В., Краснов В.В., Рахметулина Л.А., Яковлева Е.В.
СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА……..405
Яковлев Е.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В.
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ……...408
Яковлева Е.Ю., Шундрина И.К.
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА, НАНЕСЕННОГО НА ДИАТОМИТОВЫЙ НОСИТЕЛЬ……411
Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Рахметулина Л.А., Фролов И.Н.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В КОМБИНИРОВАННОМ НИТРАТ-СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ……413

СЕКЦИЯ 4. МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ……..417
Алемасова Н.В., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Прокофьева Л.А.
ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА БОЭМА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА……418
Аль-Саади Дар Али Юсуф, Першин В.Ф., Дивин А.Г., Мозгова Г.В., Остриков В.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК……...421
Едапина А.Б., Пасько Т.В., Пасько А.А.
ОЦЕНКА СТРАТЕГИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НАНОИНДУСТРИИ НА ПРИМЕРЕ «ДОРОЖНЫХ КАРТ»……...424
Осипов А.А.
ЭКСПРЕСС АНАЛИЗ И МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА……428
Рухов А.В.
ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИНЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……431
Туголуков Е.Н.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ……434
Филиппов С.В., Колосько А.Г., Попов Е.О., Щегольков А.В., Теруков Е.И.
МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛЕВЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ……...436

СЕКЦИЯ 1.

ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РЕГИОНАЛЬНОГО НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

MAIN RESULTS OF THE SCIENTIFIC AND PRODUCTION ACTIVITIES OF THE REGIONAL NANOTECHNOLOGICAL CLUSTER

Alexey Tkachev
D.Sc., Professor, Head of the Department "Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing"
Tambov State Technical University
General Manager of "NanoTechCenter" LLC
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»
Тамбовский государственный технический университет
Генеральный директор ООО «НаноТехЦентр»
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В данном сообщении излагаются итоги деятельности организаций, формирующих нанотехнологический кластер Тамбовской области – ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», АО «ЗАВКОМ» и ООО «НаноТехЦентр». Результаты работы касаются научно-исследовательской, проектно-конструкторской, организационной деятельности, а также международных связей. Приведены примеры новых объектов – технологий и оборудования для синтеза графенсодержащих наноматериалов и продуктов на их основе.

ABSTRACT

This communication outlines the results of the activities of the institution and enterprises that form the nanotechnological cluster of the Tambov Region - Tambov State Technical University, "ZAVCOM" JSC, and "NanoTechCenter" LLC. These results are related to research, design and organizational activities, as well as international relations. The examples of new facilities are provided– technologies and equipment for synthesizing graphene-containing nanomaterials and products on the basis thereof.

Ключевые слова: графеновые пластинки; углеродные нанотрубки; композиционные материалы; технологическое оборудование; партнѐры.

Keywords: graphene nanoplatelets; carbon nanotubes, composite materials; technological equipment; partners.

Проведение научно-исследовательских, а затем опытно-конструкторских работ по наноуглеродной тематике в г. Тамбове, начавшееся в 2004 году, позволило к настоящему моменту сформировать на территории региона консорциум организаций, ориентированных на решение задач синтеза и применения углеродных наноструктур. Научно-исследовательский потенциал консорциума сосредоточен на кафедрах ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный технический университет" и, в первую очередь, на кафедре «Техника и технологии производства

нанопродуктов». В формировании фундаментальных основ синтеза углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, графенов, гибридных наноструктур), а также продуктов на их основе, принимает участие коллектив учѐных, включающий академиков РАН (Бузника В.М. и Мясоедова Б.Ф.), 8 докторов наук и около 20 кандидатов наук различных отраслей знаний. В университете успешно работает Центр коллективного пользования с самым передовым оборудованием для характеризации нанообъектов, ряд исследовательских лабораторий, в т.ч. по исследованию процессовсинтеза углеродных наноматериалов (УНМ) различной структуры, изучению сорбционных свойств наноуглерода, созданию функционализированных форм наноуглерода и др.

За 2016-2017 год сотрудниками кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» защищена 1 докторская и 3 кандидатских диссертации, получено 8 патентов РФ, опубликовано более 150 статей в рецензируемых изданиях, причѐм несколько в высокорейтинговых журналах 1-го квартиля.

Этот период отмечен важным событием – молодые учѐные кафедры получили Премию Правительства РФ в области науки и техники за комплекс работ по синтезу и применению УНМ «Таунит».

Долгожданным событием стало открытие в 2016 году объединѐнного (совместно с Воронежским государственным техническим университетом и Саратовским государственным техническим университетом имени Ю.А, Гагарина) диссертационного совета по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки); 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология) (технические науки) «Нанотехнологии и наноматериалы». По специальности «Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)» это первый в России Совет, деятельность которого, несомненно, должна способствовать повышению качественного уровня научных работ в области нанотехнологий.

В 2017 году успешно завершены работы по выполненным НИР и ОКР, поддержанных в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и Постановления Правительства РФ №218 от 09 апреля 2010 года. Создана опытно-промышленная основа для организации производства графенсодержащих материалов и полупродуктов на их основе, которая базируется на ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Годовая производительность имеющегося оборудования составляет более 2000 кг многослойных углеродных нанотрубок, несколько десятков килограммов графеновых нанопластинок и мезопористых углерод-углеродных материалов. Организован производственный участок по функционализации УНМ производительностью до 300 кг в год с возможностью расширения объѐмов производства. Комплект оборудования, на котором реализуются разработанные технологии функционализации наноматериалов, работает в

автоматическом режиме и предусматривает возможность расширения линейки обрабатываемых продуктов.

Для получения наномодифицированных концентратов на основе полимерных материалов (полипропилен, фторопласт, АБС, полиэтилен и др.) организован участок, оснащѐнный дозирующим, экструзионным, измельчающим и др. оборудованием, с мощностью, достаточной для производства опытных партий нанопродуктов различных областей применения.

Следует отметить, что проектирование и изготовление нестандартных машин и аппаратов для вновь организованных опытно-промышленных объектов выполнено АО «ЗАВКОМ» (г. Тамбов), роль которого в функционировании регионального кластера нанотехнологий нельзя переоценить. Использование самых передовых на сегодняшний день производственных технологий позволяют изготовить оборудование высокого качества.

В рамках реализации стратегии дальнейшего развития имеющегося научного и промышленного потенциала проводятся работы по созданию принципиально новых наноструктур, требования к которым определяются предприятиями – потенциальными потребителями этих материалов.

Так, была создана установка для синтеза линейки мезопористых углерод-углеродных материалов с высокой (более 3000 $м^2$/г.) удельной поверхностью и возможностью получения заданных размеров нано- и мезопор производительностью 400 г в смену. Заинтересованность в таких наноматериалах проявили предприятия-производители суперконденсаторов и ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА» (г. Тамбов) для создания принципиально-новых средств индивидуальной защиты.

В различной стадии готовности находятся пилотные установки для получения оксида графена производительностью 150 г в смену, и графена, допированного азотом – эффективного электропроводящего наполнителя лакокрасочных, клеевых составов и различных видов полимерных структур– производительностью 100 г в смену. Интерес к масштабированию данных технологий проявляют сразу несколько китайских предприятий.

Хочется констатировать значительное повышение интереса отечественных организаций к вопросу использования УНМ в целях улучшения качественных показателей выпускаемых ими продуктов.

На протяжении ряда лет нами проводились работы по использованию графена как основного компонента модификатора пластичных смазок и моторных масел. Положительный эффект был подтверждѐн в ходе испытания резьбоуплотнительных смазок в ООО НИПП «Вальма» (г. Самара), пластических смазок - ОАО «ЭлИНП» (г. Новокуйбышевск), ООО «ИНТЕСМО» (г. Волгоград) и др. Смазочные композиции с использованием гибридных форм наноуглерода проходят испытание в ГНИИХТЭОС (г. Москва), ФАО «25 ГОСНИИ химмотологии» МО РФ и в Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск).

Для получения опытных партий этого модификатора была создана установка производительностью до 1,8 кг/час, обеспечивающая получение гомогенизированного продукта высокого качества.

Полученный научно-технический задел в данном направлении, позволил получить поддержку данных исследований в рамках ФЦП «Исследования и разработки». Индустриальным партнѐром в проекте выступает АО «ВНИИ НП» (г. Москва).

На стадии внедрения в производство находятся модифицирующие добавки, сертифицированные в системе добровольной сертификации «Наносертифика», в балластные бетоны производимые ООО «БТСВАП» (г. Астрахань) и ООО «Трубопроводные покрытия и технологии» (г. Волжский).

Для ПО «Машиностроительный альянс» (г. Челябинск) разработан клеевой состав специального назначения с высокими характеристиками пластичности, адгезии и электропроводности (0,06 См).

Электропроводящие электродные материалы для 3D печати на различной полимерной основе проходят испытания на АО «ЦНИТИТехномаш» (г. Москва), ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (г. Москва), ООО «ПринтПродакт» (г. С.-Петербург).

В интересах японских партнѐров (VisionDevelopmentLtd.) совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе ведутся работы по созданию композита Al/УНМ.

Модифицированные формы углеродных нанотрубок в составе резиновых смесей массивных шин двойного назначения испытаны с положительным эффектом в ООО «НПКЦ Веском» и испытательном центре ПАО «Нижнекамскшина».

С рядом научных и производственных организаций РФ, а также китайскими партнѐрами, проводятся работы по созданию новых электродных материалов накопителей энергии и наноструктурированных композиционных материалов конструкционного назначения. Так, на ОАО «Элеконд» (г. Сарапул) получены положительные результаты испытаний по улучшению свойств суперконденсаторов с рутениевыми редокс-электродами, эксплуатируемым при низких (-60^0 С) температурах.

За последние два года значительно укрепилось международное сотрудничество университета в области углеродных нанотехнологий. Мы тесно сотрудничаем с китайскими партнѐрами, в частности:с Центром международного сотрудничества и Институтом высоких технологий Академии наук провинции Хэйлунцзян (г. Харбин), Харбинским инженерным университетом, компаниями «Хуашэн Шимо», BTR и Wanxin Graphite Valley, Worley International Ltd., Hunan Kuutai Engineering Ltd. и др.

ТГТУ стал одним из учредителей «Российско-китайского научно-исследовательского института графена». Наши сотрудники приняли участие в Международной Конференции по новым материалам (г. Нанкин, 2017). Международной выставке высоких технологий «CHINA – 2016 (г. Шэньчжэнь)».

Наряду с китайскими, налажены контакты с научно-исследовательскими и учебными организациями Индии, Испании, Германии, Малайзии, Японии, Южной Кореи, Чехии, Италии, Словакии, Белорусси, Казахстана.

В заключении должен констатировать, что, несмотря на очевидный прогресс в результативности научных разработок нанотехнологического характера, проблема низкой эффективности прикладных проектов по использованию графенсодержащих материалов остаѐтся крайне актуальной. В России отсутствует общенациональная программа развития промышленного производства графенов и материалов на их основе как это сделано, например, в Китае и Южной Корее, имеет место низкий уровень бюджетного финансирования этого, безусловно, приоритетного направления современного материаловедения.

NOVEL METHOD FOR HALOGENATION OF GRAPHENE OXIDE

Héctor Aguilar-Bolados
Doctor of Chemistry, Postdoctoral Researcher
University of Chile
Santiago, Chile
E-mail: haguilar@ciq.uchile.cl
Raul Quijada Abarca
PhD Polymer Science, Full Professor
University of Chile
Santiago, Chile
E-mail: raquijad@ing.uchile.cl
Mehrdad Yazdani-Pedram
PhD Polymer Science, Full Professor
University of Chile
Santiago, Chile
E-mail: mayzdani@ciq.uchile.cl

ABSTRACT

The production of functionalized graphene with various groups, such as halogens and nitrogenous groups is a topic of current interest, because these functional groups can provide to graphene special physical or chemical characteristics which expands its range of application. In this work we report a simple pathway for the functionalization of graphite oxide by a fluorination reaction that allowed to reach fluorine content of 5.1 at. %. Likewise, this reaction allowed to significantly decreasing the oxygen content of the graphite oxide.

Keywords: functionalized graphene oxide; deoxofluorination.

Graphene is classified as a semi-metallic or zero-gap material. The semi-metallic materials are those that do not present an energy difference between their valence and conduction bands. In graphene these bands correspond to conical valleys that are in contact without overlapping in highly symmetrical points [1]. This has limited the use of graphene in the manufacture of electronic devices, where semi-conductives are preferred materials [2, 3]. There are different strategies to modify the band structure of the graphene, favoring the increase of its band gap. These strategies consist mainly in the covalent functionalization of graphene by halogenation, oxidation and hydrogenation reactions, among others. Among different types of functionalization of graphene, halogenation has a more marked effect on the band gap. This is because the halogen atoms covalently bonded to the graphene network generate a hybridization change of the carbon atoms from sp2 to sp3 to which they are bonded. This affects the electronic properties of the material structure at local level. The fluorine atoms covalently bonded to the graphene would correspond to the groups that have the greatest effect on the graphene band structure [3]. To date, various methods of graphene fluorination have been reported [4 – 9]. This work reports the deoxyfluorination reaction of graphite oxide by the use of a diethylaminodifluorosulfinium salt (fig. 1).

The graphite oxidation procedure was as follows. 5 g of graphite oxide was added to 100 ml of fuming nitric acid in a reactor at 0 °C with magnetic stirring. Then, 40 g of potassium chlorate was added slowly and allowed to react for 22 hours in an anhydrous environment. After the reaction time, the mixture was poured into 500 ml

of cold distilled water. The resulting suspension was centrifuged at 5000 rpm for 5 min and the solid obtained was washed with large amount of distilled water, discarding the supernatant. This was repeated numerous times until a supernatant with pH ~ 7.0 was obtained. The obtained solid was dried at 70 °C for 12 hours.

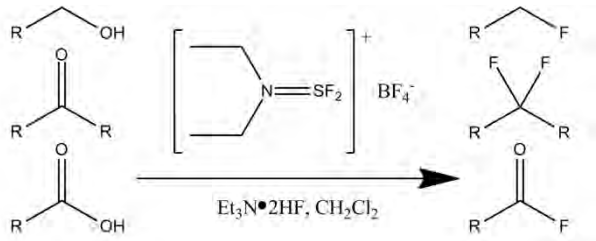


Fig.1. Deoxyfluorination reaction.

The Deoxyoflurination of graphite oxide was as follows. Measured amounts of dichloromethane, diethylaminodifluorosulfinium tetrafluoroborate salt, triethylamine and triethylamine trifluoride were added to a 250 ml capacity two-inlet thermoregulated reactor under nitrogen gas flow. The reactants were allowed to be mixed homogeneously by magnetic stirring and then 1.46 g of graphite oxide was added slowly. After all graphite oxide was added, the reaction was maintained under stirring at 0 °C for 30 minutes and then at 25 °C for 20 hours. The reactor was then connected to a reflux system and the suspension was left under reflux at 40 °C for 2 hours. After this time, the suspension was brought to room temperature and then 50 ml of sodium bicarbonate was added to stop the reaction. The resulting suspension was centrifuged at 5000 rpm for 5 min and the solid obtained was washed with a large amount of distilled water, discarding the supernatant. This was repeated numerous times until a supernatant with pH ~ 7.0 was obtained. The obtained solid was dried at 70 ° C for 12 hours.

Table 1 shows the percentage atomic concentration of C, O and F in the different graphite compounds determined by X-ray photoelectron emission spectroscopy (XPS). It is observed that the presence of oxygen in graphite increases once the oxidation reaction is carried out. This indicates that the oxidation reaction of the graphite has been effective. From XPS analysis of the sample of fluorinated graphite oxide a decrease of 16.3 % in the oxygen content with respect to the sample of graphite oxide is observed. Also, it is observed that the content of fluorine reaches 5.1 at. % indicating that the deoxyfluorination reaction was effective. The presence of S and N were also observed.

Table 1. Percent atomic concentration of C, O and F in graphite, graphite oxide and fluorinated graphite oxide determined by XPS.

Atomic concentration (%)					
Sample	C	O	F	S	N
Graphite	92	8			
Graphite Oxide	70.3	29.6			
Fluorinated Graphite Oxide	74.6	13.0	5.1	2.7	4.4

Fig. 2 shows SEM images of graphite oxide (G), graphite oxide obtained by the Brodie method (GOb) and its fluorinated and dialyzed derivative (DGOb-F). Graphite (a) shows a greater presence of platelets without larger irregularity on its surface than graphite oxide (b) where there is a certain degree of defect in the graphene sheets with

the highest degree of exfoliation. The DGOb-F (c) exhibits laminar structure with greater degree of exfoliation and higher degree of defects.

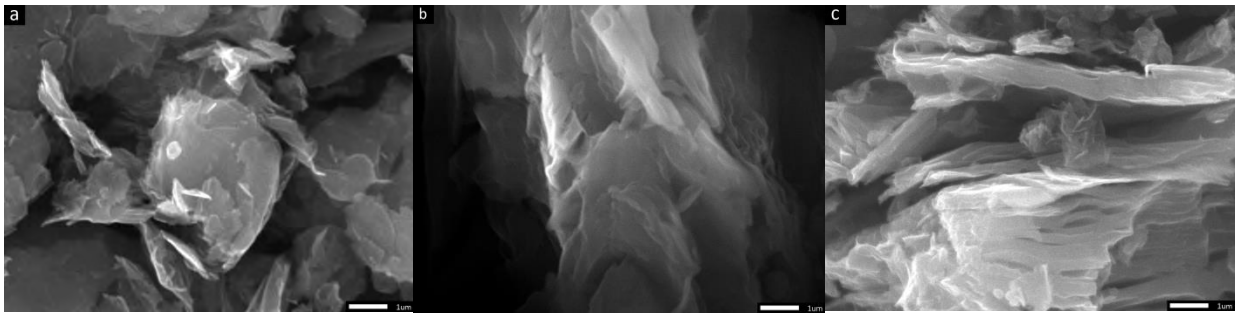


Fig.2. SEM images of graphite, graphite oxide and fluorinated graphite oxide.

The results presented indicate that the deoxyfluorination reaction is effective for the functionalization of graphite oxide with fluorine groups. Likewise, a decrease in the oxygen content in the graphite structure was observed as a consequence of this reaction.

Acknowledgements

This research was supported by the National Commission for Scientific and Technological Research (CONICYT), Chile, under Postdoctoral Fellowship No. 3170104 granted to H.Aguilar-Bolados and the Vice Presidency of Research and Development (VID), Universidad de Chile, Chile, under Project Enlace VID N°ENL010/2017 granted to M.Yazdani-Pedram.

References:

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Jiang S.V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 2004, Vol. 306, pp. 666-669.

2. Balog R., Jorgensen B., et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. Nature Materials, 2010, Vol. 9, pp. 315-319.

3. Koo J., Huang B., Lee H., et al. Tailoring the Electronic Band Gap of Graphyne. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol. 118, pp. 2463-2468.

4. Feng W., Long P., Feng Y., et al. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications. Advanced Science, 2016, Vol. 3, pp. 1500413.

5. Nair R.R., Ren W., Jalil R., et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon, Small Vol. 6, 2010, pp. 2877-2884.

6. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E., et al. Properties of Fluorinated Graphene Films. Nano Letters, 2010, Vol. 10, pp. 3001-3005.

7. Gao X.G., Tang X.W. Effective reduction of graphene oxide thin films by a fluorinating agent: Diethylaminosulfur trifluoride. Carbon, 2014, Vol. 76, pp. 133-140.

8. Dubois M., Guerin K., Ahmad Y., et al. Thermal exfoliation of fluorinated graphite. Carbon, 2014, Vol. 77, pp. 688-704.

9. Samanta K., Some S., et al. Highly hydrophilic and insulating fluorinated reduced graphene oxide. Chemical Communications, 2013, Vol. 49, pp. 8991-8993.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА БАКТЕРИИ *E. COLI*

GRAPHENE OXIDE INFLUENCE ON BACTERIA OF *E. COLI*

Yulia Altabaeva
Student
Tambov State University of G.R. Derzhavin
Tambov, Russia
E-mail: altabaevayv@mail.ru
Alexander Gusev
Doctor of Biological Science, associate professor
Director of Research Institute of Ecology and Biotechnology
Tambov State University of G.R. Derzhavin
Tambov, Russia
National University of Science and Technology "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: nanosecurity@mail.ru
Olga Zakharova
PhD, Leading Specialist of the Center
for Environmental Programs
Tambov State University of G.R. Derzhavin
Tambov, Russia
National University of Science and Technology "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: olgazakharova1@mail.ru

Алтабаева Юлия Викторовна
студент
Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина
Россия, г. Тамбов
E-mail: altabaevayv@mail.ru
Гусев Александр Анатольевич
д.б.н.,доцент, директор
НИИ экологии и биотехнологии
Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина
Россия, г. Тамбов
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
Россия, г. Москва
E-mail: nanosecurity@mail.ru
Захарова Ольга Владимировна
к.б.н, ведущий специалист
Центра экологических программ
Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина
Россия, г. Тамбов
Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»
Россия, г. Москва
E-mail: olgazakharova1@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлено исследование влияния оксида графена (GO), полученного путем химической эксфолиации графита на бактерии. Установлено снижение флуоресценции бактерий в питательной среде при всех концентрациях графена, однако в физиологическом растворе наблюдалось небольшое увеличение показателя по сравнению с контролем с общим снижением флуоресценции. Вероятно, в отсутствие питательных веществ в соляной среде графеновые хлопья являются аттракторами для питания бактерий. Таким образом, состав среды является фактором, определяющим токсичность GO по отношению к *E. coli*.

ABSTRACT

In this paper presents an investigation of the effect of graphene oxide (GO), obtained by chemical exfoliation of graphiteon bacteria.A decrease in the fluorescence of bacteria in the nutrient medium was observed nearat all concentrations of graphene, however, a slight increase in the RFU was observed in the physiological solution compared to the control with a general decrease in fluorescence. Probably, in the absence of nutrients in the salt environment, GO flakes are attractors for feeding bacteria. Thus, the composition of the medium is a factor determining the toxicity of GO in relation to *E. coli*.

Ключевые слова: оксид графена; антибактериальные свойства; *E. coli*.
Keywords: graphene oxide; antibacterial properties;*E. coli*.

Двумерный монокристаллический материал графен и его оксиды привлекают все большее внимание ученых как перспективный наноматериал для различных биологических и медицинских приложений. По существующим данным, графен, с одной стороны, обладает антибактериальными свойствами [1, 2], с другой – является биосовместимым материалом, т.е. клетки могут расти на подложке из графена [3, 4]. Данная работа направлена на исследование влияния оксида графена (GO) на жизнеспособность модельного вида грамотрицательных бактерий *E. Coli* в экспериментах *invitro* в двух видах сред.

В работе использовался образец оксида графена, полученный путем химической эксфолиации графитовых хлопьев методом Хаммерса [5].

Суспензии готовили на основе дистиллированной воды. Рабочие концентрации – 2,5; 0,25; 0,025 и 0,0025 г/л. Для оценки влияния на бактерии использовали рекомбинантную *E.coli*, трансформированную плазмидой RSETem GFP. В качестве сред использовали питательную среду (NB, Sigma Aldrich) и физиологический раствор. Измерения проводились на микропланшетном ридере Synergy H1 с определением флуоресценции GFP на em485 нм, ex528 нм. Клеточный раствор инкубировали в течение 17 ч при 37 °C.

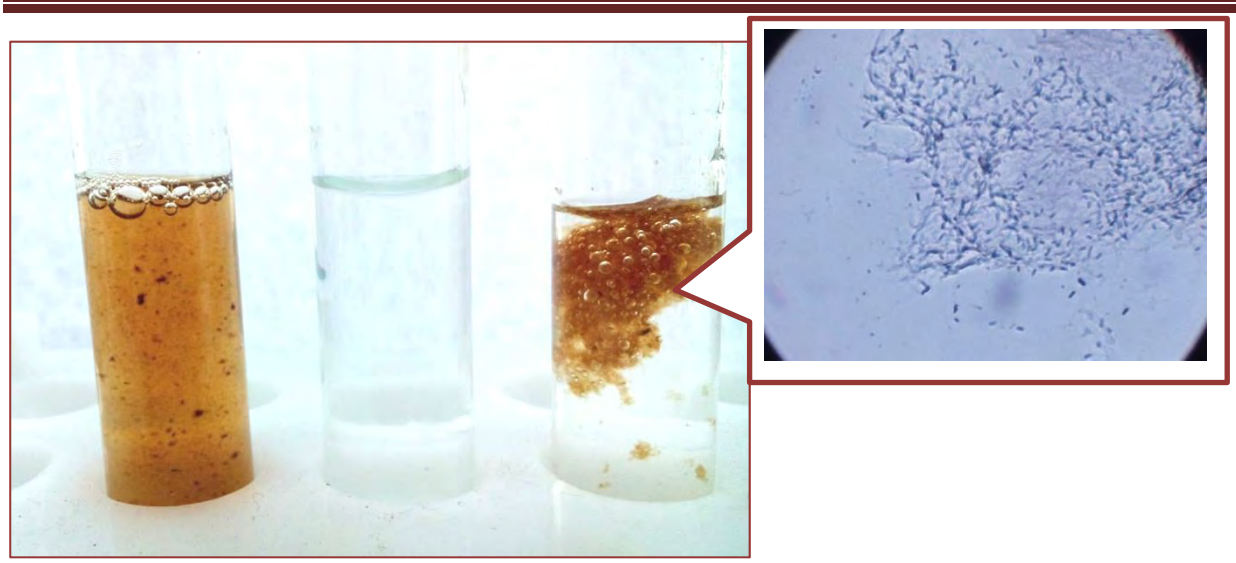
Полученные результаты показали, что при добавлении оксида графена в питательную среду (NB) жизнеспособность бактерий снижалась. Отмечено достоверное уменьшение флуоресценции *E.coli*, пропорциональное увеличению концентрации графена. При 0,0025 г/л исследуемый показатель был ниже контрольного значения в 2 раза, а при 2,5 почти в 10 раз – 2861 ед., против 26966 в контроле.

Однако при замене питательной среды на физиологический раствор, токсические свойства оксида графена кардинально менялись – при концентрациях 0, 0025 и 0,025 г/л зафиксировано достоверное увеличение флуоресценции относительно контроля на фоне общего снижения данного показателя. Вероятно, в данном случае GO выступает в качестве аттрактора для бактерий, т.е. воспринимается бактериями как питательные вещества, которых не хватает в физиологическом растворе. Данное предположение подтверждается наблюдаемым в ходе эксперимента взаимодействием оксида графена и бактерий в среде физиологического раствора (рис. 1).

На фотографии, полученной методом оптической микроскопии (рис. 1), видны скопления бактерий, локализующихся преимущественно в области частиц графена. В ряде работ показано, что бактерии могут «поедать» кислород с поверхности оксида графена [6, 7].

Однако стоит отметить, что при более высоких дозах (0,25 и 2,5 г/л) все же отмечено ингибирование роста бактерий.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что важнейшую роль при оценке влияния графена на бактерии играет природа экспериментальной среды, которая может существенно менять антибактериальные свойства GO.



а *б* *в*

Рис.1. Экспериментальные суспензии: 1 – раствор оксида графена, 2 – бактериальная суспензия, 3 – раствор оксида графена с добавлением бактерий.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение 14.574.21.0159 от 26.09.2017).

Список литературы:

1. Kurantowicz N., Sawosz E., Jaworski S., et al. Interaction of graphene family materials with Listeria monocytogenes and Salmonella enterica. Nanoscale Research Letters, 2015, Vol. 10, no. 1, pp. 23.

2. Pham V.T., Truong V.K.,Quinn M.D. et al. Graphene induces formation of pores that kill spherical and rod-shaped bacteria. ACS Nano, 2015, Vol. 9, no. 8, pp. 8458-8467.

3. Nguyen, T.H., Lin M., Mustapha A. Toxicity of graphene oxide on intestinal bacteria and Caco-2 cells. Journal of Food Protection, 2015, Vol. 78, no. 5, pp. 996-1002.

4. Nanda S.S., Seong Soo A.A., Dong K.Y. Oxidative stress and antibacterial properties of a graphene oxide-cystaminenanohybrid. International Journal of Nanomedicine, 2015, Vol. 10, pp. 549-556.

5. Guerrero-Contreras J., Caballero-Briones F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. Materials Chemistry and Physics, 2015, no. 1-12, pp.153.

6. Raghuraj S.Ch., Pandey A., Qureshi A., et al. Nanomaterial resistant microorganism mediated reduction of graphene oxide. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, Vol. 146, pp. 39–46.

7. Gurunathan S., Han J.W., Eppakayala V., et al. Microbial reduction of graphene oxide by Escherichia coli: A green chemistry approach. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, Vol. 102, pp. 772– 777.

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СЛОЕВ ОКСИДА ГРАФЕНА

FEATURES OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRICAL RESISTANCE OF GRAPHENE OXIDE LAYERS

Arif Babaev
DscPhys, Head of the Laboratory, prof.
IPDSC RAS
Makhachkala, Russia
E-mail: babaev-arif@mail.ru
Marat Zobov
PHD Phys, Researcher
IPDSC RAS
Makhachkala, Russia
E-mail: marat_zobov@mail.ru
Evgeny Terukov
Dsctech, Chief researcher
IPTI RAS
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: e.terukov@hevelsolar.com
Vladimir Levitsky
PHDTech, junior researcher
IPTI RAS
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: e.terukov@hevelsolar.com

Бабаев Ариф Азимович
д.ф-м.н. зав. лаборатории, профессор
ФГБУН ИФДНЦ РАН
Россия, г.Махачкала
E-mail: babaev-arif@mail.ru
Зобов Марат Евгеньевич
к.ф-м.н научный сотрудник
ФГБУН ИФДНЦ РАН
Россия, г.Махачкала
E-mail: marat_zobov@mail.ru
Теруков Евгений Иванович
д.т.н.,главный научный сотрудник,профессор
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г.Санкт-Петербург
E-mail: e.terukov@hevelsolar.com
Левицкий Владимир Сергеевич
к.т.н., младший научный сотрудник
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г.Санкт-Петербург
E-mail: e.terukov@hevelsolar.com

АННОТАЦИЯ

Исследовано сопротивление слоя оксида графена в температурном интервале 300–550К в процессе нагрева и охлаждения. Показано гистерезисное поведение сопротивления в этом температурном интервале. Величина сопротивление слоя оксида графена в температурном интервале 300–350К постоянно, а в процессе охлаждения постоянно от 300 до 375К.

ABSTRACT

The research of a graphene oxide layer resistance over the temperature range from 300 to 550 K at a heating-cooling process reveals the hysteresis behavior of that. A value of the graphene oxide layer resistance is constant in the temperature range 300–350 K and within the interval 300– 375 K at cooling.

Ключевые слова: оксид графена; сопротивление; комбинационное рассеивание света.

Keywords: Graphene oxide; resistance; Raman scattering of light.

В настоящее время не существует единственной формулы для оксида графена (ГО), т.к. состав этого соединения определяется условиями синтеза и природой исходного графита. Часто ГО приписывают формулу $C_8O_2(OH)_2$, причем кислород находится в карбоксильных, гидроксильных, кетонных, эпоксидных и других О-содержащих группах, которые определяют кислотно-основные свойства ГО и его гидрофильность [1]. Межслоевое расстояние в

ГО меняется обратимо от 0.6 до 1.2 нм при увеличении относительной влажности продукта, что может указывать на образование сетки водородных связей между О - содержащими группами.

Под действием ультразвука в необходимых растворителях Г и ОГ образуют дисперсии. В случае Г дисперсия имеет серый цвет, в случае ОГ – желтый и темно-коричневые цвета. Г образует устойчивые дисперсии в гидрофобных растворителях и растворителях, имеющих высокое сродство к углеводородной структуре, а ОГ– в гидрофильных.

Согласно полученным данным СЭМ, приведенным на рис. 1, латеральный размер чешуек ОГ и Г составляет от 100 нм до 3–4 мкм, а толщина графеновых слоев в дисперсиях Г до 10. Компания ООО «АкКоЛаб» производит и поставляет графеновые материалы, которые не уступают и даже превосходят по характеристикам свои иностранные аналоги. Следует отметить, что восстановление оксида графена обладает рядом преимуществ по сравнению с известными зарубежными методиками: доступность, дешевизна, экспрессность, воспроизводимость, технологичность и масштабируемость, методика не требует использования токсичных и взрывоопасных реагентов, жестких условий синтеза и дорогостоящего оборудования. Для регистрации спектров КРС использовался спектрометр LabRamHR800 (производство фирмы «Horiba Jobin Yvon»). На рис. 2 приведены спектры оксида графена как функция числа слоев.

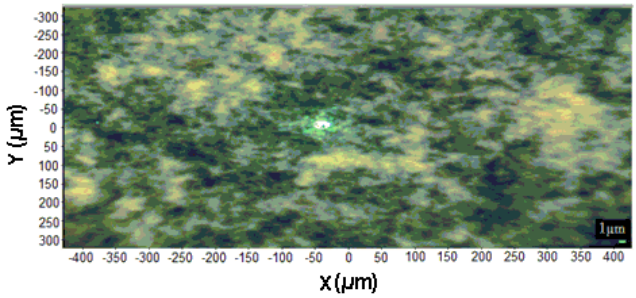


Рис.1. Микрофотографии поверхности слоя оксида графена.

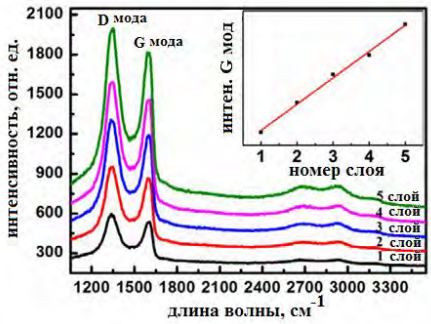


Рис.2. Спектры КРС оксида графена как функция числа слоев.

Линия *G* в спектре КРС соответствует рассеянию света в Г-точке зоны Бриллюэна на оптическом фононе симметрии E2g, порожденном планарными колебаниями атомов углерода в плоскости слоев [2]. Другой важной особенностью в спектрах КРС графена является линия *D*, появление которой обусловлено рассеянием на дефектах. Дефектом может являться любое нарушение симметрии решетки графена, например, sp3-дефекты [3], вакансии [4, 5], границы зерен [6] и др. [7–9].

Величина сопротивления оксида графена зависит от метода получения.

На рис. 3 приведены результаты исследования температурной зависимости сопротивления 4-слойного ГО в процессе нагрева и охлаждения в интервале температур 300 –550К. В процессе нагрева и охлаждения слоя оксида графена наблюдается гистерезисное поведение сопротивления.

Исследования проводились на 6 различных слоях ГО. Отметим, что сопротивление ГО при комнатной температуре $5–6\cdot10^9$ Ом. В интервале T=300–350К и T=300–375 К сопротивление постоянно при нагреве и охлаждении соответственно. Сопротивление в исследуемом интервале температур меняется на величину $10^9–6\cdot10^9$ Ом. Гистерезисное поведение сопротивления от температуры можно объяснить, предположив, что при нагреве, как и в графене, оксид графена сжимается, а при охлаждении восстанавливает свои свойства.

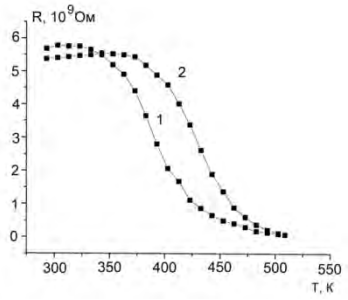


Рис.3. Температурная зависимость сопротивления слоя оксида графена в процессе нагрева – 1, и охлаждения – 2.

Список литературы:

1. Hontoria-Lucas C., Lopez-Peinado A.J., Lopez Gonzalez J.D., et.al. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. Carbon, 1995. V. 33. pp. 1585-1592.

2. Nemanich R.J., Solin S.A. First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. Physical Reviw B, 1979. Vol. 20, pp. 392-401.

3. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. Nano Letters, 2012, Vol.12, pp. 3925-3929.

4. Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H., et al. Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene. Carbon, 2010, Vol. 48, pp. 1592-1597.

5. Cancado L.G., Jorio A., Ferreira E.H., et al. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. Nano Letters, 2001, Vol.11, pp. 3190-3196.

6. Lespade P., Marchand A., Couzi M., et al. Characterisation de materiaux carbones par microspectrometrie Raman. Carbon, 1984, Vol.22, pp. 375-377.

7. Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., et al. Raman spectroscopy of boron-doped single-layer graphene. Nano Letters, 2009, Vol. 9, pp. 1433-1441.

8. Beams R., Cancado L. G., Novotny L. Low temperature Raman study of the electron coherence length near graphene edges. Nano Letters, 2011, Vol. 11, no. 3, pp. 1177-11799.

9. Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R., et al. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges. Physical Review Letters, 2004, Vol. 93, pp. 247401-247404.

НОВЫЕ ОБЪЕМНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С УНИКАЛЬНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

NOVEL BULK CARBON NANOSTRUCTURES WITH UNIQUE MECHANICAL PROPERTIES

Julia Baimova
DScPhys, Senior Researcher
Institute for Metals Superplasticity Problems RAS
Ufa, Russia
E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

Баимова Юлия Айдаровна
д.ф.-м.н., старший научный сотрудник
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
Россия, г. Уфа
E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Область разработки углеродных наноматериалов активно развивается с момента успешного экспериментального получения графена. После того, как появилось большое число работ, посвященных исследованию свойств этого уникального материала, следующие шаги могут быть направлены на создание новых объемных углеродных структур, обладающих уникальными механическими свойствами, например, отрицательным коэффициентом Пуассона. В представленной работе методом молекулярной динамики рассмотрено несколько структур на основе полиморфов углерода и исследованы их механические свойства.

ABSTRACT

Field of carbon nanomaterials engineering has been rapidly developing since the successive production of graphene. After plenty of works appeared on the structure and properties of graphene, the next step is the synthesis and studying of the complex bulk carbon nanostructures which can exhibit anomalous properties like negative Poisson's ratio. In the present work, their structural and mechanical properties are studied by molecular dynamics simulation.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры; молекулярная динамика.
Keywords: carbon nanostructures; molecular dynamics.

В настоящее время большое внимание научного сообщества привлекают углеродные наноматериалы различной размерности и морфологии, что не в последнюю очередь обусловлено интересом к новому двумерному материалу – графену, обладающему уникальными свойствами. Как стало очевидно в последние годы, на основе графена и других полиморфов углерода могут быть созданы качественно новые структуры со сложной морфологией, которые, в свою очередь, демонстрируют новые, необычные свойства [1 - 4]. Такие материалы, например, трехмерные углеродные структуры, являются перспективными для энергетики, для создания суперконденсаторов [5], в биомедицине, для создания защитных покрытий и др. Вместе с этим, большой интерес также вызывают «отрицательные» материалы, например, ауксетики (то есть материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона) [6], материалы с отрицательным коэффициентом теплового расширения, трехмерные материалы с отрицательной сжимаемостью и др. Аномальные свойства таких материалов интересны как с чисто научной точки зрения, так и ввиду того, что они могут лечь в основу новых технологий.

В данной работе методом молекулярной динамики осуществляется поиск новых устойчивых углеродных структур и изучаются их физические и механические свойства. Примеры рассмотренных структур показаны на рис. 1. Основной целью работы является попытка установить связь между свойствами углеродных структур и изменением их структурных характеристик. Другим эффективным способом управлять свойствами материала является упругая и/или неупругая деформация.

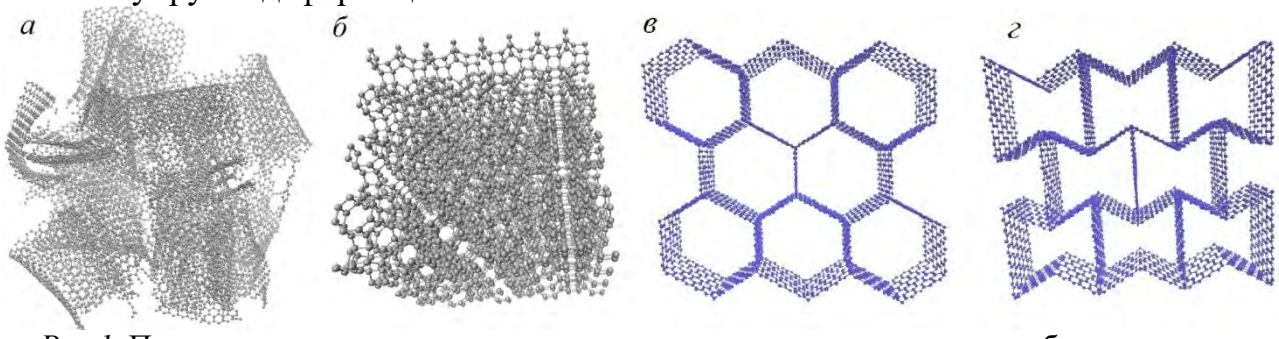


Рис.1. Примеры трехмерных углеродных структур с различным типом гибридизации: (а) sp^2, (б) sp^3, (в, г) смешанная sp^2-sp^3.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методики изменения свойств материала посредством изменения их структурных характеристик, что, в свою очередь, может быть сделано либо в процессе синтеза материала, либо при приложении внешних воздействий, например, деформации. Часть исследованных структур демонстрирует необычные свойства, такие как ауксетичность, повышенные прочностные характеристики и др. Часть исследованных структур ранее не была изучена, часть является малоисследованными. Показано, что углеродные структуры демонстрируют хорошие перспективы их применения в областях, где требуется проявления отрицательного коэффициента Пуассона.

Список литературы:

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - № 6. - 1229-1234.

2. Крылова К.А., Баимова Ю.А., Дмитриев С.В. и др. Расчет структуры углеродных кластеров на основе фуллереноподобных молекул C24 и C48 // Физика твердого тела. - 2016. - Т. 58. - № 2. - С. 384-391.

3. Lisovenko D.S., Baimova J.A., Rysaeva L.Kh. Equilibrium diamond-like carbon nanostructures with cubic anisotropy: elastic properties. Physica Status Solidi (b), 2016, Vol. 253, no. 7, pp. 1295-1302.

4. Лисовенко Д.С., Баимова Ю.А., Рысаева Л.Х. и др. Равновесные структуры из углеродных алмазоподобных кластеров и их упругие свойства // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. - № 4. - С. 801-809.

5. Zhang L., Zhang F., Yang X. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. Sci. Rep., 2013, Vol. 3, pp. 1408.

6. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С., Волков М.А. Ауксетики среди 6-ти константных тетрагональных кристаллов. // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С.409-413.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ

FEATURES OF OBTAINING PURIFIED NATURAL GRAPHITES

Nataliya Beylina
DScTech, Research Supervisor
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: beilinan@mail.ru
Valentin Perevezentsev
DScTech, Senior Researcher
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
Alexey Petrov
Head of Department
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: apetrov@niigrafit.org
Olga Rubinchik
Senior Researcher
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: grafitron@rambler.ru

Бейлина Наталия Юрьевна
д.т.н., научный руководитель
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: beilinan@mail.ru
Перевезенцев Валентин Петрович
д.т.н., старший научный сотрудник
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
Петров Алексей Викторович
начальник отдела
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: apetrov@niigrafit.org
Рубинчик Ольга Васильевна
старший научный сотрудник
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: grafitron@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены особенности промышленных способов получения высокочистых природных графитов, а также варианты их аппаратурного оформления. Показано, что использование термохимической очистки позволяет получать высокочистый природный графит при пониженных температурах в интервале 2000 –2200 °С и значительно (до 30 %) сократить энергозатраты и расход вспомогательных материалов на производство 1 тонны продукта.

ABSTRACT

Features of industrial methods for obtaining purified natural graphites, as well as options for their hardware design, are considered. It is shown that the use of thermochemical purification makes it possible to obtain high-purity natural graphite at low temperatures in the interval 2000–2,200°C and reduce (up to 30%) energy costs and the consumption of auxiliary materials to produce1 ton of product.

Ключевые слова: природный графит; термохимическая очистка; печь графитации Ачесона.

Keywords: natural graphite; thermochemical purification; Acheson graphitization furnace.

Получение на основе природного графита особо чистых продуктов с содержанием углерода не менее 99,99 % масс позволит расширить области его применения в технологических и производственных процессах: огнеупоры (высококачественные, графито-магниевые, алюмо-графитовые), литейное производство, тормозные накладки, смазки, тигли, гальванические батареи, щелочные аккумуляторы, порошковая металлургия, углеграфитовые материалы, антифрикционные материалы, производство стали, терморасширенный графит, другие области (красящие и полирующие вещества), огнестойкие материалы и покрытия, детали для электротехники, магнитные ленты, производство промышленных алмазов, суспензии охлаждающие и смазывающие. Рынок

применимости графитовых порошков в различных отраслях промышленности растет примерно на 5–9 % в год.

Существующие сегодня в мире технологии обогащения природного графита позволяют получать графит с содержанием углерода 95–98 %. Для более глубокой очистки природных графитов необходимо применять термохимическое рафинирование, разработанное институтом «НИИграфит», которое состоит в обработке до температуры выше 2200 °С в печи Ачесона в атмосфере галогенсодержащего газа. При этом возможно получать чистый природный графит с зольностью меньше 0,01 %, или менее 0,001 % для его дальнейшего применения в специальных технологиях, требующих высокочистого (особо чистого сырья), в том числе для получения графеновых препаратов. Такая степень очистки от примесей требуется для графита, как сырья для производства алмазов; для графита, как материала для ядерной физики (где общее содержание примесей не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ %). Для использования в полупроводниковой технике созданы графиты еще более чистые, с содержанием примесей не выше $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Наиболее дешевым способом очистки графитового концентрата, несомненно, является химическая очистка. Однако реализация данного способа в промышленности требует организации дополнительного технологического процесса и оборудования для утилизации образующихся отходов производства, что, в свою очередь, значительно увеличивает общую стоимость производства чистого графита.

Термическая очистка графитового концентрата предполагает проведение высокотемпературного процесса при температурах до 2800 °С и основана на разности скоростей кипения графита и содержащихся в нем примесей металлов при заданной температуре. При проведении очистки графитового концентрата термическим способом не образуются высокотоксичные отходы, что является преимуществом данного способа по сравнению с традиционной химической очисткой. В то же время, использование высоких температур существенно повышает стоимость получаемого графита.

Третий способ получения высокочистого графита – термохимическая очистка. Этот способ предполагает высокотемпературную обработку исходного графитового концентрата в среде галогенсодержащих газов.

Усовершенствование способов термохимической очистки показало их преимущества перед существующими промышленными технологиями.

Использование галогенсодержащих газов, переходящих при высоких температурах в атомарное состояние, позволяет достигать более глубокой степени очистки по сравнению с обычной термической очисткой и существенно снизить температуру процесса. Это значительно сокращает производственные затраты, так как снижаются требования к теплоизоляции оборудования, уменьшается расход электроэнергии (в среднем на 30 %), снижается износ печей.

Процесс термохимической очистки успешно отработан и внедрен АО «НИИграфит» на собственном производстве и на электродных заводах России при производстве искусственного конструкционного графита с достижением уровня суммарного содержания примесных элементов не более 100 ppm. Также существует технология глубокой очистки углеродных материалов до уровня

суммарного содержания примесных элементов, не более 10 ppm, что соответствует содержанию углерода не менее 99,999 %.

Помимо указанных выше технологий термохимической очистки в АО «НИИграфит» разработана технология спектрально чистого порошка графита и ГОСТ 23463-79 «Графит порошковый особой чистоты». По данной технологии спектрально чистый графит с чистотой ОСЧ 8–4 (зольность менее 0,0001 % масс.) получали в специально разработанной печи типа Ачесона с загрузкой исходного сырья – 25 кг при температуре около 3000 °С. По указанному стандарту в графите регламентировалось содержание 8 элементов: алюминий, бор, железо, кремний, магний, марганец, медь и титан.

В промышленности термохимическая очистка углеродных материалов проводится в трех типах печей: печи сопротивления типа Ачесона; высокотемпературные электровакуумные печи, высокотемпературные индукционные печи. Индукционные печи использовались, в основном, для различных экспериментальных целей.

Опытные работы по использованию этого способа нагрева в лабораторных условиях проводили на индукторе диаметром 600 мм, с высокочастотным генератором на частоте 2000 Гц и мощностью 500 кВт. Экспериментальные работы показали низкую эффективность этого способа нагрева из-за того, что индуктивность установки резко падает с увеличением расстояния по радиусу от индуктора до нагреваемого тела, а это увеличение необходимо для обеспечения теплоизоляционного слоя не менее 100 мм. Заготовку графита диаметром 400 мм и высотой 800 мм нагревали со скоростью 60÷70° С/час, при этом мощность, реализуемая на индукторе, не превысила 200 кВт. Удельная теплоемкость в начале стадии нагрева в индукционной печи составила 7,8 кВт*час/(тонну*°С), тогда как для печей Ачесона этот показатель составляет всего 1,5÷2,4 кВт*час/(тонну*°С). То есть, метод нагрева в индукционных печах требует затрат энергии приблизительно в 4 раза больше, чем в печах Ачесона.

Применение очистных реагентов позволяет снизить температуру процесса очистки с 2700–2800° С до 2100–2200°С, что, соответственно, сказывается на энергопотреблении. Так, например, средний удельный расход энергии на тонну выпускаемой продукции (графита) на печах АО «НИИграфит» для различных марок графита составляет 8400 и 4100 кВт*час/тонну соответственно.

Анализ данных, полученных при проведении процесса графитации в печах больших секций на электродных заводах (масса загрузки от 40 до 60 тонн обожженного полуфабриката материала), показал, что удельный расход энергии для указанных выше температур составлял 4500 и 3000 кВт*час/тонну соответственно. На печах с меньшей загрузкой, до 24 тонн обожженного полуфабриката материала, удельный расход энергии для температур 2700 и 2100°С составлял в среднем 4000 и 2800 кВт*час/тонну соответственно.

Удельный расход энергии на нагрев и очистку порошкового материала графита на печах с загрузкой 6 – 7т на 100°С при температурах до 2100°С составил в среднем 160 кВт*час/тонну, в интервале температур 2100–2700°С – 280 кВт*час/тонну. Показатели удельного расхода энергии на нагрев материала на 100°С в выше указанных интервалах температур на промышленных печах малого объема АО «НИИграфит» составляют в среднем 267 и 585 кВт*час/тонну соответственно.

Увеличение удельного расхода энергии при термообработке в печах Ачесона при температурах выше 1800°С объясняется снижением общего сопротивления печи, а именно резким падением удельного электросопротивления керновой и теплоизоляционной пересыпки керна в указанном температурном интервале. Зависимость УЭС керновой пересыпки от температуры представлена на рисунке 1.

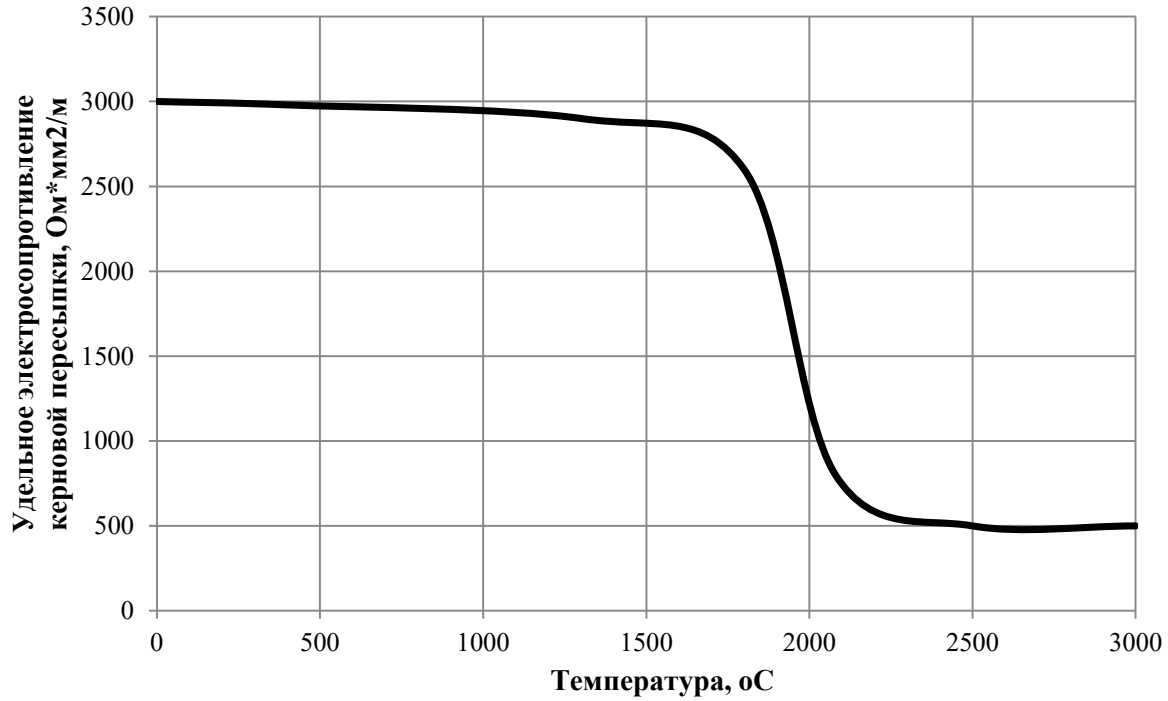


Рис.1. Зависимость УЭС керновой пересыпки от температуры.

Проведенные экспериментальные работы позволяют сделать следующие выводы:

1) На всех типах и размерах печей Ачесона в интервале температур выше 1800 ^{O}С наблюдается увеличение расхода энергии примерно в 2 раза по сравнению с расходом энергии при более низких температурах.

2) С целью уменьшения удельного расхода энергии на термообработку компактированных заготовок углеродных материалов до 2100 – 2300°С рекомендуется загрузка печи до 10 – 15 тонн. Для природного графита, с учетом снижения плотности загружаемого материала примерно в 2,5 раза, рекомендуемая загрузкасоставляет 4–5 тонн.

3) При проведении процессов до температур в 2700–2800°С отмечен повышенный износ печи (прогары стенок и пода печи), что может привести к увеличению содержания примесейи в изолирующей пересыпке, и в очищаемом материале.

4) Содержание примесей при температурах выше 2100°С регулируется режимом подачи очистного реагента. Снижение температуры нагрева до 2100°С приводит к увеличению межремонтного пробега печей Ачесона.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ В СТРУКТУРУ ПОЛИГРАФЕНА НА ПРИМЕРЕ L-ЛИЗИН-АЛЬФА-ОКСИДАЗЫ

POSSIBILITY OF ENZYMES IMMOBILIZATION IN THE STRUCTURE OF POLYGRAPHENE ON THE EXAMPLE OF L-LYSINE ALPHA-OXIDASE

Alexander Botin
PhD in Biophysics, Senior Researcher
N.V. Sklifosovsky Institute of Emergency Medicine
Moscow, Russia
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Vladimir Buravtsev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Institute of Chemical Physics RAS
Moscow, Russia
E-mail: vbur@mail.ru
Andrey Poletaev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: ap2006@rambler.ru
Irina Smirnova
DSc in Biology, Professor
Medical Faculty of the Medical Institute
Russian University of Peoples' Friendship (RUDN University)
Moscow, Russia

Ботин Александр Сергеевич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
НИИ Скорой помощи им. Н.В.Склифосовского
Россия, г. Москва
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Буравцев Владимир Николаевич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Институт химической физики РАН
Россия, г. Москва
E-mail: vbur@mail.ru
Полетаев Андрей Игоревич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: ap2006@rambler.ru
Смирнова Ирина Павловна
д.б.н., профессор
Медицинский факультет Медицинского Института
Российского университета дружбы народов (РУДН)
Россия, г. Москва

АННОТАЦИЯ

Разработан метод получения новой формы расширенного графита, которая после многократной химической модификации и термоактивации приводится к получению материала со стопками углеродных слоев меньшей кратности (5 – 50), вплоть до одиночных листов графена. Авторы данной работы вводят новую классификацию данного вида материала и рассматривают его как ПолиГрафен (ПГ). Приведенные результаты испытаний ПГ в качестве действующей основы для иммобилизации ферментов, на примере L-лизин-α-оксидазы, указывают на перспективность возможных биотехнологических применений ПГ.

ABSTRACT

It is developed the method of obtaining of new form of expanded graphite, which after repeated thermal activation and chemical modification results in a material with stacks of carbon layers at the multiplicity of (5 – 50), until the single sheet of graphene. The authors of this paper introduce a new classification of this type of material and see it as an PolyGraphene (PG). The results of tests PG as acting basis for the immobilization of enzymes, for example, L-lysine-α-oxidase, indicate a promising potential biotechnological applications PG.

Ключевые слова: графен; ПолиГрафен; иммобилизация; ферменты.
Keywords: grapheme; PolyGraphene; immobilization; enzymes.

Для получения новой формы расширенного графита со свойствами графеноподобных материалов в качестве промежуточного полупродукта был использован модифицированный кислородсодержащий графит (МКГ) – оригинальный аналог хорошо известного и широко распространенного терморасширенного графита (ТРГ). Один из вариантов российской технологии получения МКГ запатентован в 2003 году [1]. Было обнаружено, что МКГ образует прочные «комплексы» с микроорганизмами [2]. Материалы типа МКГ и ТРГ обладают очень высокой поглотительной емкостью, особенно по отношению к гидрофобным соединениям (1:30 – 1:100). По этой причине такие материалы эффективно используются для очистки водных растворов и суспензий от широкого спектра органических загрязнений (от бензола до масел). Поскольку оболочки бактерий и вирусов, а также многие токсины – гидрофобны, формы графита, полученные путем термодеструкции, могут эффективно сорбировать и удерживать токсины, антибиотики, вирусные частицы, имеющие белковую оболочку [3]. Приведенные факты указывают на возможные биотехнологические применения МКГ.

Электронная микроскопия различных образцов МКГ показала, что этот материал представляет собой стопки графеновых листов с кратностью 5 – 50 в зависимости от технологии приготовления. Многократная химическая модификация и термоактивация позволяет получать материал со стопками меньшей кратности, вплоть до одиночных листов графена. Эти наблюдения позволили считать, что мы имеем дело с окисленным ПолиГрафеном (ПГ). Были исследованы различные технологические варианты получения ПГ и был определен оптимальный с точки зрения соотношения функциональных характеристик и стоимости получаемого сорбента.

Было показано, что ПГ может быть использован в нескольких областях: как действующая основа и модификатор для энтеросорбентов – препаратов для профилактики и лечения широко распространенных патологий путем связывания и выведения из желудочно-кишечного тракта патогенных веществ и микроорганизмов; в качестве иммуносорбента – основного биоактивного компонента тест-систем для иммунодиагностики вирусных инфекций; поглотителя для очистки воды от вредных примесей – в том числе биологических.

Для изучения возможности иммобилизации ферментов в структуру ПолиГрафена в качестве модельного объекта был взят фермент L-лизин-α-оксидаза (LLAO) из гриба штамм Trichoderma harzianum Rifai F 180. L-лизин-α-оксидаза отечественного штамма обладает: 1) противоопухолевой активностью, подавляя широкий спектр онкологических новообразований; 2) широким спектром антивирусной активности, в том числе подавляя вирусы герпеса I и II типов и другие; 3) ярко выраженными свойствами ингибирования ВИЧ инфекции.

ПолиГрафен добавляли к раствору, содержащему фермент LLAO (при концентрациях 0,1 – 1,0 мг/мл); смесь помещали на шейкер, надосадочную жидкость исследовали на наличие фермента LLAO в реакции; в осадке оставался ЭнзимоСорбент, представлявший собой ПолиГрафен и иммобилизованный на нем фермент LLAO .

Результаты экспериментов по иммобилизации (сорбции) LLAO на ПГ. Сорбция Фермента LLAO на ПГ.

Технологической особенностью ПГ как сорбента является необходимость заполнения его ажурной структуры раствором, в котором проводились его испытания.

Для изучения сорбции в различных условиях к навескам сорбента (400 мг, 200 мг или 100 мг) добавляли 1 мл водного раствора фермента на фосфатном буфере (pH = 7), концентрацией 0,1; 0,5 и 1,0 мг/мл, и полученную суспензию выдерживали на шейкере 2, 5 и 10 час. при 10 ^{0}C. По окончании сорбции раствор Фермента LLAO отделяли от сорбента ПГ центрифугированием на микроцентрифуге в течение 10 – 20 мин. при 2800 – 4400 g. Растворы Фермента LLAO после сорбции (маточники) дополнительно фильтровали через капроновые мембраны на микроцентрифуге в течение 10 мин. при 2,5 тыс. об/мин.

Из полученных данных следует, что Фермент LLAO обладает способностью сорбироваться на ПГ в выбранных условиях. Причем, количество сорбированного Фермента LLAO увеличивается с увеличением времени сорбции. Это видно по существенному уменьшению активности и количества Фермента LLAO в маточнике после 5 часов сорбции. Эта же зависимость видна и из данных по изменению концентрации растворов Фермента LLAO. Для Фермента LLAO во всех экспериментах жидкая фаза сорбента служила «транзитной областью» – Фермент LLAO иммобилизовался на углеродной матрице, и его доля в жидкой фазе сорбента не превышала 36 % от всей массы Фермента LLAO, аккумулированного на сорбенте. При дальнейшем увеличении концентрации ПГ аккумулирует его преимущественно в жидкой объемной фазе, имеющей границу с раствором в реакторе. Таким образом, в ходе проведенного исследования впервые установлена высокая сорбционная способность нового сорбента ПГ в отношении Фермента LLAO.

Сорбенты на основе ПГ могут служить основой для создания комплексных систем с введением в них дополнительных компонент, имеющих специфические биохимические характеристики. Это позволяет считать, что сорбенты на основе ПГ являются перспективным материалом для разнообразных применений в области биотехнологии и медицины.

Список литературы:

1. Патент RU 2198137, C01B31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В. и др. - опубл. 10.02.2003.

2. Патент RU 2327517, МПК B01J 20/20, C01B 31/04. Сорбент на основе ультрадисперного графита для детоксикации и стерилизации жидких и газообразных сред и способ его получения / Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С. и др. - опубл. 27.06. 2008.

3. Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Буравцев В.Н. Взаимодействия вирусов гриппа А и В с углеродсодержащим сорбентом // Вопросы вирусологии. - 2008. - Т. 53. - № 2. - С. 40-43.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ-ГЛИКОПЕПТИДОВ ИЗ КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ ПОЛИГРАФЕНА

EXTRACTION OF ANTIBIOTICS-GLYCOPEPTIDES FROM CULTURE MEDIA WITH USING POLYGRAPHENE

Vladimir Buravtsev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Institute of Chemical Physics RAS
Moscow, Russia
E-mail: vbur@mail.ru
Alexander Botin
PhD in Biophysics, Senior Researcher
N.V. Sklifosovsky Institute of Emergency Medicine
Moscow, Russia
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Andrey Poletaev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: ap2006@rambler.ru
Lyudmila Baratova
Professor, DSc in Chemistry, Head of Laboratory
A.N. Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology
Moscow State University
Moscow, Russia
Alla Timofeeva
PhD in Biology, Engineer
A.N. Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology
Moscow State University
Moscow, Russia
Genrih Katrukha
Professor, DSc in Chemistry, Consultant
G.F. Gause Research Institute of New Antibiotics RAMS,
Moscow, Russia

Буравцев Владимир Николаевич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Институт химической физики РАН
Россия, г. Москва
E-mail: vbur@mail.ru
Ботин Александр Сергеевич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
НИИ Скорой помощи им. Н.В.Склифосовского
Россия, г. Москва
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Полетаев Андрей Игоревич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: ap2006@rambler.ru
Баратова Людмила Алексеевна
д.б.н., профессор, заведующий лабораторией
НИИ физико-химической биологии
им. А.Н. Белозерского, МГУ
Россия, г. Москва
Тимофеева Алла Викторовна
к.б.н, инженер
НИИ физико-химической биологии
им. А.Н. Белозерского, МГУ
Россия, г. Москва
Катруха Генрих Степанович
д.х.н., профессор, консультант
НИИ по изысканию новых антибиотиков
им. Г.Ф. Гаузе РАМН
Россия, г. Москва

АННОТАЦИЯ

Проведенное форвардное исследование адсорбционных свойств антибиотиков-гликопептидов при взаимодействии с ПолиГрафеном (ПГ), полученным из модифицированного графита с помощью гидротермической обработки, показало, что антибиотики-гликопептиды активно взаимодействуют с ПГ. Установлена высокая сорбционная способность нового сорбента ПГ в отношении ряда антибиотиков-гликопептидов и определены условия их эффективной десорбции. Результаты могут применяться как при скрининге новых антибиотиков, так и при выделении и очистке уже известных антибиотиков на производстве.

ABSTRACT

It is discovered that graphene-containing expanded graphite - PolyGraphene (PG) obtained after hydrotermic treatment of modified graphite became to be able to interact as sorbent PG with glycopeptide antibiotics. It was defined the high sorption capacity of new sorbent PG against a number of glycopeptide antibiotics and the conditions for their efficient desorption. The results can be used as the screening of new antibiotics and the isolation and purification of antibiotics already known in the production.

Ключевые слова: графен; ПолиГрафен; сорбция; десорбция; антибиотики-гликопептиды .

Keywords: grapheme; PolyGraphene; sorption; desorption; glycopeptide antibiotics.

Выполнено форвардное исследование сорбционных свойств материала типа модифицированного ТРГ на примере ПолиГрафена (ПГ) в отношении антибиотиков клинически важной гликопептидной группы, а так же исследование условий десорбции с ПГ антибиотиков этой группы.

ПолиГрафен (ПГ) – вариант ультрадисперсного углеродного сорбента [1], который был разработан на основе модифицированного кислородосодержащего графита (МКГ). ПГ является потенциальным сорбентом для выделения антибиотика из культуральной жидкости (КЖ) штамма-продуцента после процесса ферментации. Первоначально были изучены сорбционные характеристики ПГ в отношении антибиотиков-стандартов на примере клинически важной гликопептидной (ристомицин-ванкомициновой) группы к которой относятся известные антибиотики ванкомицин, ристомицин, тейкопланин А2, эремомицин. Интерес к антибиотикам этой группы неуклонно возрастает, это связано с достаточно высокой их устойчивостью по отношению к полирезистентным грамположительным микроорганизмам, таким как: Methicillin Resistant Staphylococus Aureus (MRSA), Methicillin Resistant Staphylococcus epidermidis (MRSE), Clostridium difficile, энтерококки, пневмококки и др., поэтому антибиотики-гликопептиды становятся незаменимыми при лечении инфекций, вызванных этими микроорганизмами.

Изучение сорбции антибиотиков – гликопептидов на ПГ: технологической особенностью ПГ как сорбента является необходимость заполнения его ажурной структуры раствором, в котором проводились его испытания. В работе [3] для изучения сорбции в статических условиях к навескам сорбента (200 мг, 100 мг или 50 мг) добавляли 500 мкл водного раствора антибиотика концентрацией 0,2; 0,5; 0,8 и 1,0 мг/мл, и полученную суспензию выдерживали 1, 3 или 18 час. при 18 – 20 ^{0}C. По окончании сорбции раствор антибиотика отделяли от сорбента центрифугированием на микроцентрифуге в течение 5 – 7 мин. при 5600 – 8850 g. Растворы антибиотиков после сорбции (маточники) дополнительно фильтровали через капроновые 0,2 мкм мембраны, диаметром 8,0 мм, на той же микроцентрифуге в течение 5 мин. при 2 тыс. об/мин.

Из полученных данных следует, что антибиотики-гликопептиды обладают способностью сорбироваться на ПГ в выбранных условиях. Причем, количество сорбированного антибиотика увеличивается с увеличением времени сорбции. Это видно по существенному уменьшению зоны подавления роста *B. subtilis* и количества антибиотиков в маточнике после 3 часов сорбции. Максимальной способностью сорбироваться на ПГ обладает тейкопланин А2, минимально – ристомицин А. Эта же зависимость видна и из данных по изменению антимикробной активности (по отношению к тест-организмам MRSA и *B. subtilis)* и концентрации растворов антибиотиков, взятых в диапазоне концентраций 0,2 – 1,0 мг/мл, до и после выдерживания с ПГ (200мг) в течение 18 час. Для эремомицина, ванкомицина и тейкопланина во всех экспериментах

жидкая фаза сорбента служила «транзитной областью» - антибиотик иммобилизовался на углеродной матрице и его доля в жидкой фазе сорбента не превышала 23 % от всей массы антибиотика, аккумулированного на сорбенте. При дальнейшем увеличении концентрации ПГ аккумулирует его преимущественно в жидкой объемной фазе, имеющей границу с раствором в реакторе. Таким образом, в ходе проведенного исследования впервые установлена высокая сорбционная способность нового графенсодержащего сорбента ПГ в отношении ряда антибиотиков-гликопептидов.

Десорбция антибиотиков-гликопептидов с ПГ: для использования ПГ в качестве сорбента для выделения антибиотиков из КЖ недостаточно изучить его сорбционные характеристики [3], важно также исследовать процесс десорбции антибиотиков с ПГ. Поэтому проведено исследование условий десорбции антибиотиков-гликопептидов: ванкомицина, ристомицина А, тейкопланина и эремомицина с сорбента ПГ.

Десорбцию антибиотиков с ПГ проводили, добавляя к сорбенту 600 мкл соответствующей элюирующей смеси, полученную суспензию помещали на шейкер на 3 – 5 мин. при 20 ^{0}С. По окончании десорбции ПГ отделяли от элюирующей смеси (элюата) по методике [3]. Десорбцию антибиотиков проводили в трехкратной повторности.

Установлено, что степень десорбции антибиотиков с ПГ зависит от свойств органического растворителя в составе элюирующей смеси, а так же от структуры анализируемого антибиотика. Показано, что десорбированные с ПГ антибиотики сохраняют свои физико-химические свойства и антибактериальную активность в отношении тесторганизмов B. subtilis и MRSA. Полученные данные по результатам проведенных исследований по сорбции [3] и десорбции [4] позволяют утверждать, что ПГ может быть использован в практике выделения антибиотиков-полипептидов из растворов.

Результаты данного исследования имеют большую теоретическую и практическую значимость, они могут применяться как при скрининге новых антибиотиков, так и при выделении и очистке уже известных антибиотиков на биотехнологических и фармацевтических производствах.

Список литературы:

1. Патент RU 2327517, МПК B01J 20/20, C01B 31/04. Сорбент на основе ультрадисперного графита для детоксикации и стерилизации жидких и газообразных сред и способ его получения / Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С. и др. - опубл. 27.06. 2008.

2. Патент RU 2198137, C01B31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В. и др. - опубл. 10.02.2003.

3. Timofeeva A.V., Buravtsev V.N., Baratova L.A., et al. Study of the sorption of glycopeptide antibiotics on an ultradisperse carbon corbent. Applied Biochemistry and Microbiology, 2010, Vol. 46, no. 9, pp.1-9.

4. Тимофеева А.В., Буравцев В.Н., Баратова Л.А. и др. Новый ультрадисперсный углеродный сорбент. Исследование условий десорбции некоторых антибиотиков – гликопептидов. // Биотехнология. -2011. -№1. -С. 53-59.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР КАРБОНИЗАЦИЕЙ БИОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

GRAPHENE STRUCTURES OBTAINING BY THE CARBONIZATION OF BIOPOLYMERS UNDERLOCAL EXPOSURE TO EXTREMELY HIGH TEMPERATURES

Alexandr Voznyakovsky
DSciChem, Head of the Laboratory
Research Institute for Synthetic Rubber
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: voznap@mail.ru
Anna Neverovskaya
PhD,senior research fellow
Research Institute for Synthetic Rubber
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru
Aleksey Vozniakovsky
postgraduate student
The Ioffe Institute
Russia, Saint-Petersburg
E-mail: alexey_inform@rambler.ru
Stepan Krutov
DScChem, as professor
AABB LLC
Russia, Saint-Petersburg
E-mail: ftaorgchem@yandex.ru

Возняковский Александр Петрович
д-р.хим. наук, заведующий сектором
ФГУП НИИСК
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: voznap@mail.ru
Неверовская Анна Юрьевна
к.х.н, старший научный сотрудник
ФГУП НИИСК
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru
Возняковский Алексей Александрович
аспирант
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: alexey_inform@mail.ru
Крутов Степан Минаевич
к.х.н., доцент кафедры химии
Санкт-Петербургский Лесотехнический Университет
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: ftaorgchem@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Впервые для синтеза 2D углеродных структур применен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве исходных материалов предложено использовать полимеры биологического происхождения, содержащие циклические углеродные структуры в основной цепи. Полученный карбонизированный продукт охарактеризован методами Рамановской спектроскопии, рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии. Анализ комплекса полученных данных позволил заключить, что полученный продукт представляет собой многослойный графен (количество графеновых слоев 2–5).

ABSTRACT

As for our best knowledge the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is used for the synthesis of 2D carbon structures for the first time. As starting materials, it was proposed to use polymers of biological origin containing cyclic carbon structures in the backbone. The resulting carbonized product was characterized by Raman spectroscopy, X-ray spectroscopy and electron microscopy. Analysis of the complex of data obtained had allowed us to conclude that the product obtained is a multilayer graphene (the number of graphene layers 2–5).

Ключевые слова: 2D углеродные структуры; графен; метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; карбонизация биополимеров.

Keywords: 2D carbon structures; graphene; method of self-propagating high-temperature synthesis; carbonization of biopolymers.

После работ Гейма и Новоселова по получению и исследованию графена, резко возрос интерес к разработке методик получения и к поиску областей применения двумерных углеродных (2D) структур [1]. Базовый набор 2D углеродных структур включает, собственно сам графен (G), оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (rGO) – Gstr.

Современные методики получения двумерных углеродных структур, в подавляющем большинстве случаев, основаны на эксфолиации природного графита. К настоящему времени определен достаточно обширный список направлений практического применения графеновых структур. Наиболее емким по объему потребления Gstr, как естественно предположить, будет получение композиционных материалов, включая сюда металл-матричные нанокомпозиты и полимерные нанокомпозиты.

Основным вызовом, препятствующим внедрению Gstr в реальную практику материаловедения, остается явно недостаточная производительность современных методик их получения.

Целью настоящей работы являлось разработка методики получения 2D углеродных структур, отвечающей современным вызовам материаловедения.

В качестве базового принципа предлагаемой методики был выбран принцип, основанный на последовательных процессах деструкция органических соединений под влиянием внешних воздействий и самоорганизации продуктов деструкции с формированием новых углеродных структур. Характерным примером такого процесса является детонационный синтез, используемый для получения 3D углеродных структур – детонационных наноалмазов [2]. В процессе детонационного синтеза из смеси двух циклических органических соединений – тринитротолуола и циклотриметилентринитрамина– под воздействием экстремально высоких давлении и температуры формируются, в частности, 3D углеродные структуры – детонационные наноалмазы.

Экспериментальная часть.

Выбор исходного вещества. В качестве исходного сырья использовали технический крахмал марки «Perfectamyl» фирмы «AVEBE»;

Методика эксперимента. В настоящей работе мы использовали методику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3].

Результаты и их обсуждение.

Полученный продукт –карбонизированный лигнин (SC) – представлял собой порошок черного цвета. Выход конечного продукта составлял примерно 40%.

Рамановская спектрометрия. Считается, что наиболее достоверную информацию о структуре углеродных структур можно получить из данных Рамановской спектроскопии (рис. 1). Общий вид кривой как по виду, так по соответствующим максимумам пиков частотам (*G*пик –1500–1630 cm^{-1};*D*пик –1355 cm^{-1}), отвечает 2D-графеновым структурам. Косвенные выводы о количестве графеновых слоев в полученных нами порошках *SC* можно сделать из сопоставления вида так называемой 2D(2700 $см^{-1}$)полосы с

литературными данными. Сопоставление этих данных позволяет заключить, что в наших экспериментах среднее число графеновых слоев порошка *SC*составляет 2–5.

Дифрактометрия. Для уточнения природы полученных частиц мы использовали метод рентгеновской дифрактометрии (рис.2). Как можно заключить из данных рисунка 2 структура частиц *SC* рентгеноаморфна и, следовательно, в процессе карбонизации графитовые структуры не формируются.

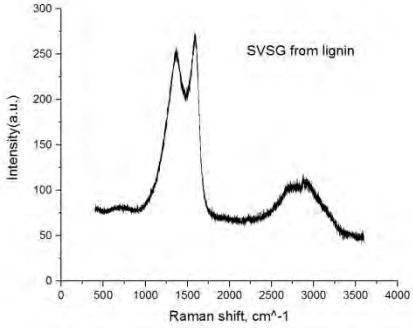


*Рис.1.*Рамановская спектроскопия карбонизированного крахмала.

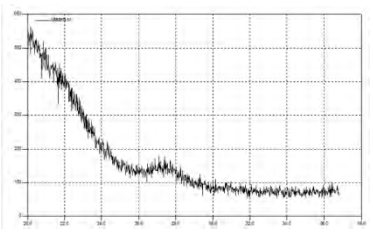


*Рис.2.*Дифрактограмма карбонизированного крахмала.

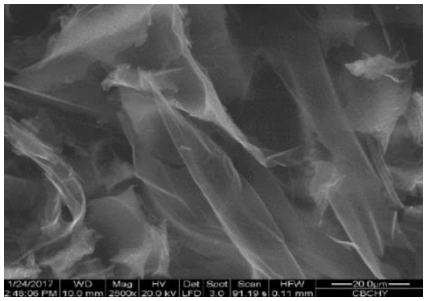


Рис.3. Микрофотография порошка карбонизированного крахмала.

Электронная микроскопия. Электронные микрофотографии порошка *SC* представлены на рис. 3. Как можно заключить из данных рис. 3, частицы *SC* представляют собой объемно-плоскостные - «чешуйчатые» - частицы.

Следует отметить, что при использовании пирогенных методов карбонизации формируются порошки сферических частиц [4]. В частности, частицы сферической формы были получены и при карбонизации крахмала методом гидротермальной карбонизации. С другой стороны, частицы со сходными с частицами *SC* геометрическими параметрами характерны для частиц 2D графеновых структур.

Выводы. Таким образом, по совокупности полученных данных, полученных взаимодополняющими методами, непротиворечиво можно предположить, что в процессе СВС-карбонизации крахмала формируются агрегаты, сформированные 2D графеновыми структурами. В пользу этого вывода также свидетельствует определенное нами значения удельной поверхности чатиц порошка *SC*(*S*=670 м^2/г) и его плотности (ρ =1.910 г/см^3), также хорошо совпадающие с литературными данными.

Список литературы:

1. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и материалы на его основе // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии – 2010. – Т. 2. - № 1-2. – С. 99-136.

2. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб: НПО «Профессионал», 2011. 536 с.

3. Мержанов А.Г. Твѐрдопламенное горение. Черноголовка, 2000. 239 с.

4. Dingfeng J., XiaoY., Ming Z., et al. A novel high surface area spherical carbon from cassava starch. Materials Letters, 2011, no. 119, pp. 262-264.

РОСТ ПЛЕНОК ГРАФЕНА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИЗ СЛОЯ УГЛЕРОДА, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ АТОМОВ ОТДАЧИ

THE GROWTH OF GRAPHENE FILMS ON NICKEL CATALYST FROM THE CARBON LAYER, FORMED BY THE METHOD OF RECOIL ATOMS

Anatoly Vyatkin
chief scientific officer
Institute of problems of microelectronics technology and high purity materials, Russian Academy of Sciences "MISIS"
Russia, Chernogolovka
E-mail:vyatkin@iptm.ru
Vladimir Zinenko
senior researcher
Institute of problems of microelectronics technology and high purity materials, Russian Academy of Sciences
Russia, Chernogolovka
E-mail: Zinenko@iptm.ru
Yuri Agafonov
researcher
Institute of problems of microelectronics technology and high purity materials, Russian Academy of Sciences
Russia, Chernogolovka
E-mail: agafonov@iptm.ru

Вяткин Анатолий Фѐдорович
главный научный сотрудник
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук НИТУ «МИСиС»
Россия, г. Черноголовка
E-mail:vyatkin@iptm.ru
Зиненко Владимир Иосифович
старший научный сотрудник
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
Россия, г. Черноголовка
E-mail:Zinenko@iptm.ru
Агафонов Юрий Андреевич
научный сотрудник
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
Россия, г. Черноголовка
E-mail: agafonov@iptm.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены процессы формирования различными методами пленок графена на подложках металлов-катализаторов. Предложен метод формирования графена на подложках поликристаллического никеля с использованием техники ионной имплантации атомов отдачи углерода. Продемонстрированавозможностьполучениякачественныходнородныхпленок графена.

ABSTRACT

Literature analysis related to synthesis of grapheme films using different growth techniques has been considered.New technique based on recoil implantation of carbon atoms into catalytic polycrystalline nickel substrate has been proposed. Graphene filmsof high quality were obtained and characterized.

Ключевые слова: графен; металл-катализатор; поликристаллический никель; методы роста пленок.

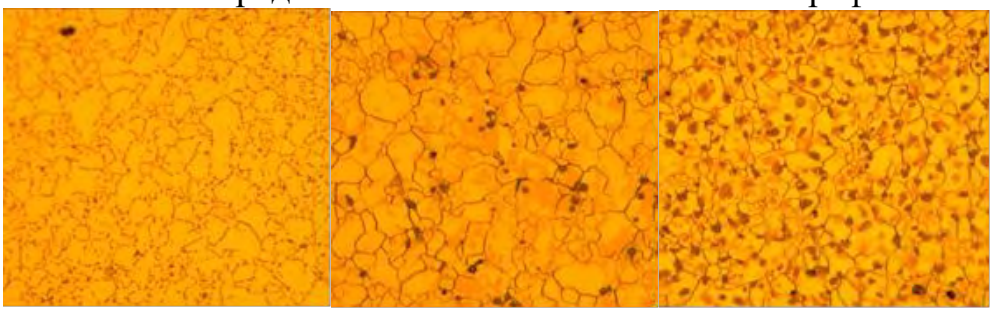
Keywords: synthesis; polycrystalline nickel; recoil implantation; grapheme.

Исторически первый вариант получения графена связан с методом механического отслаивания [1], в котором монослойные структуры графена получались путем механического отделения углеродных пленок от чистого кристалла графита. Большее распространение получил метод химического жидко-фазного отслаивания [2]. В этом методе с целью уменьшения силы

Ван дер Ваальсовского притяжения между слоями графита, так называемый «растянутый графит» диспергируют в специальном растворе. Близким по реализации к описанному выше методу является метод восстановления оксида графена [3]. Оксид графена получается путем окисления чистого графита в растворе сильного окислителя и состоит из слоев графена. Привлекателен метод графитизации гексагональных кристаллов карбида кремния при его отжиге при высоких температурах в вакууме [4]. Недавно был предложен метод формирования пленок графена из этилена (C_2H_4) [5]. Было показано, что последовательность преобразований от этилена к графену заключается в преобразовании серии структур в ряду: линейные, двумерные ароматические, двумерные графеноподобные структуры. Большое распространение получили многочисленные разновидности метода осаждения пленок графена, базирующиеся на химическом осаждении из газовых сред (CVD) [6]. Метод получил еще и такое название: «растворение – преципитация». В этом методе графен, а также немногослойные пленки графена, формируются либо путем химического осаждения углерода непосредственно на поверхностях металлов-катализаторов из углерод - содержащих газов при высоких температурах, либо из источников углерода, сформированных в объеме металла-катализатора, обладающего высокой растворимостью углерода в нем при высоких температурах. Описанный выше метод роста пленок графена годится только для роста на металлических подложках с большой растворимостью углерода, например, в никеле. В тех же случаях, когда растворимость углерода в металле-катализаторе мала, может быть реализован рост полностью контролируемый поверхностью металла, например, при росте на меди [7]. Избежать ряда недостатков метода CVD можно, используя ионную имплантацию для управляемой доставки заданного количества углерода в объем металлической подложки. Продуктивно сочетание этого метода с использованием комбинированной подложки, содержащей металл с высокой растворимостью углерода и металл с его незначительной растворимостью, например,Ni/Cu [8].

В данной работе такой источник атомов углерода создавался методом имплантации атомов отдачи (подробности метода см.в статье [9]).В качестве металла-катализатора для синтеза пленок графена использовались пленки никеля толщиной 400 nm, напыленные на SiO_2. После отжига в вакууме (15 минут, 1000 ^oC) образцы охлаждались до температуры ~ ─190 ^oC и устанавливалось натекание метана на уровне его парциального давления $\sim 3.4 \cdot 10^{-4}$ Pa. В этом режиме образцы были облучены ионами неона с энергией 40 keV. Анализ образцов методом вторичной ионной масс-спектрометрии показал, что внедренные атомы отдачи углерода сосредоточены в тонком приповерхностном слое толщиной ~ 20 nm. После облучения ионами неона образцы отжигались в вакууме в течение 1 минуты при температурах 860, 900 и 960 ^oC. Оптические изображения пленки никеля, полученные после отжига при этих температурах, приведены на рис. 1а, 1б, 1в. Анализ спектров

комбинационного рассеяния, показывает, что темные фрагменты на поверхности пленки представляют собой многослойный графен.



а *б* *в*

Рис.1. Оптические изображения поверхности пленки никеля после отжига при *а* - 860 ^{0}C, *б* – 900 ^{0}C, *в* – 960^{0}C, (15 мкм).

Список литературы:

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morosov S.V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, no. 306, (5696), pp. 666-669.

2. Hernandez B., Nicolosi V., Lotya M.A. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 2008, no. 3, pp. 563-568.

3. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. Carbon, 2012, Vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228.

4. Avouris Ph., Dimitrakopoulos Ch. Graphene: synthesis and application. Materials Today, 2012, Vol. 15, no. 3, pp. 86-98.

5. Wang B., Konig M. Bromley C.J., et al. Ethene to graphene: Surface catalyzed chemical pathways, intermediates, and assembly, The Journal of Physical Chemistry C, 2017, no. 121, pp. 9413−9423.

6. Weayherup R.S., Bayer B., Blume R., et al. On the mechanisms of Ni-catalysed graphene chemical vapour deposition. ChemPhysChem, 2012, no. 13, pp. 2544-2549.

7. Li X., Magnuson C.W., Hannon J.B., et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapour deposition of methane on Copper. Journal of America Chemical Society, 2011, Vol. 133, no.9, pp. 2816-2819.

8. Wan D., Lin T., Hui B., et al. Autonomously controlled homogenous growth of wafer-sized high-quality graphene via a smart Janus substrate. Advanced Functional Materials, 2012, Vol. 22, no. 5, pp 1033-1039.

9. Агафонов Ю.А., Зиненко В.И., Кононенко О.В., Сарайкин В.В., Синтез графена методом холодной имплантации атомов отдачи углерода // Письма в ЖТФ. - 2017. - Т.43 - № 12. - С. 52-58.

ПЛЕНЕНИЕ АТОМОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В УГЛЕРОДНЫХ ДЕНДРИТАХ

ARGON GAS ATOMS TRAPPING BY CARBON DENDRITES

Maxim Danilaev
DScTech, professor
Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev– KAI
Kazan, Russia
E-mail: danilaev@mail.ru
Evgeny Bogoslov
PhD in technic, Senior Researcher
Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI
Kazan, Russia
Yurii Polsky
DSc in Physics and mathematics, professor
Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI
Kazan, Russia

Данилаев Максим Петрович
д.т.н., профессор
Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева–КАИ (КНИТУ-КАИ)
Россия, г.Казань
E-mail: danilaev@mail.ru
Богослов Евгений Александрович
к.т.н., старший научный сотрудник
Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева–КАИ (КНИТУ-КАИ)
Россия, г.Казань
Польский Юрий Ехилевич
д.ф.-м.н., профессор
Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева–КАИ (КНИТУ-КАИ)
Россия, г.Казань

АННОТАЦИЯ

В работе подтверждена возможность пленения атомов аргона в углеродной структуре дендрита, образующегося в плазме газового разряда атмосферного давления. Показано, что пленение атомов аргона происходит при росте углеродных дендритов при плотностях тока разряда не менее j_0~ 45 мА/см^2.

ABSTRACT

The conditions of argon gas atoms trapping by carbon dendrites, which growing in atmospheric pressure gas-discharge plasma, are considered in that paper. It's showing that the argons atoms trapping can occur in arc gas discharge with current density more than j_0~ 45 mA/sm^2.

Ключевые слова: графен; пленение атомов аргона в углеродных дендритах.
Keywords: grapehene; argon gas atoms trapping by carbon dendrites.

Расширение областей применения углеродных наночастиц стимулировали исследования подходов к их формированию. Один из перспективных подходов к формированию углеродных наночастиц основан на применении газовых разрядов [1-6].Обычно разряд зажигают в атмосфере инертного газа в присутствии исходных продуктов (например, паров мономера) синтеза углеродных наночастиц [7]. При этом получение углеродных частиц с упорядоченной структурой, таких как кусочки графена и их конгломераты, в том числе углеродных дендритов, возможно в диапазоне температур от 800 ^{o}C до 3000 ^{o}C [8]. Такие температуры возможно обеспечить в дуговых разрядах. Значение энергии электронов в таких разрядах (9) оказывается достаточной для инициирования образования молекул эксимеров, например, ArC. Эти молекулы могут являться зародышами роста конгломератов частиц графена в разрядном объеме. При этом, если характерное время роста конгломерата углеродных частиц меньше характерного времени жизни молекулы эксимера, возможно заключение атома аргона в углеродную алмазоподобную ячейку. Следует отметить, что характерный размер элементарной упорядоченной алмазоподобной ячейки (0,142 нм) имеет один порядок с характерным радиусом атома аргона (71 пм) [10]. Поэтому заключенный в такую ячейку атом аргона не выйдет из нее без ее разрушения.

Целью данной работы является определение условий роста углеродных дендритов, с включениями атомов аргона внутрь алмазоподобной упорядоченной ячейки.

Исследование условий роста углеродных дендритов осуществлялось экспериментально. Углеродные дендриты получали в плазме дугового разряда переменного тока (частота ~25 кГц) из различных исходных продуктов стирола, метилметакрилата, бензола и пропилен. Расход плазмообразующего газа (аргона) в экспериментах составлял 200 мл/мин и регулировался с погрешностью не более 10%. Система электродов разрядной камеры имела конфигурацию «игла-игла»: стальные игольчатые электроды с радиусом закругления 0.5 мм. В экспериментах обеспечивалось условие $\left(T_e/T\right) \sim 10$, где T_e – температура электронов в плазме барьерного разряда, T - термодинамическая температура вблизи игольчатого электрода [3]. При уменьшении отношения T_e/T за счет уменьшения электронной температуры или увеличения температуры T рост углеродных дендритов прекращался. Характерное значение температуры T составляло 800÷1200°C в зависимости от исходных продуктов синтеза и контролировалось пирометром с погрешностью измерений не более 5%. Рост углеродных дендритов происходил с поверхности игл во встречном направлении до замыкания разрядного промежутка.

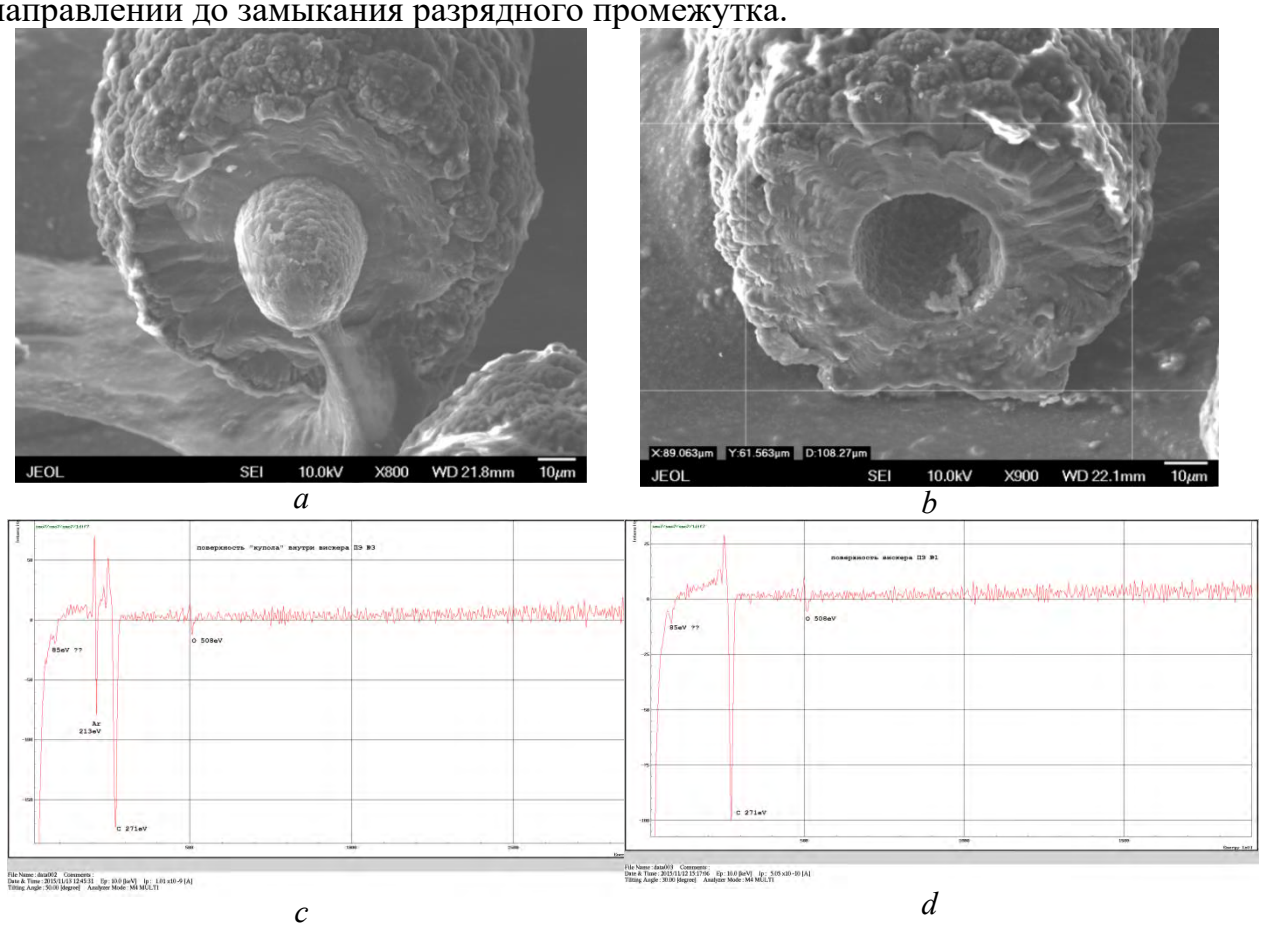


Рис.1. Типовые микрофотографии и соответствующие им оже-спектры.

В пределах изменения напряженности поля в разряде 0,6-3 кВ/см характерная средняя скорость роста составила для дендритов, полученных из: стирола ~ 1 мм/мин; бензола ~3,5 мм/мин; пропилена ~0,7 мм/мин; метилметакрилата ~0,5 мм/мин (погрешность измерений ~ 10%). Наибольшая

скорость роста дендрита из бензола обусловлена отсутствием дополнительных реакций, необходимых для формирования гексагональной структуры углерода.

Анализ структуры дендритов проводился методом растровой электронной микроскопии на оже-электронном спектрометре JAMP-9510F («JEOL», Япония). Условия проведения исследований – сверхвысокий вакуум (не хуже $1 \cdot 10^{-9}$мм.рт.ст.), температура +23°С. Типовые микрофотографии и оже-спектры представлены на рис.2 для дендритов, полученных из пропилена.

В оже–спектрах (рис.1,*c*), полученных из центральной области дендрита, присутствует аргон. Следует отметить, что амплитуда соответствующего пика не изменялась после выдержки образца при давлениях ~10^{-9}мм.рт.ст. в течение трех суток. По всей видимости, атомы аргона «запираются» между хаотически расположенными слоями графена. Причиной этого являются разные характерные времена роста частиц графена и время «жизни» молекул ArC, образующихся в газовом разряде. По мере удаления от центра дендрита растет доля аморфного углерода, который уже не способен удерживать атомы аргона. Наличие аргона в центральной части дендритов наблюдалось только в случае их формирования из пропилена. Это связано с более высокой плотностью тока разряда (j_0~ 45 мА/см^2), чем при формировании дендритов из стирола(j_0~25 мА/см^2), акрилонитрила (j_0~28мА/см^2), метилметакрилата(j_0~35 мА/см^2).

Список литературы:

1. Lupina G., Strobel C., Dabrowski J., et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of amorphous Si on graphene. Applied Physics Letters, 2016, Vol. 108, pp.193105-193108.

2. Labbaye T., Canizarès A., Gaillard M., et al. In situ Raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multiwall carbon nanotubes in plasma reactor. Applied Physics Letters, 2014, Vol.105, pp. 213109–213116.

3. Данилаев М.П., Богослов Е.А., Польский Ю.Е. и др. Структура углеродных дендритов, полученных в газовом разряде атмосферного давления // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 2. – С. 68-73.

4. Nsung-Chi H., Chua-Fu Ch., Chien-Chung Ch., et al. Catalyst-free, low-temperature growth of high-surface area carbon nanoflakes on carbon cloth. Applied Surface Science, 2009, Vol. 255, pp. 3676–3681.

5. Bo Z., Kehan Y., Ganhua L., et al. Understanding growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure using normal glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition. Carbon, 2011, Vol. 49, pp. 1849–1858.

6. Kozak D., Shibata E., Iizuka A., et al. Growth of carbon dendrites on cathode above liquid ethanol using surface plasma, Carbon, 2014, Vol. 70, pp. 87-94.

7. Hemawan K.W., Gou H., Hemley R.J. Diamond synthesis at atmospheric pressure by microwave capillary plasma chemical vapor deposition. Applied Physics Letters, 2015, Vol.107, pp. 181901–181907.

8. Michon A., Vézian S., Roudon E., et al. Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC (0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition. Journal of Applied Physics, 2013, Vol. 113, pp. 203501–203506.

9. Sugai T., Omote H., Bandow Sh., et al. Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge, Journal of Chemical Physics, 2000, Vol. 112, pp. 6000–6012.

10. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

11. Смирнов Б.М. Эксимерные молекулы // Успехи физических наук. – 1983. – Т. 139. – № 1. – С. 53-81.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА НА СЛОЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni, Co) НА ПОДЛОЖКЕ ГРАФИТА

LOW-TEMPERATURE METHOD OF GRAPHENE PRODUCTION ON TRANSITION METALS (Ni, Co) LAYER ON GRAPHITE SUBSTRATE

Evgeny Zhizhin
PhD in Physics&Mathematics
Saint-Petersburg University
Russia, Saint-Petersburg
E-mail: evgeniy.zhizhin@spbu.ru
Dmitry Pudikov
Saint-Petersburg University
Russia, Saint-Petersburg
E-mail: gelby@mail.ru
Alena Vishnyakova
Saint-Petersburg University
Russia, Saint-Petersburg
E-mail: vishnyakovaalena@mail.ru

Жижин Евгений Владимирович
к.ф.-м.н.
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: evgeniy.zhizhin@spbu.ru
Пудиков Дмитрий Александрович
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: gelby@mail.ru
Вишнякова Алена Александровна
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: vishnyakovaalena@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию графена, сформированного на тонких пленках переходных металлов, нанесенных на подложку графита. При прогреве системы атомы углерода от подложки проникают сквозь пленку металла на поверхность с формированием упорядоченных углеродных структур, в том числе графена. Показано, что этот процесс происходит при низких температурах отжига (300°C – Ni, 350°C – Co). Также установлено, что в процессе синтеза в приповерхностной области происходит формирование промежуточной карбидной фазы (Ni_2C, Co_2C), которая с повышением температуры трансформируется в графен.

ABSTRACT

The work is devoted to study of graphene, which has been synthesized on transitional metal (Ni, Co) thin films deposited on highly-oriented pyrolytic graphite substrate. It was shown that annealing of the system leads to segregation of carbon atoms from the substrate to the surface, where they form well-ordered carbon structures including graphene. This process flows at low annealing temperatures (300°C–Ni, 350°C–Co). It was also established that a surface carbide phase (Ni_2C and Co_2C) is formed during synthesis process, which transforms into graphene with rising the annealing temperature.

Ключевые слова: графен; сегрегация; синтез; переходный металл.
Keywords: graphene; segregation; synthesis; transition metal.

Графен относится к числу наиболее перспективных материалов, призванных задать новый вектор развития современной электроники. Комбинация графена с различными подложками позволила предложить исполнение базовых элементов наноэлектроники и спинтроники: спиновый фильтр, фотодетектор, транзистор. Ключевым барьером на пути массового внедрения графена в наноэлектронику является отсутствие высокоэффективных и рентабельных методов синтеза при низких температурах. Среди методов

синтеза графена самое обширное применение получил метод CVD. Механизм протекания каталитической реакции на поверхности является самоограничивающимся, и многослойные структуры не формируются. Существенным ограничением для применения CVD является ограниченный выбор подложек. Возможность формирования графена была обнаружена на различных гранях переходных металлов (Re, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd, Co, Ni,Fe). Кроме высоких требований к качеству исходной подложки и условий синтеза, самым существенным недостатком CVDявляется отсутствие возможности протекания реакции на полупроводниковых и диэлектрических подложках. Обойти это препятствие призваны методы, в основе протекания реакций которых, частично реализованы элементы метода CVD. В частности, в наших работах [1-3] был детально исследован механизм протекания реакции на основе процесса сегрегации для нового метода синтеза "внутренний источник атомов углерода". Для пленок Ni, Co и Gd показано, что данный метод на промежуточном этапе включает в себя формирование карбида в приповерхностном слое с последующей трансформацией в графен при определенных температурах [1-3], что характерно для CVD. Ключевой особенностью данного метода можно считать низкую температуру синтеза для пленок переходных металлов (300°C – Ni, 350°C – Co) и высокую для редкоземельного металла Gd (1000–1100°C).

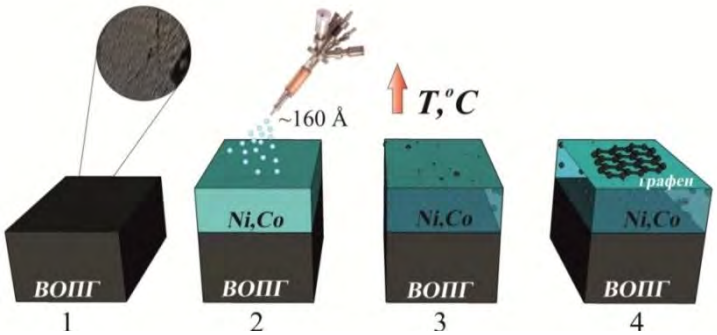


Рис.1. Модельное представление процесса синтеза: 1 – исходная подготовленная подложка ВОПГ, 2 – напыление пленки металла толщиной 160 Å, 3 – прогрев системы, 4 – формирование графена на поверхности пленки.

Способ получения графена в условиях низких температур для пленок переходных металлов включает следующие этапы (рис. 1): подготовка исходной подложки графита (ВОПГ), формирование слоя переходного металла (Ni, Co), отжиг в условиях низких температур, формирование однослойного графена.

1. Подготовка исходной подложки графита (ВОПГ). В качестве монокристаллической ориентирующей подожки для проведения синтеза используется ВОПГ. Получение исходной чистой поверхности в условиях сверхвысокого вакуума происходит в два этапа: предварительное отшелушивание поверхности с последующим скалыванием в условиях сверхвысокого вакуума при ~ $1 \cdot 10^{-9}$ мбар, и последующее обезгаживание при температуре ~ 700°C до давления лучше чем ~ $5 \cdot 10^{-9}$ мбар. После этого проводится контроль качества поверхности HOPG по всей поверхности образца с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) в области C1s электронного уровня.

2. Формирование слоя переходного металла.

На подготовленную поверхность ВОПГ при тех же вакуумных условиях осаждается пленка переходного металла Ni или Co толщиной 160 Å со

скоростью ~ 1.5 Å/мин. Толщина пленки оценивается с помощью кварцевых микровесов.

3. Отжиг в условиях низких температур.

Система металл/ВОПГ отжигается при низкой температуре 300°C для Ni, а для Co при 350°C в течении 15 минут при давлении лучше чем ~ $5 \cdot 10^{-9}$ мбар. Контроль температуры системы осуществляется с помощью однолучевого инфракрасного пирометра и термопары, смонтированной на образце.

4. Формирование однослойного графена.

Низкотемпературный синтез графена сопровождается формированием в приповерхностной области промежуточной карбидной фазы (Ni_2C и Co_2C), которая с повышением температуры до 300–350°C трансформируется в графен. Это подтверждается результатами РФЭС-исследований тонкой структуры внутреннего уровня углерода C1s. На рис. 2 представлены C1s спектры с разложением на спектральные компоненты, каждая из которых соответствует определенному химическому состоянию атомов углерода.

После формирования графена на поверхности системы, как показано на рис.2 (справа), в структуре линии C1s содержится 3 компоненты, соответствующие монослойному графену, связанному с нижележащей пленкой металла, многослойному графену, а также компонента, соответствующая оставшемуся в приповерхностной области образца карбиду (Ni_2C или Co_2C).

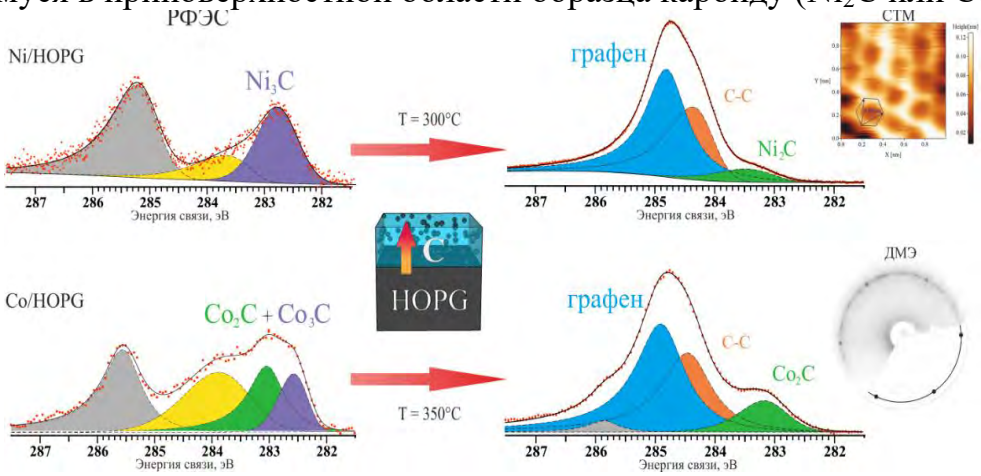


Рис.2. РФЭС спектры внутреннего C1s уровня до (слева) и после (справа) синтеза графена на подложках Ni/ВОПГ (сверху) и Co/ВОПГ (снизу).

Данная работа выполнена на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ "Физические методы исследования поверхности" и при поддержке НИР № 11.50.202.2015.

Список литературы:

1. Zhizhin E.V., Pudikov D.A., Rybkin A.G., et al. Growth of graphene monolayer by "internal solid-state carbon source": Electronic structure, morphology and Au intercalation. Materials & Design, 2016, Vol. 104, pp. 284-291.

2. Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Рыбкин А.Г. и др. Синтез и электронная структура графена на пленке никеля, адсорбированной на графите // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 9. – С. 1839-1845.

3. Шевелев В.О., Жижин Е.В., Пудиков Д.А. и др. Синтез графена через фазу карбидизации Gd на пиролитическом графите // Физика твердого тела – 2015. – Т. 57. – № 11. – С. 2342-2347.

АДСОРБЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА РАСТЯНУТЫЙ ГРАФЕН: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

HYDROGEN ADSORPTION ON STRETCHED GRAPHENE: QUANTUM CHEMICAL SIMULATION

Vladimir Prudkovskiy
PhD in Nanophysics, senior researcher
DSEPY-RI
Moscow, Russia
E-mail: vladimir.prudkovskiy@gmail.com
Konstantin Katin
PhD in Condensed Matter Physics, associate Professor
NRNU "MEPhI"
Moscow, Russia
E-mail: kpkatin@yandex.ru
Konstantin Grishakov
engineer
NRNU "MEPhI"
Russia, Moscow
E-mail: gks88@mail.ru
Mikhaiy Maslov
PhD in Condensed Matter Physics, associate Professor
NRNU "MEPhI"
Russia, Moscow
E-mail: mike.maslov@gmail.com

Прудковский Владимир Сергеевич
Ph.D., старший научный сотрудник
АНО НИИ НПМ
Россия, г. Москва
E-mail:vladimir.prudkovskiy@gmail.com
Катин Константин Петрович
к.ф.-м.н., доцент
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail:kpkatin@yandex.ru
Гришаков Константин Сергеевич
инженер
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail: gks88@mail.ru
Маслов Михаил Михайлович
к.ф.-м.н., доцент
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail:mike.maslov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе предложена квантомеханическая QM/QM модель, основанная на теории функционала плотности и приближении сильной связи, для описания адсорбции атомарного водорода на растянутый графен. Показано, что рассчитанная энергия адсорбции сильно зависит от размера периодической ячейки или углеродного кластера, имитирующего бесконечный лист. Установлено, что растяжение графенового листа значительно увеличивает его реакционность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60081мол_а_дк.

ABSTRACT

We present the quantum chemical model based on density functional theory and tight-binding approximation for simulation of atomic hydrogen adsorption on stretched graphene. We found that the calculated adsorption energy is sensitive to the size of the periodical supercell or finite carbon cluster, represented the infinite sheet. The stretching of graphene results in significant increasing of its reactivity.The reported study was funded by RFBR according to the research Project no. 16-32-60081 mol_a_dk.

Ключевые слова: растянутый графен; энергия адсорбции; атомарный водород; QM/QMмодель.

Keywords: stretched graphene; adsorption energy; atomic hydrogen; QM/QM model.

Настоящая работа посвящена квантово-химическому моделированию адсорбции атомарного водорода на растянутый лист графена. Расчеты, проведенные ранее в рамках теории функционала плотности, приводили к противоречивым результатам: рассчитанная энергия адсорбции колебалась от –0.19 эВ [1] до –1.44 эВ [2]. Такое расхождение связано с тем, что энергия адсорбции очень чувствительна как к размеру периодической ячейки или конечного кластера, имитирующего бесконечный лист, так и к конкретному виду обменно-корреляционного функционала. Прикрепление атома водорода вызывает волнообразное возмущение листа на значительном расстоянии от места адсорбции. Поэтому недостаточный размер ячейки приводит к взаимодействию адсорбата с его периодическими образами, что является главным источником ошибок при определении энергии адсорбции. Производительность современных компьютеров позволяет применять строгие *abinitio* подходы к системам из нескольких десятков (сотен) атомов, что недостаточно для описания адсорбции водорода на графен. Упрощенные методы, основанные на теории функционала плотности (например, использующие псевдопотенциалы и рассматривающие только валентные электроны) обладают большей производительностью, но не могут обеспечить достаточной точности.

В данной работе мы предлагаем двухуровневый QM/QMподход, в котором теория функционала плотности (используется уровень теории RO-B3LYP/6-311G(d)) сочетается с неортогональной моделью сильной связи [3] посредством алгоритма ONIOM [4].Такой подход позволяет достичь необходимой точности при определении энергии адсорбции [5].

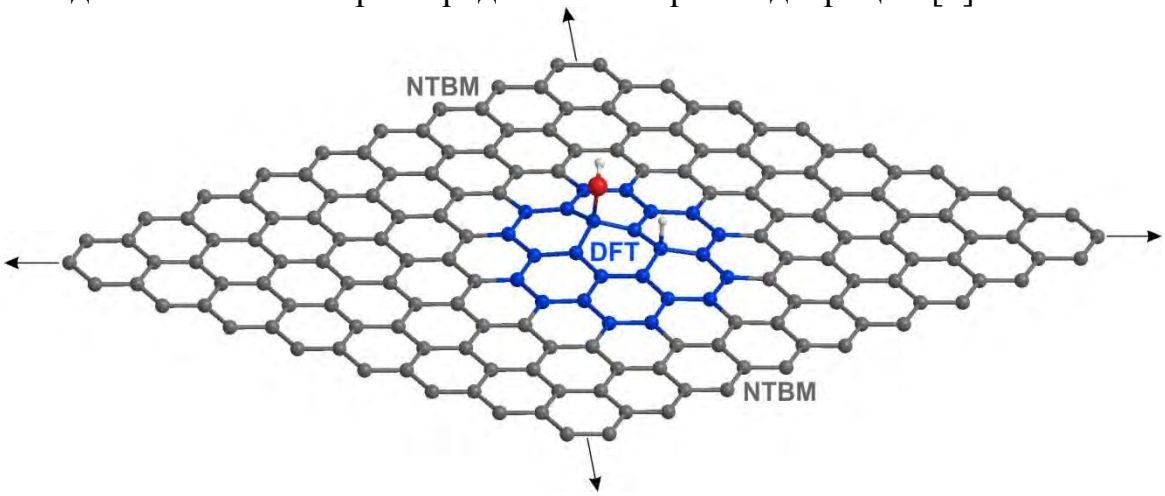


Рис.1. Периодическая ячейка C_{200}, используемая для моделирования бесконечного графенового листа. Центральная область вблизи места адсорбции описывается в рамках теории функционала плотности (DFT), а периферийная область – в рамках неортогональной модели сильной связи (NTBM).

Согласно нашим расчетам, энергия адсорбции атомарного водорода на нерастянутый графен составляет –0.7 эВ. Растяжение листа в пределах 8% приводит к почти линейному понижению энергии адсорбции: увеличение деформации на 1% приводит к уменьшению энергии адсорбции на 0.11 эВ.

Таким образом, мы наблюдали изменение энергии адсорбции от –0.7 эВ до –1.6 эВ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механическое растяжение является эффективным способом контролируемого изменения реакционной способности графенового листа.

Список литературы:

1. Andres P.L., Vergés J.A. First-principles calculation of the effect of stress on the chemical activity of graphene. Applied Physics Letters, 2008, Vol. 93, pp. 171915.

2. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Hydrogen on graphene: electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. Physical Review B, 2008, Vol. 77, pp. 35427.

3. Maslov M.M., Podlivaev A.I., Katin K.P. Nonorthogonal tight-binding model with H–C–N–O parameterization. Molecular Simulation, 2016, Vol. 42, pp. 305-311.

4. Svensson M., Humbel S., Froese R.D.J., et.al. ONIOM: a multilayered integrated MO+MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and $Pt(P(t–Bu)_3)_2+H_2$oxidative addition. Journal of Physical Chemistry, 1996, Vol. 100, pp.19357-19363.

5. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Chemisorption of hydrogen atoms and hydroxyl groups on stretched graphene: A coupled QM/QM study. Physical Letters A, 2017, Vol. 381, pp. 2686-2690.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНОУГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF GRAPHENE-LIKE MATERIALS IN TECHNOLOGY OF POLYMER-CARBON NANOCOMPOSITE FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

Anna Krasnova
postgraduate student, laboratory assistant researcher
Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: annkrasnova.ak@gmail.com
Nadezhda Glebova
CScPhysics-Mathematics, researcher
Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru
Andrey Nechitailov
DScTech, senior researcher
Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Краснова Анна Олеговна
аспирант, лаборант-исследователь
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: annkrasnova.ak@gmail.com
Глебова Надежда Викторовна
к.ф.-м.н., научный сотрудник
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru
Нечитайлов Андрей Алексеевич
д.т.н., старший научный сотрудник
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

АННОТАЦИЯ

Описана лабораторная технология материала электрода систем прямого преобразования энергии (топливные элементы, электролизеры, электрохимические сенсоры), содержащего наночастицы платины на углеродной саже, протонпроводящий полимер Nafion и терморасширенный графит. Проведены исследования материала методом дифференциального термического анализа. Методами электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии исследована структура материала, методом EDX – элементный состав. Получены зависимости пористости материала от состава.

ABSTRACT

The laboratory technology of the electrode material of direct energy conversion systems (fuel cells, electrolyzers, electrochemical sensors) containing nanoparticles of platinum on carbon black, proton-conductive polymer Nafion and thermally expanded graphite is described. Studies of material using differential thermal analysis were carried out. Using the methods of electronic scanning and transmission microscopy, the structure of the material was studied, using the EDX method the elemental composition was studied. The dependence of the porosity of the material on the composition is obtained.

Ключевые слова: терморасширенный графит; графен; катализатор; топливные элементы.

Keywords: thermoexpanded graphite; graphene; catalyst; fuel cells.

Цель работы заключалась в изучении закономерностей, связывающих технологию, состав и структуру композитного электрода, содержащего протонпроводящий полимер – Nafion и наноструктурированную платину на углеродной саже при модифицировании пористой структуры путем введения терморасширенного графита (ТРГ).

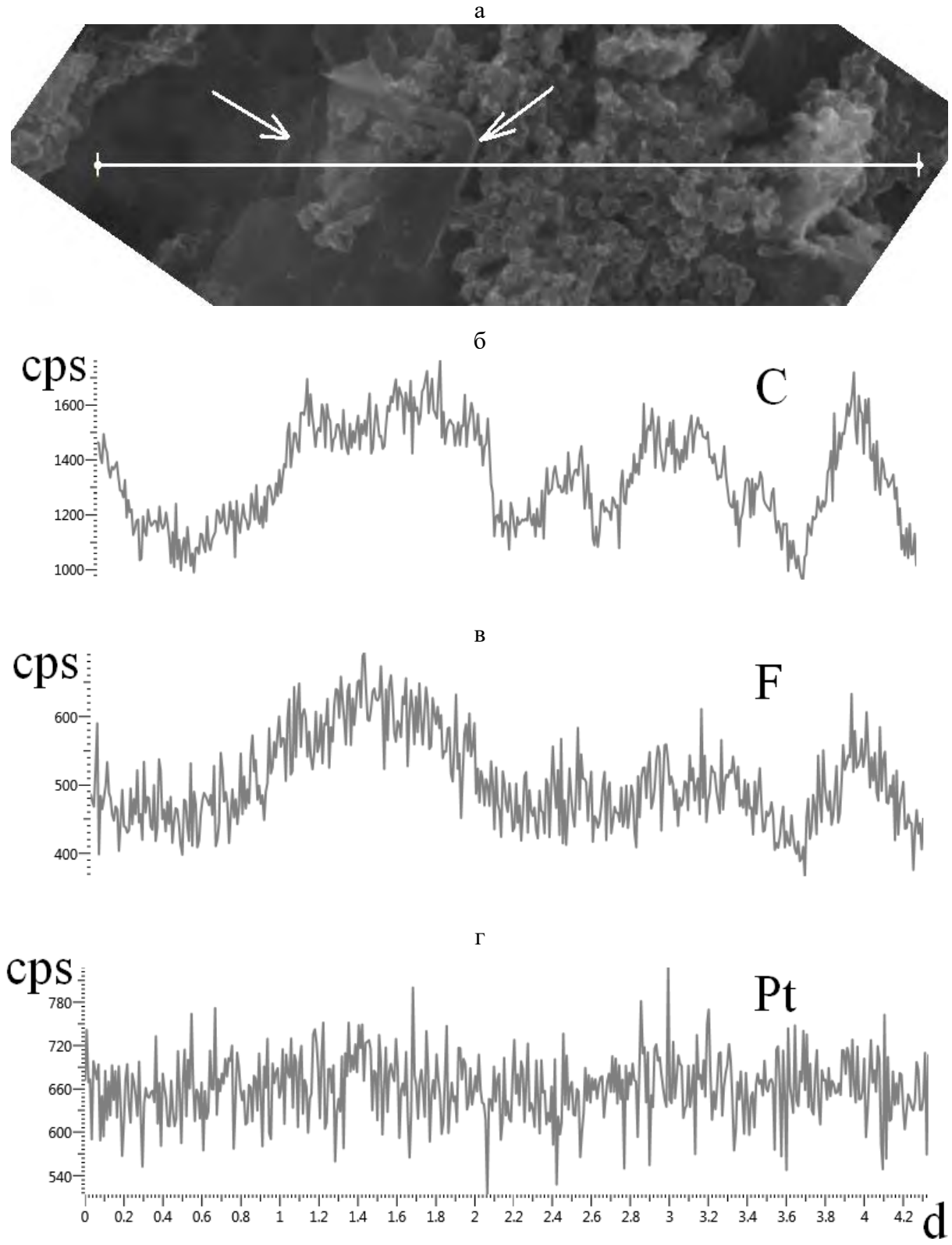


Рис.1. Микрофотография с линией сканирования (а) и EDX карты углерода (б), фтора (в), платины (г); cps – количество импульсов в секунду, d – расстояние (мкм).

При ультразвуковой обработке дисперсии каталитических чернил в процессе приготовления электродного материала происходит диспергирование ТРГ – расщепление графитовых слоев и происходит перераспределение частиц платины со сменой носителя – часть наночастиц платины с углеродной сажи переходит на графитовые плоскости.

Профили распределение углерода и фтора по поверхности электродного материала, полученные методом EDX, носят похожий волнообразный характер с периодом 0.4 – 1.6 мкм, в то время как платина распределена практически равномерно (интенсивность сигнала вдоль сканирования практически постоянна), это свидетельствует о том, что Nafion в основном структурно связан с ТРГ.

Характер углеродного EDX профиля связан с наличием или отсутствием графитовых пластин в области сканирования, и, соответственно, с наличием пор с характерным размером, равным периоду волн профиля.

При электрохимическом воздействии на ТРГ происходит расширение циклических вольтамперограмм, что свидетельствует об увеличении площади поверхности материала в результате дальнейшего расширения ТРГ, сопровождающегося электрохимической функционализацией, заключающейся в частичном окислении с присоединением кислородсодержащих групп атомов.

Получены новые знания о процессах структурообразования композитных электродов топливного элемента (ТЭ) при введении в их состав терморасширенного графита, необходимые для создания электродов с заданными характеристиками. Полученные знания имеют практическое значение при создании научных основ электродов ТЭ с увеличенной эффективностью.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии. Экспериментальные исследования выполнены при частичной финансовой поддержке программ: РФФИ № 16-08-00797 и «УМНИК» №10854гу/2016.

Список литературы:

1. Zhang J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layer. Vancouver, Springer, 2008, 1137 p.

2. Kakaç S., Pramuanjaroenkij A., Vasiliev L. Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and Applications. New York, Springer Science & Business Media, 2008, 422 p.

3. Feng M., Qu R., Wei Zh., et al. Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment. Scientific Reports, 2015, Vol. 5, pp. 9859.

ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ОБРАБОТКЕ В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ

TRANSFORMATION OF CARBON NANOSTRUCTURES UNDER A TREATMENT IN DIAMOND ANVIL HIGH PRESSURE CELL

Boris Kulnitskiy
Doctor of Science (*Physics and Mathematics*)
Head of Laboratory
FSBI TISNCM
Moscow, Russia, Troitsk
E-mail: boris@tisnum.ru
Igor Perezhogin
Ph.D., senior Researcher
FSBI TISNCM
Moscow, Russia, Troitsk
E-mail: iap1@mail.ru
Anastasiya Bredikhina
student
FSBI TISNCM
Moscow, Russia, Troitsk
E-mail: Nasbred@yandex.ru
Mikhail Popov
Doctor of Science (*Physics and Mathematics*)
Head of laboratory
FSBI TISNCM
Moscow, Russia, Troitsk
E-mail: mikhail.popov@tisnum.ru
Vladimir Blank
Doctor of Science (*Physics and Mathematics*)
Head of Institute
FSBI TISNCM
Moscow, Russia, Troitsk
E-mail: vblank@tisnum.ru

Кульницкий Борис Арнольдович
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, Троицк
E-mail: boris@tisnum.ru
Пережогин Игорь Анатольевич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, Троицк
E-mail: iap1@mail.ru
Бредихина Анастасия Сергеевна
студент
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, Троицк
E-mail: Nasbred@yandex.ru
Попов Михаил Юрьевич
Заведующий лабораторией
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, Троицк
E-mail: mikhail.popov@tisnum.ru
Бланк Владимир Давыдович
д.ф.-м.н., директор, ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, Троицк
E-mail: vblank@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Превращение многостенных углеродных нанотрубок в новую структуру исследовали с помощью алмазной камеры высокого давления со сдвигом, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии. Обнаружено вызванное давлением превращение многостенных трубок в многостенные онионы.

ABSTRACT

A pressure-induced transition of multiwall carbon nanotubes to a new structure is studied using a shear diamond anvil cell, X-ray photoelectron spectra (XPS), transmission electron microscope (TEM) and Raman procedures. We observe a pressure-induced change in the nanoparticles shape from multiwall tubes to multishell spheres.

Ключевые слова: камера высокого давления типа алмазных наковален; нанотрубки; онионы.

Keywords: diamond anvils high pressure cell; nanotubes; onions.

Электронно микроскопические исследования были проведены на приборе JEM-2010 с EDS и EELS-приставками. В работе использовали также метод фотоэлектронной спектроскопии (PHI 5000 VersaProbe II спектрометр). Исходный материал содержал многостенные нанотрубки с количеством слоев в пределах примерно от 7 до 15. После обработки давлением в образце были обнаружены в небольшом количестве исходные трубки, а также слои графита и онионоподобные структуры. Количество слоев в графите иногда достигало 60. По-видимому, это связано с тем, что в графит в результате разрушения превратились «слипшиеся» трубки, ориентированные одинаково. Графитоподобная структура, полученная в результате обработки давлением углеродных нанотрубок, показана на рис. 1a. Стрелками показаны слои с наибольшей плотностью линейных дефектов, ответственных за образование sp3-связей. На рис. 1b показаны онионоподобные структуры [1], которые также содержат многочисленные дефекты. В [2] было показано, что в зависимости от условий синтеза онионы могут содержать точечные, линейные и объемные дефекты. Радиальные нарушения (линейные дефекты) ответственны за образование sp3-связей. В настоящей работе sp^3-связи обнаружены как в графите так и в онионоподобных структурах.

По-видимому, под давлением в камере происходят два процесса: а) сдавливание параллельных нанотрубок и б) закручивание нанотрубок и образование онионов в результате одновременного действия сдвига и давления. Согласно данным рентгеновской фото-спектроскопии содержание sp3-связей в полученной структуре достигает 40 %.

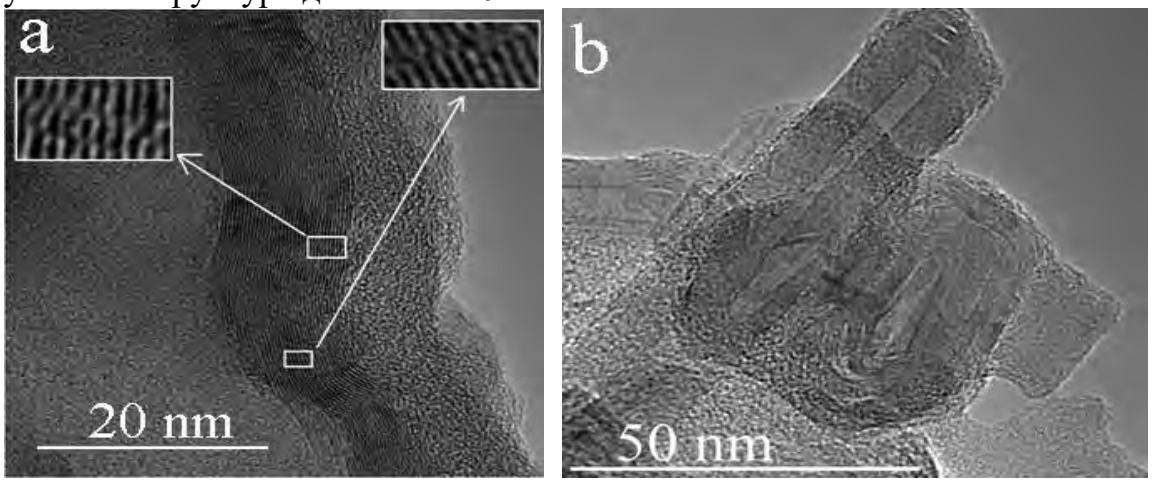


Рис.1, a,b. Структуры, образованные из углеродных нанотрубок в результате обработки в камере высокого давления с алмазными наковальнями: a) графитоподобные структуры. Стрелками показаны слои с высокой плотностью дефектов, содержащие sp3-связи; b) онионоподобные структуры.

Список литературы:

1. Balaban A.T., Klein D.J., Folden C.A. Diamond–graphite hybrids. Chemical Physics Letters, 1994, Vol. 217, no. 3, pp. 266-270.

2. Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A. Structural peculiarities of carbon onions, formed by four different methods: Onions and diamonds, alternative products of graphite high-pressure treatment. Scripta Materialia, 2009, Vol. 60, no. 6, pp. 407-410.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГРАФЕНА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО SIC (0001)

STRUCTURAL AND TRANSPORT PROPERTIES INVESTIGATIONS OF GRAPHENE FILMS GROWNON SEMI-INSULATING SIC (0001) BY THERMAL DECOMPOSITION

Sergei Lebedev
researcher, Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: lebedev.sergey@mail.ioffe.ru
Il'ya Eliseyev
laboratory assistant,Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: zoid95@yandex.ru
Valery Davydov
leading researcher, Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: valery.davydov@mail.ioffe.ru
Jörg Pezoldt
senior researcher,FG Nanotechnologie InstitutfürMikro- und Nanotechnologien® und InstitutfürMikro- und Nanoelektronik, Technische Universität Ilmenau Ilmenau, Germany
E-mail: joerg.pezoldt@tu-ilmenau.de
Mikhail Dunaevskiy
senior researcher, Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru
Alla Sitnikova
senior researcher, Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: sitnikova@mail.ioffe.ru
Alexander Lebedev
Head of the Division, Ioffe Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: Shura.Lebe@mail.ioffe.ru

Лебедев Сергей Павлович
научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: lebedev.sergey@mail.ioffe.ru
Елисеев Илья Александрович
лаборант-исследователь, ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: zoid95@yandex.ru
Давыдов Валерий Юрьевич
д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: valery.davydov@mail.ioffe.ru
Пецольдт Йорг
старший научный сотрудник, FGNanotechnologie InstitutfürMikro- und Nanotechnologien® und InstitutfürMikro- und Nanoelektronik Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, Germany
E-mail: joerg.pezoldt@tu-ilmenau.de
Дунаевский Михаил Сергеевич
к.ф.-м.н, старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru
Ситникова Алла Алексеевна
старший научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: sitnikova@mail.ioffe.ru
Лебедев Александр Александрович
д.ф.-м.н, заведующий отделением
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, Санкт-Петербург
E-mail: Shura.Lebe@mail.ioffe.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование структурных и транспортных свойств графеновых пленок, выращенных с использованием метода термического разложения поверхности карбида кремния. Продемонстрировано, что графен, выращенный на Si-грани подложки, имеет более высокое структурное совершенство и более высокие значения подвижности электронов, чем графен, выращенный на C-грани.

ABSTRACT

The structural and transport properties of graphene films grown using the method of thermal decomposition of a silicon carbide surface are studied. It was demonstrated that graphene grown on the Si-face of the substrate has a higher

structural perfection and higher electron mobility values than graphene grown on the C-face.

Ключевые слова: графен; карбид кремния; термодеструкция.
Keywords: graphene; silicon carbide; thermal decomposition.

В настоящее время графен позиционируется, как один из самых перспективных материалов для применения в качестве основы компонентной базы активно развивающейся наноэлектроники [1]. В настоящей работе представлены результаты исследований структурных и транспортных свойств графеновых пленок, полученных с использованием метода термического разложения поверхности подложки карбида кремния[2].

Формирование графена осуществлялось на высокоомных подложках карбида кремния для того, чтобы исключить влияние проводимости подложки при проведении исследований транспортных свойств. Рост производился на полярных Si- и C-гранях(ориентация поверхности – (0001) и $(000\bar{1})$ соответственно). Поскольку данные грани имеют различную термическую стабильность, то для формирования графена применялись различные температуры роста: 1400–1500 ºС для С-грании 1800–1850 ºС для Si-грани.

Выращенные пленки исследовались с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При помощи массивов спектров КРС (рис.1а и 1б), измеренных на площади образцов размерами 12.5×12.5 мкм^2, определялось структурное совершенство полученных пленок графена. МетодомАСМ исследовалась топография поверхности (рис. 1в и 1г) и распределение поверхностного потенциала полученных графеновых пленок. Метод ПЭМ применялся для определения толщины выращенного графена (рис. 1д и 1е). Исследования структурных свойств полученных пленок показали, что на Si-грани образуется однородная высококачественная монослойная пленка графена с небольшими включениями двухслойных вставок, в то время как на С-граниформируется неоднородная по толщине и структурному совершенству пленка мультиграфена.

Результаты исследований транспортных свойств показали,что при комнатной температуре у графена на Si-грани величина концентрации носителей заряда в двумерном электронном газе графена составила $7\cdot10^{11}$–$1\cdot10^{12}$см$^{-2}$, а максимальные значения подвижности электронов достигали уровня 6000 см^2/(В·с). Для графена на С-грани значения концентрации носителей заряда составила ~ $5\cdot10^{12}$см$^{-2}$,а значения подвижности электронов не превышали 100 см^2/(В·с).

В заключение можно сделать вывод о предпочтительности выбора Si-грани подложки карбида кремния для получения качественных монослойных графеновых пленок с высокой подвижностью электронов. Данные пленки

могут найти применение в качестве основы компонентной базы активно развивающейся наноэлектроники.

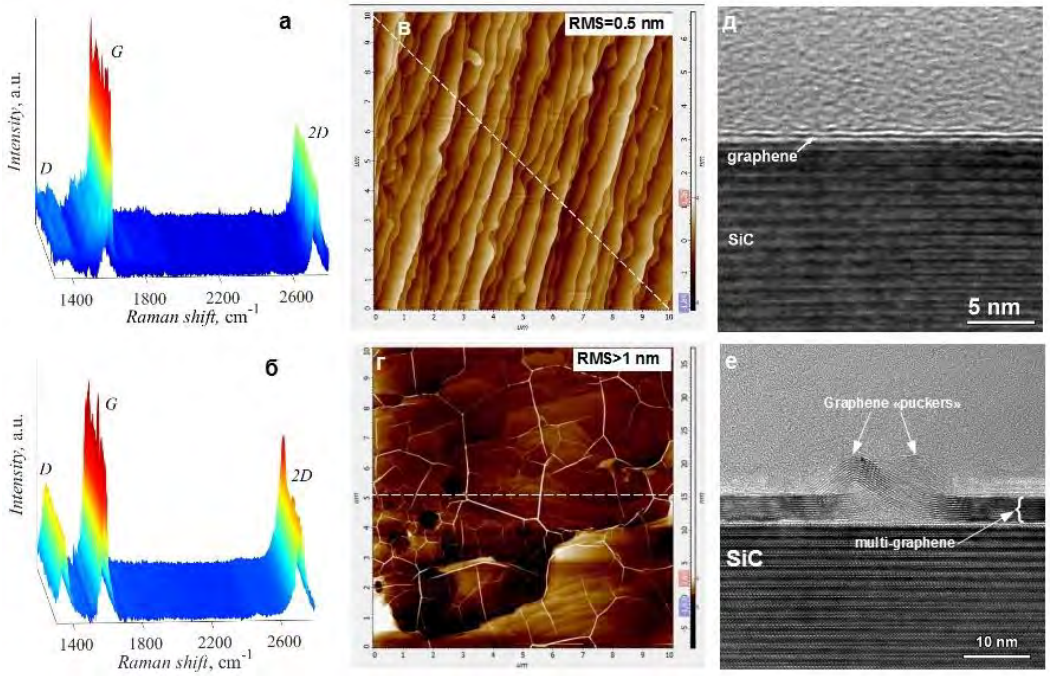


Рис.1. Структурные исследования пленок графена. (*а*) и (*б*)Массивы спектров КРС образцов графена, выращенных на Si-грани и на C-грани. (*в*) и (*г*) АСМ топограммы образцов графена, выращенных на Si-грани и на C-грани. (*д*) и (*е*) ПЭМ изображения образцов графена, выращенных на Si-грани и на C-грани.

Лебедев С.П. выражает благодарность за поддержку стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (приказ №1684 от 30 декабря 2016г.)

Список литературы:

1. Novoselov K.S., Fal′ko V.I., Colombo L., et al. Road map for graphene. Nature, 2012, Vol. 490, pp. 192–200.

2. Virojanadara C, Syväjarvi M., Yakimova R., et al. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001). Physical Review B, 2010, Vol. 78, pp. 245403

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАФЕНА

ENTALPHY OF GRAPHENE

Sergey Gubin
DScPhysMath, Full Professor
Head of Department of Chemical Physics
National Research Nuclear University MEPhI
Russia, Moscow
E-mail:sagubin@mephi.ru
Irina Maklashova
Senior Lecturer
National Research Nuclear University MEPhI
Russia, Moscow
E-mail: ivmaklashova@mephi.ru

Губин Сергей Александрович
д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой
«Химическая физика»
НИЯУ МИФИ
Россия, г. Москва
E-mail:sagubin@mephi.ru
Маклашова Ирина Владимировна
старший преподаватель
НИЯУ МИФИ
Россия, г. Москва
E-mail: ivmaklashova@mephi.ru

АННОТАЦИЯ

Оценка энтальпии образования однослойного и многослойного графена и температуры его плавления проведена на основе уравнения состояния наноуглерода в зависимости от геометрической формы, количества слоев и размера графеновой наночастицы. Рассчитанная температура плавления графеновой частицы размером 60x80 нм, имеющей 8 слоев, составила 4850 К.

ABSTRACT

The enthalpy of formation of single-layer and multilayer graphene and its melting temperature is estimated on the basis of the equation of state of nanocarbon depending on the geometric shape, number of layers and the size of the graphene nanoparticle. The calculated melting temperature of the graphene particle size of 60x80 nm having 8 layers amounts to 4850 K.

Ключевые слова: графен; энтальпия образования; температура плавления.

Keywords: grapehene; the enthalpy of formation; melting temperature.

Оценить изменение термодинамических потенциалов графена можно на основе термодинамики [1]. В этом случае обычно предполагается, что размеры наночастиц углерода малы не настолько, чтобы заметно изменилось внутреннее состояние вещества, описываемое обычными термодинамическими параметрами, такими как давление, температура, поверхностное натяжение. Такой подход не годится для оценки свойств малых кластеров, но применим для расчетов свойств наночастиц с числом атомов в кристалле порядка 10^3 – 10^4 и больше. Различие между наночастицами и крупнокристаллическими структурами заключается в основном в высокой поверхностной энергии наночастиц, связанной с малым размером наночастицы, что вызывает соответствующие изменения термодинамических потенциалов (энтальпии и энтропии) вещества. Если это вещество находится в нанодисперсном состоянии, то его энтальпия может быть оценена как сумма энтальпии обычного крупнокристаллического вещества и изменения стандартной энтальпии образования вещества, обусловленная его наноразмерным состоянием.

Для оценки изменения стандартной энтальпии образования однослойного графенового фрагмента суммировались энергии разорванных связей всех поверхностных атомов углерода в графене. Получено выражение для расчета энтальпии образования однослойного графена

$$\Delta_f H^0_{298} = 240.22(\,0.752 / W + 1.34 / L) + 3.22 \text{ [кДж/моль]},$$

где L – длина и W – ширина однослойного графенового фрагмента. Энтальпию крупнокристаллического углерода, состоящего из слоев графена, полагали равной энтальпии образования графита при стандартных условиях, т.е. нулю. Энтальпия образования графена с увеличением площади графенового фрагмента (увеличение длины графенового листаL при постоянном значении его ширины W) уменьшается и устремляется к постоянному значению.

Величина энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ для однослойного графеновой частицы размером 60x80 нм составила 10.3 кДж/моль, а для частицы, содержащей 8 слоев такого же размера –5.8 кДж/моль.

Экспериментально определенная величина энтальпии образования многослойного (8 – 10 слоев) графена $\Delta_f H^0_{298} = -29.78$ кДж/моль в [2] отличается от нашей расчетной оценки. Отрицательное значение энтальпии образования графена возможно из-за дефектности используемого в опытах образца, присутствия посторонних включений (MgO, MoO_3) и адсорбированной поверхностью образца воды [2]. Расчеты [3] подтверждают, что хемосорбция молекул воды возможна на энергетически избыточных атомах углерода при изменении структуры связей от sp^2 к sp^3 гибридного графена. Энтальпия образования углеродных наноматериалов уменьшается с увеличением количества адсорбированной воды, а дефектность графена также может снижать значение энтальпии образования. В наших оценках эти факторы не учитывались. Возможно, поэтому экспериментально полученные значения энтальпии образования [2] меньше найденных нами величин. Отметим, что в [4,5] получены также, как у нас, положительные значения энтальпии образования графена и нанотрубок углерода. К сожалению, имеющийся на настоящий день разброс в расчетных и экспериментально определенных значениях энтальпии образования графена не позволяет однозначно указать не только ее величину, но и стабильность графена по сравнению с графитом.

Оценка термостойкости и фазового состояния графена важна для практических приложений, в которых может происходить большой разогрев материала. При оценке температуры плавления графеновой частицы предполагалось, что графен превращается в углеродную сферическую нанокаплю, имеющую высокую поверхностную энергию, обусловленную ее малым размером. Все фазы рассматривались с одинаковым числом атомов.

Изменение энтальпии образования жидкой углеродной нанокапли можно оценить

$$\Delta_f H^0_{298} = 328 \cdot N_{ат}^{-1/3} \text{ [кДж/моль]},$$

где$N_{ат}$ – количество атомов в капле.

Температура плавления рассчитывалось путем приравнивания химических потенциалов твердой и жидкой фаз с одинаковым числом атомов в нанокристалле. При фиксированных значениях давления и температуры химический потенциал равен свободной энергии Гиббса. Для ее нахождения было использовано уравнение состояние в форме Ми-Грюнайзена [6].

Температура плавления графеновой частицы размером 60х80 нм, имеющей 8 слоев, оказалась выше температуры плавления крупнокристаллического графита и составила 4850 К. Температура плавления графеновых частиц различных размеров, полученная методами Монте-Карло и молекулярной динамики, имеет достаточно большой диапазон от 3400 К до 5000 К (обзор в [7]). Такой большой разброс объясняется сложностью точно выделить именно область плавления, а не потерю термической устойчивости на границах графеновых частиц или нарастание количества дефектов. Полученная в этой работе температура плавления хорошо согласуется со значениями температуры «объемного» плавления 5000 [8], 4900 [9] и 5100 К [10].

Список литературы:

1. Губин С.А., Маклашова И.В., Закатилова Е.И. Энтальпия образования одно- и многослойного графена // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89. - № 8. - С. 1287–1291.
2. Suslova E., Maslakov K., Savilov S., et al. Study of nitrogen-doped carbon nanomaterials by bomb calorimetry. Carbon, 2016, Vol. 102, pp. 506–512.
3. Rouxa M.V., Temprado M. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2008, Vol. 37, pp. 1855–1996.
4. Levchenko A., Kolesnikov A., Trofymluk O., et al. Energetics of single-wall carbon nanotubes as revealed by calorimetry and neutron scattering. Carbon, 2011, Vol. 49, pp. 949–954.
5. Shenderova O., Zhirnov V., Brenner D. Carbon Nanostructures. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2002, Vol. 27, no. 3-4, pp. 227–356.
6. Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В. и др. Прогнозирование детонационных характеристик безводородных взрывчатых веществ // Химическая физика. - 2005. - Т. 24. - №12. - С. 22–45.
7. Галашев А.Е., Рахманова О.Р.Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях // Успехи физических наук. - 2014. – Т. 184, № 10. - С. 1045–1065.
8. Ganz E., Ganz A.B., Yang L.-M., et al. The initial stages of melting of graphene studied between 4000 K and 6000 K. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, Vol. 19, pp. 3756 – 3762.
9. Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. Melting of graphene: from two to one dimension. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, Vol. 23, pp. 202.
10. Опенов Л.А., Подливаев А.И. О плавлении графена. // Физика твердого тела, - 2016.- Т. 58. - № 4. - С. 821-827.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА В ПЛАЗМЕ АЗОТА

MODIFICATION OF SURFACE OF GRAPHENE OXIDE FILMS BY NITROGEN PLASMA

Efim Neustroev
PhD in Physics, Leader Researcher
North-Eastern Federal University (NEFU)
Yakutsk, Russia
E-mail: neustr@mail.ru
Aisen Prokopiev
Post graduator
North-Eastern Federal University (NEFU)
Yakutsk, Russia
E-mail: aisenprokopiev@yandex.ru

Неустроев Ефим Петрович
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосва (СВФУ)
Россия, г. Якутск
E-mail: neustr@mail.ru
Прокопьев Айсен Русланович
аспирант
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосва (СВФУ)
Россия, г. Якутск
E-mail: aisenprokopiev@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы свойства термически восстановленного оксида графена, обработанного в плазме N_2. Показано, что сопротивление оксида графена после обработки в плазме N_2 проявляет более сильную зависимость от освещения, чем исходный материал. Фоточувствительность проявляется при освещении дневным светом. При использовании ультрафиолетового излучения (400 нм) эффект сохраняется. Полученные данные представляют интерес при создании фотосенсоров УФ диапазона.

ABSTRACT

The properties of a thermally reduced graphene oxide processed in a N2 plasma are studied. It is shown that the resistance of graphene oxide treated with H2 plasma shows a stronger dependence on light than the source material. Photosensitivity is manifested when illuminated by daylight. When using ultraviolet radiation (400 nm), the effect is preserved. The obtained data are of interest for the creation of UV photosensors.

Ключевые слова: графен; оксид графена; плазменная обработка.
Keywords: graphene; graphene oxide; plasma treatment.

Оксид графена (ОГ) представляет собой окисленную форму графена, содержащего по краям или внутри углеродной сетки кислородосодержащие функциональные группы, основными из которых являются гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, эпоксидные группы [1]. Путем химических реакций или тепловой обработкой содержание этих групп может быть значительно сокращено [1]. Образованный восстановленный оксид графена, легированный азотом, представляет интерес в качестве электродов для датчиков [2], топливных элементов [3], суперконденсаторов [4]. Обработка в плазме азота является эффективным методом модификации оксида графена, для которого не требуются высокотемпературные и длительные обработки, использование токсичных веществ.

В данной работе проведено исследование воздействия плазменной обработки в азоте на электрические и оптические свойства оксида графена. ОГ,

полученный методом Хаммерса, был частично восстановлен термическим способом в атмосфере аргона при температуре 250 ^{0}C. Плазмохимические обработки проведены на установке ―ЭТИА-100ПТ-1" с индуктивным источником плазмы. В ходе экспериментов контрольными параметрами были мощность плазмы и длительность обработки. С целью уменьшения дефектообразования при воздействии плазмы изменялись способы расположения образцов в реакционной камере.

Элементный состав пленок ОГ, обработанных в плазме N_2, был определен методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Установлено, что содержание азота растет с увеличением времени обработки (рис. 1). На рисунке показано изменение содержание азота в атомных процентах от общего количества элементов в веществе.

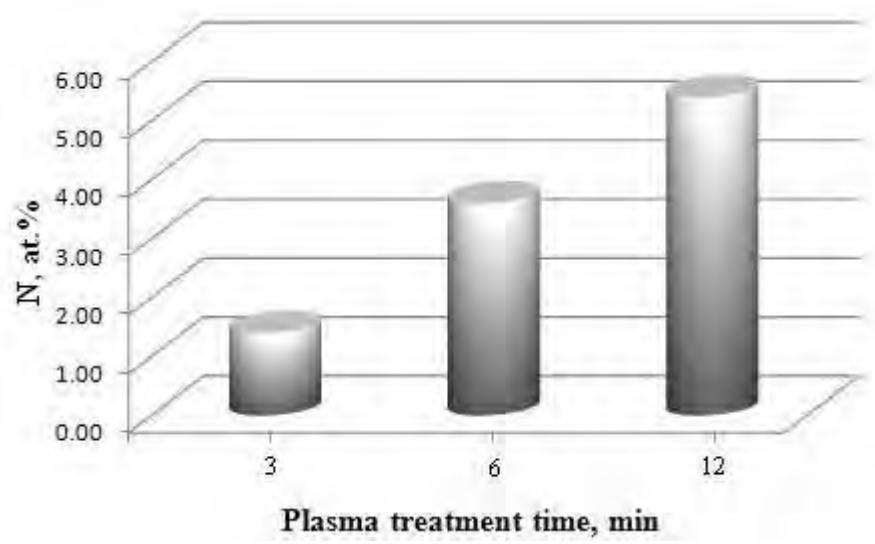


Рис.1. Изменение содержания азота в атомных процентах в пленке ОГ относительно исходного образца в зависимости от времени обработки в плазме N_2 мощностью 250 Вт.

Для измерений спектров поглощения пленки ОГ были нанесены на стеклянную подложку. Спектры оптического поглощения частично восстановленного ОГ и ОГ, обработанного в плазме N_2 (250 Вт, 3 мин), после вычета поглощения стекла показаны на рис. 2. Из рисунка следует, что в области длин волн меньше 500 нм коэффициент поглощения ОГ, обработанного в плазме, выше.

В работе показано, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов при освещении дневным светом изменяются, переходя из линейного вида в нелинейный. Использование монохроматического излучения лазера с длиной волны 400 нм приводит к таким же результатам, но с меньшим перегибом ВАХ. На рис. 3 показано сравнение значений сопротивлений в исходной ОГ пленке и ОГ, обработанной в плазме азота мощностью 250 Вт длительностью 1 мин, при выключенном и включенном освещении. Видно, что светочувствительность сопротивления при наличии освещения увеличивается примерно в два раза для образца, обработанного в плазме, в сравнении с исходным ОГ.

Полученные результаты исследований представляют интерес при создании фотосенсоров ультрафиолетового излучения на основе ОГ.

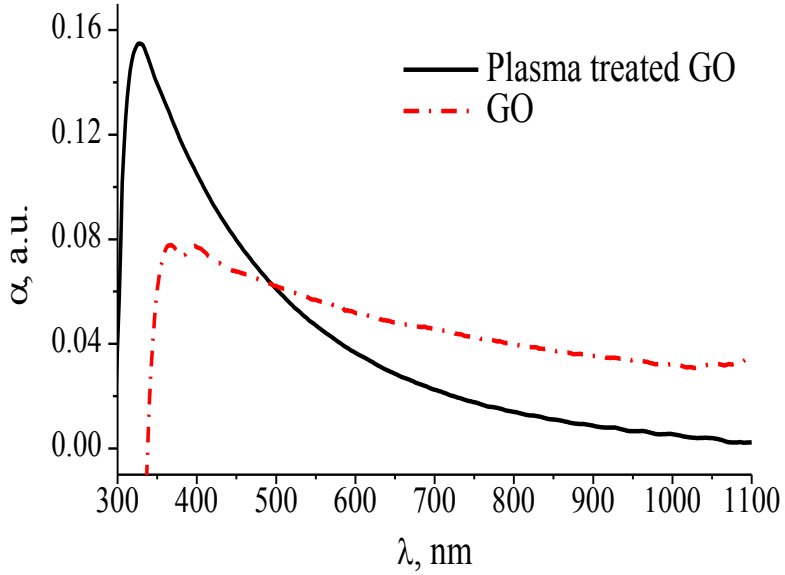


Рис.2. Спектры поглощения частично восстановленного ОГ и ОГ, обработанного в плазме N_2 мощностью 250 Вт длительностью 3 мин.

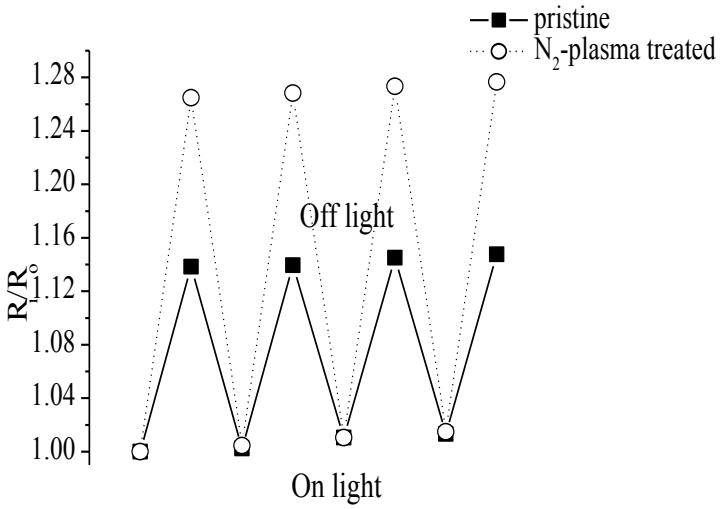


Рис.3. Значения сопротивлений в исходной ОГ пленке и ОГ, обработанной в плазме азота мощностью 250 Вт длительностью 1 мин.

Список литературы:

1. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. Carbon, 2012, Vol. 50, pp. 3210 -3228.

2. Wang Y., Shao Y., Matson D.W., et al. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. ACS Nano, 2010, Vol. 4, no. 4, pp. 1790–1798.

3. Nolan H., Mendoza-Sanchez B., Kumar N.A., etc. Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, Vol.16, pp. 2280-2284.

4. Gopalakrishna K., Moses K., Govindaraj A., et al. Supercapacitors based on nitrogen-doped reduced graphene oxide and borocarbonitrides. Solid State Communications, 2013, Vol. 175–176, pp. 43–50.

ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ И ОБЪЕМНОАРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

TESTS OF MODIFIED COAL PITCH IN MANUFACTURING ARTIFICIAL GRAPHITE AND VOLUME REINFORCED CARBON-CARBON COMPOSITES

Alexander Nasibulin
Senior Researcher
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: nasibulinalexander@gmail.com
Nataliya Beylina
DScTech, Research Supervisor
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: beilinan@mail.ru
Alexey Petrov
Head of Department
SC «NIIgrafit»
Moscow, Russia
E-mail: apetrov@niigrafit.org

Насибулин Александр Вахитович
научный сотрудник
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: nasibulinalexander@gmail.com
Бейлина Наталия Юрьевна
д.т.н., научный руководитель
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: beilinan@mail.ru
Петров Алексей Викторович
начальник отдела
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: apetrov@niigrafit.org

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены особенности модификации пека углеродными нанотрубками. Показано влияние различных типов наноструктурных добавок на свойства пека. Подробно рассмотрено влияние на реологические свойства пека. Показано, что введение нанотрубок повышает плотность заготовок углерод-углеродных конструкционных материалов. Исследована микроструктура модифицированного композиционного материала.

ABSTRACT

The features of the modification of pitch by carbon nanotubes are considered. The influence of various types of nanostructured additives on the properties of pitch is shown. The effect on the rheological properties of pitch is considered in detail. It is shown that the introduction of nanotubes increases the density of preforms of carbon-carbon structural materials. The microstructure of the modified composite material was studied.

Ключевые слова: пек; модификация; углеродные нанотрубки; искусственный графит; углерод-углеродные конструкционные материалы.

Keywords: pitch; modification; carbon nanotubes; artificial graphite; carbon-carbon composites.

Одной из ключевых задач обеспечения качества композиционных материалов на основе коксообразующей (пековой) матрицы, работающих

при повышенных температурах и нагрузках, является повышение ресурса их работоспособности. Механические, тепловые и физико-химические показатели углеродных композиционных материалов (КМ) определяются свойствами армирующих компонентов (стержневых, волоконных и коксовых), а также свойствами кокса матрицы из каменноугольного пека и его адгезией к наполнителю. Свойства кокса матрицы влияют на теплофизические характеристики КМ и их прочность. А свойства пека (вязкость, смачивание, адгезия) в процессе изготовления композита оказывают непосредственное влияние на характер взаимодействия с поверхностью армирующего наполнителя. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о положительном влиянии добавок в пеки различных углеродных наноматериалов на свойства конструкционных графитов и углерод-углеродных композиционных материалов, в технологии которых каменноугольные пеки играют роль связующих и импрегнатов.

В качестве наноструктурных добавок использовали малослойные и многослойные углеродные нанотрубки, материал Таунит, углеродные нановолокна. Исследованы различные методы введения добавок, использовано различное оборудование: смешение в герметичных пластиковых формах в смесителе без участия мелющих тел, применение планетарной мельницы и виброистирателя горизонтальной загрузки, смешивание порошкообразного пека с наноматериалом в электростатическом поле [1,2].

Установлено, что с увеличением в пеке концентрации наноструктурных частиц в интервале 0,5 – 1,0% масс. возрастает его коксовый остаток и спекаемость с наполнителями различной природы. Причем данная тенденция сохраняется независимо от морфологии наночастиц. Наилучший результат наблюдается при введении малослойных нанотрубок. Спекающая способность модифицированного пека возрастает практически в 2 раза, а при добавлении многослойных нанотрубок – на 25–30 %. Важно подчеркнуть, что применение модифицированного пека с повышенным выходом коксового остатка в производстве конструкционного мелкозернистого графита способствует повышению прочности при сжатии (на 13%) конечного материала.

Влияние добавки на фракционный состав пека сказалось на его реологических свойствах, оказывающих прямое влияние на адгезию его к наполнителю: вязкости и значении краевого угла смачивания. Для технологии смешивания коксопековых композиций и пропитки многомерно армированных углерод-углеродных композиционных материалов вязкость пека является одной из важнейших характеристик. Вязкость, текучесть расплава, его смачивающие свойства определяют условия смешивания и пропитки углеродного каркаса пеком, а в дальнейшем и эксплуатационные характеристики конечного материала (плотность, прочность и др.).

Для модифицированных образцов пеков наблюдается тенденция снижения вязкости в сравнении с исходным пеком в исследованном температурном интервале (110–150°С). После введения наноструктурных добавок вязкость среднетемпературного пека падает с 12800 сПз до 8930 сПз при 110°С, с 3950 сПз до 2820 сПз при 120°С. Наибольшее изменение вязкости наблюдается при введении добавки «Таунит» в количестве 0,2 и 0,3% масс. Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала снижает вязкость пека, не уменьшая температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что дает возможность использования пека в технологическом процессе при невысоких температурах смешивания и пропитки и способствует улучшению характеристик углерод-углеродных композитов и конструкционных графитов.

Введение добавок углеродных наноструктур в пеки приводит к некоторому перераспределению фракционного состава по сравнению с исходным: растет содержание высокомолекулярных конденсированных структур: у модифицированных пеков возрастает содержание веществ, нерастворимых в толуоле, уменьшается содержание веществ, нерастворимых и растворимых в петролейном эфире (β- и γ-фракции).

Проведено исследование изменения значений краевого угла смачивания среднетемпературного пека при 120°С в зависимости от типа и количества наноструктурной добавки. Исследование проводилось на стеклоуглеродной подложке в камере нагрева без доступа воздуха. Из анализа значений краевого угла смачивания среднетемпературного пека следует, что наименьшее влияние на изменение данного показателя оказывают добавки наноструктур: углерод нанодисперсный (42,5°), «Таунит» (44,7°), многослойные нанотрубки (45,4°). Наилучшие значения получены при концентрации наноструктурной добавки в пеке 0,3% масс.

Для высокотемпературного пека измерения проводились при температуре 240°С. Изменения краевого угла смачивания незначительны для различных добавок: углерод нанодисперсный (77,6°), «Таунит-М» (77,8°) и многослойные нанотрубки (77,8°). Наилучшие значения были получены так же при концентрации добавки в пеке 0,3% масс. Пек, модифицированный данными добавками, рекомендовано использовать в производстве УУКМ.

Одним из путей создания УУКМ нового поколения с высокими показателями является использование каменноугольных пеков, модифицированных углеродными наноструктурными материалами. Их испытания при изготовлении объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов на основе каркасов из углеродных стержней показали улучшение качества материала в сравнении с материалами, полученными с немодифицированными пеками.

Показан более высокий уровень плотности для модифицированных заготовок (1,945 г/см3 – среднее значение для заготовок на основе

модифицированного пека по сравнению с 1,931 г/см3 –для заготовок на основе исходного пека). Это связано с пониженным выходом летучих в интервале температур карбонизации и повышенным выходом коксового остатка из модифицированного пека по сравнению с исходными пеками.

Исследование микроструктуры композиционного материала на основе модифицированного пека показало улучшение взаимодействия на границе раздела пек-волокно, повышенную адгезию пека к волокну, отсутствие усадочных трещин, присутствующих в обычном материале, не содержащем наноструктурных добавок. Отмечено также, что текстура пекового кокса из модифицированного пека является более изотропной и однородной. Такая структура материала способствует повышению его плотности, прочности и износостойкости.

Список литературы:

1. Насибулин А.В., Петров А.В., Бейлина Н.Ю. и др. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы // Химия и химическая технология. - 2014. - Т. 57. - № 5. - С. 25-28.

2. Насибулин А.В., Антипов Е.А., Бейлина Н.Ю. и др. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. - 2016. - № 3. - С. 61.

КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫЕ РЕШЕНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

COMPETITIVENESS SOLUTIONS FOR THE EQUIPMENT FOR GRAPHENIC NANOSTRUCTURES OBTAINED IN THE ARC-DISCHARGE

Victor Yagubov
Postgraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: vitya-y@mail.ru
Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Alexander Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Sergey Popov
Undergraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Sergey Eremeev
Undergraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

Ягубов Виктор Сахибович
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: vitya-y@mail.ru
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Пасько Александр Анатольевич
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Попов Сергей Владиславович
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Еремеев Сергей Александрович
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена методика получения графеновых наноструктур в дуговом разряде. Спроектирована и реализована экспериментальная установка. Исследована структура полученных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

ABSTRACT

A technique for obtaining graphene nanostructures in an arc discharge is considered. The experimental installation was designed and implemented. The structure of the obtained samples was studied by Raman spectroscopy.

Ключевые слова: графеновые наноструктуры; дуговой разряд; экспериментальная установка.

Keywords: graphene nanostructures; arc discharge; experimental arrangement.

Усилия многих исследователей направлены на поиск недорогих и эффективных методов получения графенов. Графен можно представить как одну плоскость графита, отделѐнную от объѐмного кристалла. Поэтому исходным материалом для получения графена часто используют графит.

Существует множество методов отделить графеновые плоскости друг от друга. Один из самых распространенных – метод химического получения

графена – заключается в интеркалировании графита поверхностно-активными веществами, которые обладают большей энергией взаимодействия с графеновыми слоями, чем силы Ван-дер-Ваальса между слоями. После интеркаляции расстояние между слоями увеличивается, что позволяет механическим воздействием, например ультразвуком, разделить слои.

Однако, при получении графена химическими методами не удается достигнуть полного расслоения графита и отслоенный графен в растворе не сохраняет форму листа.

Известно, что дуговой разряд между графитовыми электродами, происходящий в атмосфере инертного газа, является одним из наиболее эффективных способов преобразования кристаллического графита в поверхностные углеродные структуры. Такой подход позволил получить фуллерены [1] и углеродные нанотрубки [2, 3]. Авторы работы [4] реализовали схожий метод для получения графена, используя разряд в водороде. Использование подобного подхода к синтезу графенов открывает возможность получения чистых графенов.

Экспериментальная установка состояла из генератора электрических импульсов с регулируемой скважностью и разрядной камеры. Напряжение, в зависимости от используемой жидкости в разрядной камере, устанавливалось в 60 или 120 В.

В экспериментальной установке в качестве электродов использовали цилиндрические стержни из чистого графита. Для изучения процесса отслоения графеновых плоскостей в жидкости были выбраны: дистиллированная вода и жидкий азот. При работе с жидким азотом разрядная камера теплоизолировалась.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре DXR Raman Microscope исследована структура образцов, полученных в различных средах.

На основе анализа спектров можно заключить, что полученные методом дугового разряда образцы представляют собой многослойные графеновые структуры, при этом образцы, полученные в дистиллированной воде, имеют менее дефектную структуру, чем полученные в жидком азоте. Это можно объяснить тем, что при низких температурах графитовый электрод более склонен к растрескиванию, увеличивается его хрупкость.

Список литературы:

1. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., et al. Solid C_{60}: a new form of carbon. Nature, 1990, Vol. 347, pp. 354-358.

2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, Vol. 354, pp. 56.

3. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 1993, Vol. 363, pp. 603-605.

4. Wu Z.S., Ren W., Gao L. et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. ACS Nano, 2009, Vol. 3, no. 2, pp. 411-417.

СОРБЦИЯ ВИРУСОВ ГРИППА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИГРАФЕНА НЕ БЛОКИРУЕТ ИХ ИММУНОГЕННОСТЬ

SORPTION OF INFLUENZA VIRUSES ON THE SURFACE POLYGRAPHENE DOES NOT BLOCK THEIR IMMUNOGENICITY

Vladimir Buravtsev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Institute of Chemical Physics RAS
Moscow, Russia
E-mail: vbur@mail.ru
Alexander Botin
PhD in Biophysics, Senior Researcher
N.V. Sklifosovsky Institute of Emergency Medicine
Moscow, Russia
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Andrey Poletaev
DSc in Biophysics, Head of Laboratory
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: ap2006@rambler.ru
Valeria Ivanova
DSc in Biology, Head of Laboratory
D.I.Ivanovsky Institute of Virology RAMS
Moscow, Russia
Yanina Kurochkina
PhD in Biology
D.I.Ivanovsky Institute of Virology RAMS
Moscow, Russia
Lyudmila Baratova
Professor, DSc in Chemistry, Head of Laboratory
A.N. Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology
Moscow State University
Moscow, Russia
Alla Temofeeva
PhD in Biology, Engineer
A.N. Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology
Moscow State University
Moscow, Russia

Буравцев Владимир Николаевич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Институт химической физики РАН
Россия, г. Москва
E-mail: vbur@mail.ru
Ботин Александр Сергеевич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
НИИ Скорой помощи им. Н.В.Склифосовского
Россия, г. Москва
E-mail: alexbotin@yandex.ru
Полетаев Андрей Игоревич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: ap2006@rambler.ru
Иванова Валерия Тимофеевна
д.б.н., заведующий лабораторией
НИИ вирусологии им. Д.И.Ивановского РАМН
Россия, г. Москва
Курочкина Янина Евгеньевна
к.б.н.
НИИ вирусологии им. Д.И.Ивановского РАМН
Россия, г. Москва
Баратова Людмила Алексеевна
д.б.н., профессор, заведующий лабораторией
НИИ физико-химической биологии
им. А.Н. Белозерского, МГУ
Россия, г. Москва
Тимофеева Алла Викторовна
к.б.н, инженер
НИИ физико-химической биологии
им. А.Н. Белозерского, МГУ
Россия, г. Москва

АННОТАЦИЯ

В результате сорбции вирусов гриппа А и В при их контакте с поверхностью ПолиГрафена (ПГ), полученного из графита методом физико-химической обработки, показано, что вирусы гриппа взаимодействуют с ПГ независимо от антигенной структуры поверхностных белков вирусов. Сорбция вирионов происходила при $T = 8 – 34$ ºС в течение 15 минут и более. Титр вируса в растворе после контакта с ПГ снижался от 4 до 256 раз. Такие иммобилизованные вирусы сохраняли способность взаимодействовать с гомологичными антителами и иммунными сыворотками, а это означает, что сорбция не блокирует их иммуногенность.

ABSTRACT

As a result of sorption of influenza A and B viruses after contact with the surface of PolyGraphen (PG), obtained from graphite by physical-chemical treatment, it has been shown that influenza viruses interact with PG, regardless of

antigenic structure of viruses proteins surface. Sorption of the virions occurred at T = 8 – 34 °C for 15 minutes or more. The virus titer in solution after contact with PG decreased from 4 to 256 times. Such immobilized viruses retained the ability to interact with homologous antibodies and immune sera, which means that sorption does not block their immunogenicity.

Ключевые слова: графен; ПолиГрафен; вирусы гриппа.
Keywords: grapheme; PolyGraphene; influenza viruses.

Известно, что для удаления вирусов из растворов существует два методических подхода – ультрацентрифугирование и сорбция их на сорбенты. Некоторыми из таких сорбентов могут быть углеродсодержащие вещества. В частности, активированный уголь, который является активным сорбентом для токсических веществ, присутствующих как в газах, так и в жидкостях. Учитывая актуальность задач поиска и испытаний нового более эффективного сорбционного носителя для купирования вирусной инфекции, в данной работе представлялось крайне важным исследовать в качестве сорбента другое углеродсодержащее вещество – ПолиГрафен (ПГ), полученный из модифицированного графита [1] с помощью гидротермической обработки. В качестве сорбирующего вещества были взяты вирусы гриппа, обладающие наружной белковой оболочкой, с различными антигенными свойствами.

Для исследования взаимодействия вируса с сорбентом были взяты эталонные и эпидемические штаммы вируса гриппа A(H1N1, H3N2) и B, изолированные в период 1977 – 2005 гг., обладающие различной структурой поверхностных белков и, соответственно, свойствами, а также приготовленные к ним иммунные крысиные сыворотки. Были исследованы вирусы гриппа: A(H1N1) – A/Новая Каледония/20/99, эпидемические штаммы 2005 гг. изоляции A/Ставрополь/55/05, A/Ставрополь/56/05 ; A(H3N2) – A/Техас/1/77, A/Филиппины/2/82, A/Сичуань/2/87, A/Калифорния/7/04, реассортант A/ X-31, полученный в 1969 г. [2]; вирусы гриппа B: B/Гонконг/330/02, B/Шанхай/361/02, принадлежавшим двум эволюционным ветвям, подобным B/Виктория/2/87 и B/Ямагата/16/88 соответственно. Все вирусы были взяты из коллекции Центра экологии и эпидемиологии гриппа НИИ вирусологии РАМН. Вирусы были культивированы в куриных эмбрионах, очищены в градиенте концентрации сахарозы 10 – 50 % при 22 000 об/мин., сконцентрированы при 25 000 об/мин в течение часа. Ультрацентрифугирование проводили в центрифуге L 5-50 . Вирусы ресуспензировали в физиологическом растворе (ФР) или STE (0.01M Трис-HCl, 0,1M NaCl, 0,001M ЭДТА pH 7,4). Для определения вируса в растворе использовали реакцию гемагглютинирующей активности (РГА), для определения антител в сыворотках – реакцию торможения гемагглютинирующей активности (РТГА). В реакциях применяли 0,75 %

взвесь эритроцитов 0 (1) группы крови человека. Определение концентрации белка в препаратах проводили по методу Лоури [3].

Как исходное вещество для получения сорбента был взят ПолиГрафен (ПГ). Для устранения возможных побочных эффектов и увеличения эффективности взаимодействия с водорастворимыми комплексами исходное вещество осаждали в воду на магнитной мешалке ММ-5 при температуре кипения. Этот одностадийный процесс приводил к удалению газовой фазы с поверхности и изменению плотности ПГ. Обработанный таким образом ПГ включал частицы с насыпной плотностью 0,01 до 0,03 г/см^3 и характерным размером частиц от 20 до 100 мкм. В результате обработки доступная для вирусных частиц, находящихся в жидкой фазе, поверхность увеличивалась и, соответственно, увеличивалась адсорбционная способность вещества. Для дальнейших исследований, включающих связывание вирусных частиц из вируссодержащих жидкостей, сорбент переносили в среду с нейтральным pH. Процедура сорбции вирусов была следующая. Сорбент добавляли к вируссодержащему раствору. Для активного контакта вируса с сорбентом реакционная смесь помещала на шейкер. После контакта вируса с сорбентом смесь центрифугировали при 2 000 об/мин в течение 4 мин, надосадочную жидкость исследовали на наличие вируса в РГА. Осадок-иммуносорбент, содержащий сорбент и иммобилизованный вирус, исследовали в экспериментах по десорбции вируса, а также по сорбции антител на иммуносорбент . Сорбция вирусов изучалась в зависимости антигенной вирусов гриппа А и В, а также от разных условий эксперимента.

Также были взяты эталонные штаммы вирусов гриппа А(H3N2), изолированные в разные годы (1971 – 2005), имеющих значительные отличия в структуре гемагглютинина и в том числе антигенной, эталонные и эпидемические штаммы вирусов гриппа А (H1N1), а также эталонные вирусы гриппа В, различных эволюционных линий, имеющих существенные различия в антигенной структуре гемагглютинина. Исследования сорбции разных штаммов вирусов гриппа А и В на сорбент показало, что все вирусы успешно взаимодействовали с сорбентом независимо от антигенных свойств поверхностных белков. Вирусы гриппа А и В сорбировались на ПГ из вируссодержащих жидкостей: буферных растворов, аллантоисной жидкости куриных эмбрионов. В опытах навески сорбента варьировались от 50 до 200 мг при постоянном объеме вируссодержащей жидкости V = 200 мкл. Начальные титры вирусов, исследуемых в данном эксперименте, в пересчете на 1 мг сорбента, находились в диапазоне от 0,6 до 200 гемагглютинирующих единиц (ГЕ). Конечные титры в пересчете на 1 мг сорбента варьировались от 0,04 до 1,7 ГЕ. Падение гемагглютинирующего титра вирусов гриппа, содержащихся в растворе после сорбции, происходило в 4 – 256 раз в зависимости от концентрации вирусов.

В итоге проведенной работы установлено, что ПолиГрафен (ПГ), после гидротермической обработки, способен в широком диапазоне температур в короткое время сорбировать на себя широкий спектр вирусов гриппа А и В.

В результате исследования сорбции вирусов гриппа А и В при их контакте с поверхностью ПолиГрафена (ПГ), полученного из расширенного модифицированного графита с помощью гидротермической и ультразвуковой обработки, показало, что вирусы гриппа активно взаимодействуют с ПГ, независимо от антигенной структуры поверхностных белков вирусов. Как правило, сорбция вирионов происходила в широком диапазоне температур от 8 – 34 ºС в течение времени от 15 минут и более. Титр вируса в растворе после взаимодействия с сорбентом уменьшался в диапазоне от 4 до 256 раз. Установлено, что иммобилизированные таким образом вирусы сохраняли способность взаимодействовать с гомологичными антителами и иммунными сыворткаами, то есть имели возможность соединяться с антителами, содержащимися в иммунных сыворотках, приготовленных к данным вирусам гриппа – это означает, что сорбция не блокирует их иммуногенность. Десорбция вирусов с ПГ была крайне слаба. Полученные данные могут быть использованы в серологических реакциях для определения специфичности антител к вирусу гриппа, а также для удаления вирусов из резервуаров, зараженных вирусами, в частности, вирусами гриппа птиц.

Список литературы:

1. Патент RU 2198137, C01B31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В. и др. - опубл. 10.02.2003.

2. Килбурн Э. Будущие гриппозные вакцины и использование генетических рекомбинантов. // Бюллетень ВОЗ. Грипп Гонконг. - 1969. - Т. 41. - № 3-5. - С. 657-659.

3. Lowry O.K., Roenbrough N.J, Faff N.J, et al. Protein measurement with folin reagent. The Journal of Biological Chemistry, 1951, Vol. 193, pp. 265-267.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГРАФИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

APPLICATION OF NANOGRAPHITE AS A SORBING AGENT FOR WATER PURIFICATION

Eugeny Moskalyov
PhD in Technical Science, Associate Professor
Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation
Saint Petersburg, Russia
E-mail: evmosk@gmail.ru

Alexey Rabin
PhD in Technical Science, Associate Professor
Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation
Saint Petersburg, Russia
E-mail: alexey.rabin@gmail.com

Москалѐв Евгений Владимирович
к.т.н., доцент
Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: evmosk@gmail.com

Рабин Алексей Владимирович
к.т.н., доцент
Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: alexey.rabin@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения вспененного (терморасширенного) графита в виде анизотропных частиц с размером около 10 микрон и толщиной около 5 атомных слоев. Площадь поверхности по БЭТ методу 12 – 15 м^2/г, вычисленная площадь поверхности при толщине вспененного графита 1,5 нм составляет около 800 м^2/г, что позволило его использовать в фильтрах для очистки питьевой воды.

ABSTRACT

It was developed the new technology of foam (thermal expanded) graphite production in the form of anisotropic particles with the size about 10 micron and with average thickness about 5 carbon layers. The surface area according to the BET method is 12 – 15 m^2/g, the measured surface area with the foam graphite thickness 1,5 nm should make about 800 m^2. It allows to use the foam graphite as a filler in filters for water purification.

Ключевые слова: вспененный графит; очистка воды; фильтры.
Keywords: foaming of graphite; water purification; filters.

В настоящее время во всем мире для доочистки питьевой воды используют активированный уголь. Компании, которые освоили выпуск вспененного графита, рекомендуют его только для сбора нефтепродуктов, так как графеновый сорбент (ГС) обладает сорбционной емкостью по нефти от 1:50 и выше. Выпускаемые вспененные графиты имеют большое количество токсичных веществ, которые не позволяют их использовать для питьевой воды, поскольку содержат продукты деструкции серной и азотной кислот.

Разработанный нашим коллективом ГС, получаемый с применением органических окислителей (см. патент [1]) состоит на 99,9% из чистого углерода (рис. 1) с площадью поверхности до 800 м^2/г. Водопоглощаемость

сорбента составляет 70 – 90 %, поэтому при протекании воды через этот сорбент на нем происходит удерживание любых примесей в воде.

Преимуществом предлагаемого фильтра на основе ГС является возможность фильтрования горячей воды от механических примесей и окрашивающих солей железа. Фильтры на активированном угле «пробиваются» горячей водой практически сразу.

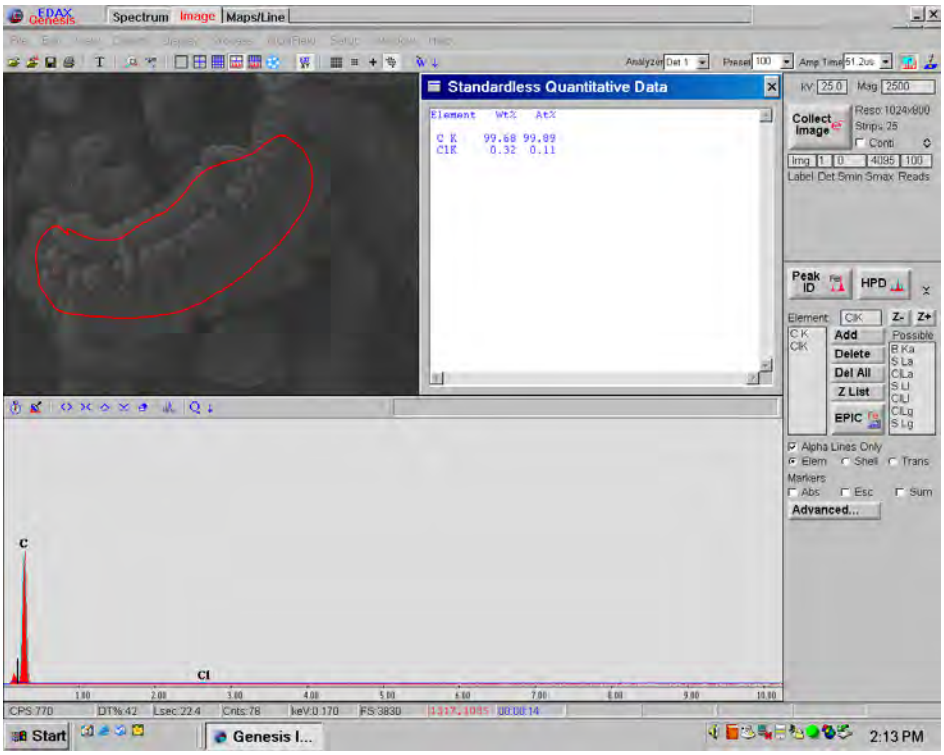


Рис.1. Химический состав графена.

В качестве окислителей для вспенивания графита были выбраны органические пероксиды, которые при нагревании разлагаются с выделением кислорода, а их остатки выгорают в виде углекислого газа или карбонизируются, то есть превращаются в углерод [2, 3].

Во время проведения исследования в течение 1,5 лет вода проверялась по основным показателям до и после магистрального фильтра на основе вспененного графита, установленного в одной из школ. Расход воды составлял не менее 1 $м^3$ в сутки. На основании протоколов результатов лабораторных исследований была проведена оценка зависимости показателей анализов воды от продолжительности эксплуатации фильтра. По показателю «Цветность» фильтрованная вода приблизилась к допустимому пределу 20 град. только через год работы фильтра. По показателю «Мутность» срок работы фильтра составил не менее 460 суток. Норма «Окисляемости» выдерживалась на допустимом уровне немного меньше года (340 суток). «Содержание ионов железа» так и не была превышена в течение всего срока испытаний – 583 суток, несмотря на большие скачки этого показателя для исходной воды в 1,5 – 3 раза выше нормы. Общее микробное число колоний в 1 мл исходной воды было достаточно низким и находилось

на уровне от 0 до 3, за исключением весеннего выброса до 24. Этот показатель для фильтрованной воды был всегда стабильно низким в течение всего срока эксперимента и даже в дни выброса по этому параметру.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что вспененный графит является хорошей основой для создания высококачественных фильтров для воды от токсичных веществ.

Список литературы:

1. Патент №2377177 РФ, МКИ C01 B31/04. Способ получения вспененного графита / А.Ф.Кудряшов, О.А. Калабеков. - заявл. 19.11.2007. - опубл. 27.12.2009. - Бюлл. №10. 5 с.

2. Kompan M.E., Moskalyov E.V., Terukov E.I. et. al. Mechanochemical dispersion thermal expanded of graphite. Technical Physics Letters, 2010, Vol. 36, no. 13, pp. 81-88.

3. Moskalyov E.V., Ponyaev A.I., Terukov E.I. Preparation and application of thermally expanded graphite. Advanced Carbon Nanostructures, SPb, 2015, pp. 151.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ГРАФЕНА НА ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СО СЛОЖНЫМ РЕЛЬЕФОМ

INVESTIGATIONOFSYNTHESIS OF GRAPHENEFILMS BASED ON VERTICALLY ORIENTED NANOSTRUCTURES WITH COMPLICATED LAY

Victor Klimin
PhD, assistant professor
SFEDU
Taganrog, Russia
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Alexey Rezvan
Student
SFEDU
Taganrog, Russia
E-mail: arezvan@sfedu.ru

Климин Виктор Сергеевич
к.т.н., доцент
ЮФУ
Россия, г. Таганрог
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Резван Алексей Анатольевич
студент
ЮФУ
Россия, г. Таганрог
E-mail:arezvan@sfedu.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения пленок графена на вертикально-ориентированных наноструктурах со сложным рельефом. Суть данной технологии заключается в формировании пленок графена на поверхности сформированных наноструктур никеля методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

ABSTRACT

It was developed the technique for producing of graphene films on vertically oriented nanostructures with difficult lay. The essence of this way is the producing of graphene films on surface of obtaining nickel nanostructures by method of plasma chemical vapor deposition.

Ключевые слова: графен; наноструктуры; нанотехнологии.
Keywords: grapehene; nanostructures; nanotechnologies.

Благодаря своим уникальным свойствам, обусловленных схожестью подвижности его носителей зарядов с релятивистскими частицами, графен привлек пристальное внимание учѐных и инженеров различных стран. Графен и его различные формы являются перспективными материалами для создания современных приборов и устройств на их основе.

В ходе экспериментальных исследований в качестве подложки использовался химически очищенный Si (100), на которой с помощью метода плазмохимического осаждения из газовой фазы был сформирован слой диэлектрика Si_3N_4 [1 – 5]. После этого на полученной структуре методом магнетронного распыления был сформирован слой никеля. Изготовление массива вертикально-ориентированных трубок Ni проводилось с помощью метода электронно-лучевой литографии, благодаря которому возможна вариация таких параметров, как плотность упаковки, высота массива и

площадь поперченного сечения получаемых вискеров [6–8]. На модифицированную поверхность была осаждена многослойная углеродная наноструктура на основе графена методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. В качестве углеродосодержащего газа использовался ацетилен [7–13]. Окончанием процесса формирования экспериментального макета служило травление оставшейся части слоя Ni.

По результатам исследовательской работы был сформирован опытный образец вертикально-ориентированной углеродной наноструктуры на основе графена. По окончании анализа результатов экспериментальных исследований было выявлено, что определяющими параметрами синтеза данной структуры методами плазмохимического осаждения из газовой фазы являются давление газовой атмосферы в реакторе, температура нагрева подложки, скорость потока рабочей смеси газов и мощность источника плазмы.

Список литературы:

1. Климин В.С. Исследование влияния режимов профилирования поверхности структур на основе арсенида галлия методом плазмохимического травления с учетом потока хлорсодержащего газа // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2017. - Т. 189. - № 4. - С. 169-178.

2. Ageev O.A., Klimin V.S., Solodovnik M.S., et al. The study of influence of the gas flow rate to etched layer thickness, and roughness of the anisotropy field of gallium arsenide is etched in the plasma chemical etching process. Journal of Physics: Conference Series, 2016, Vol. 741, no. 1, pp. 012178.

3. Klimin V.S., Solodovnik M.S., Smirnov V.A., et al. A study of the vertical walls and the surface roughness GaAs after the operation in the combined plasma etching. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102241Z.

4. Климин В.С., Еськов А.В., Петров Н.Н. Исследование влияния режимов плазмохимического травления поверхности арсенида галлия в плазме BCL 3\AR\SF 6 // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2015. – Т. 170. - № 9. - С. 6-14.

5. Климин В.С., Агеев О.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов получения каталитических структур из пленки NI для выращивания углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2011. - Т. 117. - № 4. - С. 222-225.

6. Агеев О.А., Алябьева Н.И., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2009. – С. 159.

7. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных

массивов углеродных нанотрубок методом PECVD // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 226-231.

8. Ильин О.И., Климин В.С., Надда М.З. и др. Исследование газочувствительных свойств пленок нанокомпозитов с углеродными нанотрубками // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – Т. 170. – № 9. – С. 116-136.

9. Ilina M.V., Blinov Y.F., Ilin O.I., et al. Resistive switching of vertically aligned carbon nanotube by a compressive strain. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102240 U.

10. Агеев О.А., Сюрик Ю.В., Климин В.С. и др. Получение нанокомпозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, на основе НАНОФАБ НТК-9 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – Т. 90. – № 1. – С. 135-142.

11. Агеев О.А., Золотарев Д.В., Климин В.С. и др. Изучение закономерностей роста углеродных нанотрубок при плазменно-химическом осаждении из газовой фазы // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 61-68.

12. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование возможности создания биомимических адгезионных покрытий на основе массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2014. – Т. 158. – № 9. – С. 58-67.

13. Рыжук Р.В., Федотов А.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования гибридных углеродных наноструктур на основе нанотрубок для создания наноструктурированных материалов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 23. – Т. 23. – № 4-2. – С. 18.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСПЛАВА ТИТАНА С ПИРОГРАФИТОМ

FORMATION OF GRAPHENE-LIKE STRUCTURES UPON INTERACTION OF TI MELT WITH PYROGRAPHITE

Alexander Rogachev
DScPhysMat, Head of the Laboratory
ISMAN
Chernogolovka, Russia
E-mail: rogachev@ism.ac.ru
Sergey Vadchenko
PhDPhysMat, Leading researcher
ISMAN
Chernogolovka, Russia
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru
Vyacheslav Vagin
PhDPhysMat, Head of Department
"Komposite"
Russia, Korolev
E-mail: vaginvp@yandex.ru
Valery Kostikov
Corresponding Member of RAS, Professor
MISiS
Russia, Moscow
E-mail: vikost@bk.ru
Sergey Rouvimov
DScPhysMat, Professor
Notre Dame University
USA, Notre Dame
E-mail: Sergei.Rouvimov.1@nd.edu
Alexander Mukasyan
DScPhysMat, Professor
Notre Dame University
USA, Notre Dame
E-mail: amoukasi@nd.edu

Рогачев Александр Сергеевич
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
ИСМАН
Россия, г. Черноголовка
E-mail: rogachev@ism.ac.ru
Вадченко Сергей Георгиевич
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник
ИСМАН
Россия, г. Черноголовка
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru
Вагин Вячеслав Петрович
к.ф.-м.н., начальник отдела
ОАО «Композит»
Россия, г. Королев
E-mail: vaginvp@yandex.ru
Костиков Валерий Иванович
Член-корреспондент РАН., д.т.н., профессор
НИТУ «МИСиС»
Россия, г Москва
E-mail: vikost@bk.ru
Рувимов Сергей Сергеевич
д.ф.-м.н., профессор
Университет Нотр Дам
США, г. Нотр Дам
E-mail: Sergei.Rouvimov.1@nd.edu
Мукасьян Александр Сергеевич
д.ф.-м.н., профессор
Университет Нотр Дам
США, г. Нотр Дам
E-mail: amoukasi@nd.edu

АННОТАЦИЯ

Экспериментально показано формирование пленок многослойного графена при взаимодействии расплава титана с пирографитом.

ABSTRACT

Formation of multilayer graphene films upon interaction of the titanium melt with pyrographite is shown experimentally.

Ключевые слова: пирографит; растекание расплава; графен; TiC.
Keywords: pyrographite; spreading of melt; graphene; titanium carbide.

Многослойный графен является перспективным материалом для разнообразных применений, включая гибкие дисплеи, фильтры, транзисторы [1]. Недавно появилось сообщение о том, что на основе листов многослойного графена и оксида алюминия удалось получить сверхлегкий трехмерный материал с уникальными механическими свойствами [2]. Известно несколько методов получения многослойного графена:

механическое отшелушивание, химическое газофазное осаждение, графитизация прекурсоров и др. Недостаточная производительность этих методов сдерживает широкое внедрение этого материала в промышленность. В данной работе показано образование графеноподобных структур при взаимодействии пироуглерода с расплавом титана.

Взаимодействие металлических расплавов, в частности титана, с углеродными материалами имеет большое значение для синтеза тугоплавких карбидов (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) и создания жаростойких защитных покрытий. Как известно, расплав титана имеет нулевой угол смачивания углеродного материала, поэтому распределяется по его по поверхности в виде тонкого субмикронного слоя с одновременным образованием мозаики из зерен TiC. Для изучения этого процесса мы помещали частицы титана размером от нескольких микрон до десятков микрон на подложки из разных углеродных материалов, которые нагревались электрическим током до температуры выше точки плавления титана. Неожиданно оказалось, что на поверхности слоистого пирографита капли титана не растекаются, а сохраняют форму полусфер, и при этом покрываются пленкой, похожей по внешнему виду на многослойный графен или тонкий графитный слой (рис. 1).

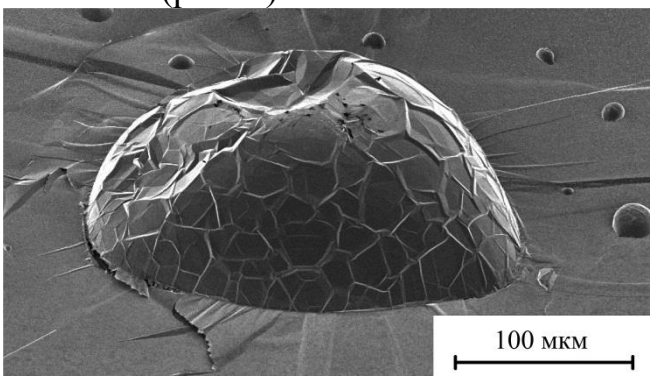


Рис.1. Капля титана на поверхности пироуглерода после взаимодействия.

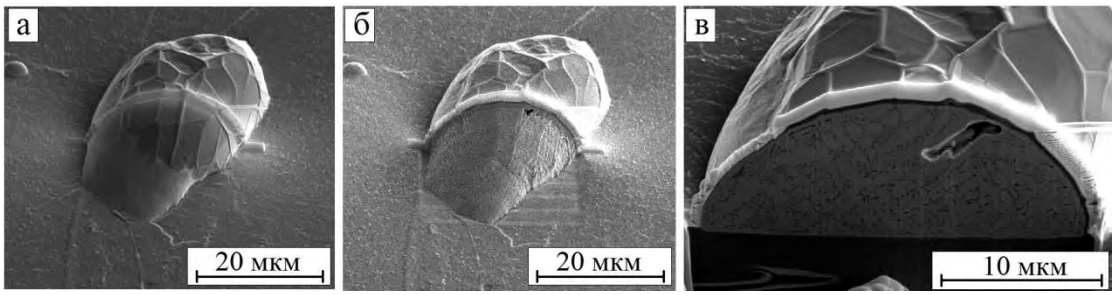


Рис.2. Поперечное сечение капли,
полученное с помощью сфокусированных ионных пучков.

Для исследования этого явления на поверхность застывшей капли напылялась дорожка из платины (рис. 2, а) и затем часть капли стравливалась с помощью сфокусированных ионных пучков (рис. 2, б). Исследования поперечного разреза (рис. 2, в) показали, что застывшая капля состоит в основном из зерен TiC. С целью изучения зоны контакта титана и углерода

приготавливались тонкие образцы для просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3). Результаты показали, что на границе контакта происходит расщепление пирографита на тонкие слои (рис 3, а), которые втягиваются внутрь капли и превращаются в зерна TiC (рис. 3, б). Один слой при этом «наползает» на поверхность капли.

Атомная структура отщепившихся слоев, включая поверхностный, аналогична структуре многослойного пирографита (рис. 4).

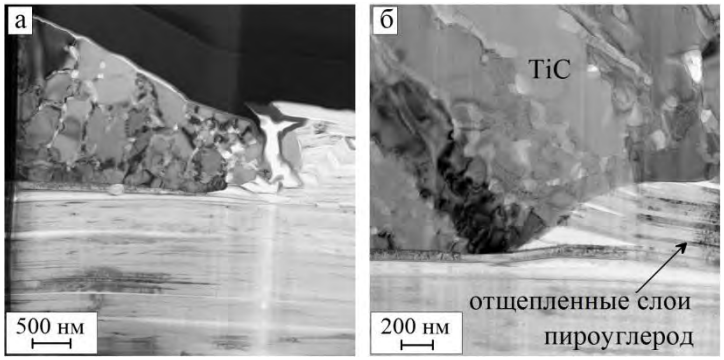


Рис.3. Расщепление пирографита и карбидизация нанослоев.

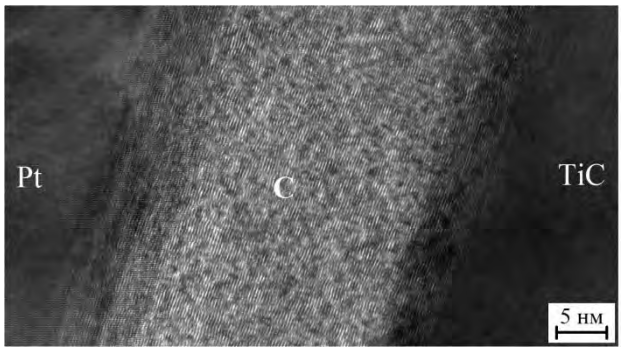


Рис.4. Атомная структура многослойного графена
между поверхностью карбида титана и напыленным слоем платины.

Таким образом, формирование многослойных графеноподобных слоев при взаимодействии металлических расплавов с пироуглеродом может стать основой для получения новых гетероструктур и композитов, сочетающих карбидные и графеновые фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант 16-03-00592 «Реакционное растекание высокотемпературных расплавов в двумерных и трехмерных системах безгазового горения».

Список литературы:

1. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178. - №7. – С.776-780.

2. Zhang Q., Lin D., Deng B., et al. Flyweight, superelastic, electrically conductive, and flame-retardant 3D multi-nanolayer graphene/ceramic metamaterial. Advanced Materials, 2017, Vol. 29, pp. 1605506(1-12).

MODIFICATION OF GRAPHENE ELECTRONIC PROPERTIES VIA CONTROLLABLE DOPING

Maxim Rybin
PhD, researcher
Prokhorov General Physics Institute
Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia
E-mail: rybmaxim@gmail.com
Ekaterina Obraztsova
PhD, researcher
Prokhorov General Physics Institute
Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia
Elena Obraztsova
PhD, Head of the Laboratory
Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

ABSTRACT

Doping is efficient method for changing the electronic structure of material. Here we present two different approaches for adjusting electronic and optical properties of graphene. The first one is a treatment of CVD graphene by ammonia plasma. This method results in changing of atomic structure of graphene by nitrogen and Fermi level was shifted in conduction band by 0.2 eV. The second one is air vapor deposition method for functionalization of graphene with a strong electron acceptor: CuCl, in this case the Fermi level of graphene electronic structure was shifted in valence band by 0.6 eV.

Keywords: CVD graphene; doping; charge transfer.

Graphene is one of the most promising materials which can be applied in a variety of areas from biomedicine to optics and electronics. But in some cases it is necessary to change the electronic and optical properties of pristine graphene to increase its electrical conductivity or to impart ferromagnetic properties. Functional materials are very attractive for studying and exploring in new applications. Functionalization can provide a new type of graphene-based materials with modified electronic and optical properties which enlarge the area of graphene applications. There are two main approaches to realize functionalization:

- atomic substitution - when some carbon atoms in graphene lattice are substituted by other elements. For instance, introduction of nitrogen atoms leads to n-type doping. Boron and sulphur can be used for p-type doping;
- molecular functionalization by ammonia (NH_3), aniline ($C_6H_5NH_2$) as electron donor or nitrogen dioxide (NO_2), nitric acid (HNO_3), iron chloride ($FeCl_3$) or other chlorides as electron acceptor.

In the past years graphene chemical doping and possible applications of the modified material has attracted a great interest. [1, 2].

In this work we present experimental results on nitrogen doped graphene. Graphene samples were treated with ammonia radio frequency discharge plasma. The prepared samples were investigated by atomic-force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, optical absorption spectroscopy including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. In doped graphene a dependence of N-atom concentration on the treatment parameters has been revealed. A maximum doping level of 3 atomic % has been obtained and the shift of valence band maximum of 0.2 eV was observed at this concentration of nitrogen [3, 4].

Also here we present a simple air ambient vapor deposition method for functionalization of pristine graphene with a strong electron acceptor: copper chloride. The doped graphene was characterized by Raman spectroscopy, UV-vis-NIR optical absorption spectroscopy, scanning electron microscopy and electro-physical measurements performed with 4-probe method. The effect of charge transfer from graphene to dopant results in shifting the Fermi level in doped graphene. The change of electronic structure of doped graphene was confirmed by the tangential Raman peak (G-peak) shift and by the appearance of gap in UV-vis-NIR spectrum after doping. Moreover, the charge transfer resulted in a substantial decrease of electrical sheet resistance depended on the doping level. Under the highest concentration of copper chloride a Fermi level shift into the valence band up to 0.64 eV and a decrease of sheet resistance value by 2.36 times were observed (from 888 Ohm/sq to 376 Ohm/sq for a single graphene layer with 97 % of transparency).

References:

1. Liu H., LiuY., Zhu D. Chemical doping of graphene. Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, pp. 3335–3345.

2. Wehling T., Novoselov K., Morozov S., et al. Molecular doping of graphene. Nano Letters, 2008, 2008, Vol. 8, no. 1, pp. 173-177.

3. Rybin M., Pereyaslavtsev A., Vasilieva T., et al. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment. Carbon, 2016, Vol. 96, pp. 196-202.

4. Pereyaslavtsev A., Rybin M., Vasilieva T., et al. Experimental study of nitrogen-doped graphene by spectroscopic and probe methods of surface analysis. Journal of Nanophotonics, 2016, Vol. 10, no. 1, pp. 012521.

ОКСИД ГРАФИТА: ЭПОКСИДЫ ИЛИ ПЕРОКСИДЫ?

GRAPHITE OXIDE: EPOXIDES OR PEROXIDES?

Michael Savoskin
PhD in Chemistry, Senior Research Fellow
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk
E-mail: m.savoskin@yandex.ru
Alexander Vdovichenko
PhD in Chemistry, Senior Research Fellow
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk
E-mail: vdovychenko@mail.ru

Савоськин Михаил Витальевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк
E-mail: m.savoskin@yandex.ru
Вдовиченко Александр Николаевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк
E-mail: vdovychenko@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Показано, что формирование структуры оксида графита протекает через две стадии. Первая – гидроксилирование графеновых слоев до уровня 4 – 6 гидроксилов на один короненовый фрагмент (C_{24}). Вторая – накопление гидроксильных, пероксидных и гидропероксидных групп, сопровождающееся глубокой деароматизацией графеновой структуры. Эпоксидные группы, ранее считавшиеся одними из доминирующих кислородсодержащих групп в оксиде графита, не обнаружены.

ABSTRACT

It was shown that graphite oxide structure is formed through two stages. First one is hydroxylation of graphene layers up to 4 – 6 hydroxyl groups on coronene fragment (C_{24}). Second stage is accumulation of hydroxyl, peroxy- and hydroperoxy- groups followed by deep dearomatization of graphene structure. Epoxy groups, which previously were supposed to be one of the prevalent oxygen-containing groups in graphite oxide structure, were not determined.

Ключевые слова: оксид графита; структура; гидроксил; эпоксидные, пероксидные, гидропероксидные группы.

Keywords: graphite oxide; structure; hydroxyl; epoxy-, peroxy-, hydroperoxy- groups.

Возросший в последнее время интерес к оксиду графита (GO) вызван перспективами его использования в качестве исходного вещества для получения графена, гасителя флуоресценции в биосенсорах, полупроницаемой мембраны для опреснения воды, основы эффективных противораковых препаратов и др. Многообещающим способом применения оксида графита является химическое восстановление расслоенных частиц GO с целью получения графеновых частиц в промышленных масштабах. Для целенаправленного выбора эффективных восстановителей необходимо четкое представление о структуре GO. И хотя со времени первого синтеза GO прошло более 150 лет, его структура до сих пор однозначно не установлена и вызывает повышенный интерес исследователей.

Исторически сложились две модели строения GO. Одна из них предполагает, что функциональные группы GO представлены преимущественно хиноидными и гидроксильными группами, присоединенными к графеновой

плоскости [1]. Альтернативная, и в настоящий момент доминирующая, модель предполагает, что кислород в составе GO представлен, в основном, эпоксидными, гидроксильными и, в меньшей степени, карбоксильными группами. В дальнейшем она была дополнена минорными кетонными и, так называемыми, лактольными группами [2]. Тем не менее, данная модель не позволяет убедительно объяснить окислительные свойства GO и его способность к взрывообразному распаду при нагревании (150 – 200 °C).

Цель представленной работы – предложить модель строения GO, синтезированного по методу Броди, объясняющую его основные химические и спектральные свойства.

Для этого по модифицированному методу Броди [3] был синтезирован ряд образцов GO различной глубины окисления с использованием различных количеств $KClO_3$ (0 – 35.2 грамма на один грамм исходного графита). Полученные образцы GO изучали методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, иодометрического титрования [4].

Установлено, что по мере увеличения количества окислителя ($KClO_3$) в первую очередь происходит накопление ОН-групп на поверхности графита. При дальнейшем окислении GO начинают накапливаться пероксидные группы. Это подтверждено методами ИК-спектроскопии и иодометрического анализа. На рис. 1 приведены результаты определения количества функциональных групп в зависимости от глубины окисления GO.

Эпоксидные группы, ранее считавшиеся одними из основных кислородных функций в GO, нами не обнаружены. Наличие групп перекисной природы было прямо подтверждено, а их содержание независимо оценено путем восстановления GO сульфатом железа(II), заведомо не способным вступать в окислительно-восстановительные реакции с гидроксильными и другими функциональными группами, не относящимися к сильным окислителям, однако количественно восстанавливающим пероксидные и гидропероксидные группы.

После обработки GO сульфатом железа(II) полосы поглощения на ИК-спектрах при 830 $см^{-1}$ и 980 $см^{-1}$ исчезают, что свидетельствует о восстановлении пероксидных групп в составе GO.

Следовательно, можно выделить две стадии функционализации графитовой матрицы в процессе формирования структуры GO. На первой стадии (количество $KClO_3$ до 2,5 г/г) происходит интенсивное накопление гидроксильных групп, причем количество других функциональных групп пренебрежимо мало. И только на второй стадии при повышении количества окислителя параллельно с гидроксильными, начинают накапливаться пероксидные, гидропероксидные и карбоксильные группы. Начиная с 10 г $KClO_3$ на 1 г графита, функциональный состав GO стабилизируется и при дальнейшем повышении количества окислителя остается примерно постоянным, химическая формула GO приближается к $C_{24}O_{11}H_{8,5}\cdot 3H_2O$.

Таким образом, предлагаемая нами модель типичного фрагмента GO (рис. 2) содержит семь короненовых колец (выделены штриховыми окружностями), в каждом короненовом фрагменте содержится 6 – 8 гидроксильных групп, по одной гидропероксидной и пероксидной группе, а также одна карбоксильная и одна кетонная группа на всю изображенную структуру.

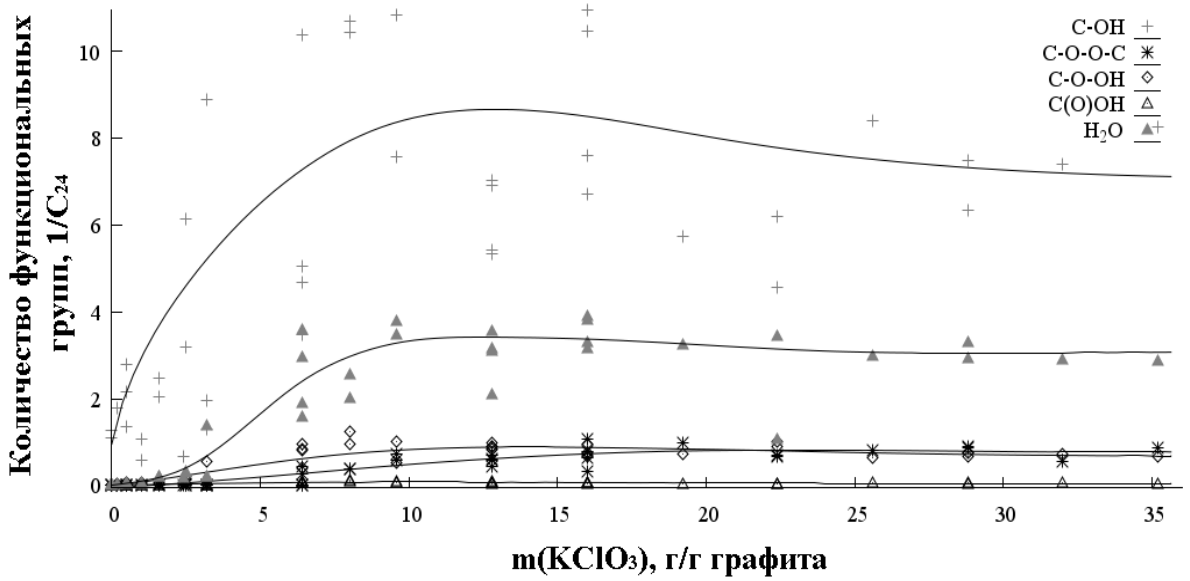


Рис.1. Зависимость количества функциональных групп в короненовом фрагменте GO C_{24} от количества окислителя при его синтезе.

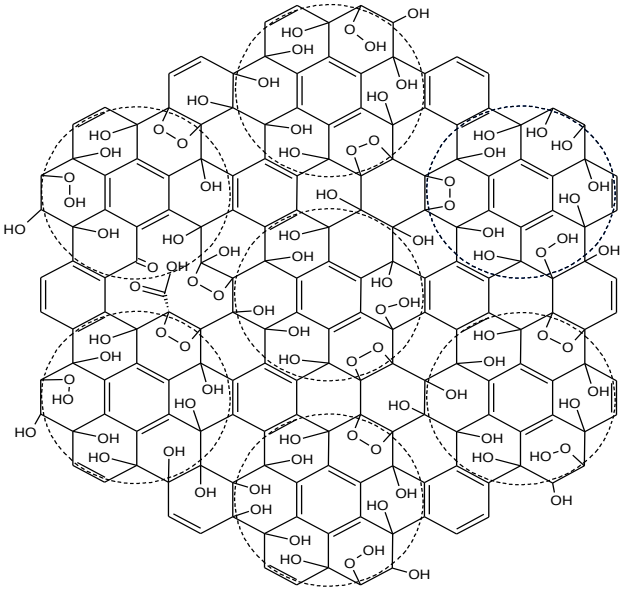


Рис. 2. Структура типичного фрагмента одинарного слоя GO.

Предложенная структурная модель GO объясняет его спектральные и химические свойства.

Список литературы:

1. Scholz W., Boehm H.P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1967, Vol. 353, pp. 327-340.

2. Lerf A., He H., Forster M., et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol. 102, no 23, pp. 4477-4482.

3. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, Vol. 149, pp. 249-259.

4. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. 672 с.

СИНТЕЗ ГРАФЕНОВЫХ ПЛЕНОК И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

SYNTHESIS OF GRAPHENIC FILMS AND MOLYBDEN DISULFIDE BY THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Svetlana Smagulova
PhD in Physics and Mathematics, head of laboratory
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: smagulova@mail.ru
Aina Trofimova
graduate student
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: hoopziiish@bk.ru
Evgeny Boyakinov
graduate student
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: boyakinov@gmail.com
Evdokiya Zacharkina
graduate student
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: evdokiya_21@mail.ru
Aizhan Semenova
graduate student
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: aizhan7enova@mail.ru

Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф-м.н., зав.лабораторией
Северо-восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: smagulova@mail.ru
Трофимова Аина Альбертовна
магистр
Северо-восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: hoopziiish@bk.ru
Боякинов Евгений Федорович
аспирант
Северо-восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: boyakinov@gmail.com
Захаркина Евдокия Ивановна
магистр
Северо-восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: evdokiya_21@mail.ru
Семенова Айжан Анатольевна
магистр
Северо-восточный федеральный университет
им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: aizhan7enova@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методом химического газофазного осаждения проведен синтез графеновых пленок, которые имеют площади 50 – 100 см^2 и толщины 1–5 нм. Методом ламинирования проведен перенос синтезированных пленок на гибкие подложки. Создана графеновая гибкая прозрачная проводящая сенсорная панель. На основе графеновых пленок создан резистивный сенсор влажности, который является высокочувствительным, работающим в режиме быстрого отклика. Проведен синтез однослойных пленок MoS_2 методом химического газофазного осаждения из порошков S и MoO_3. Изучены структурные и оптические свойства полученных двухмерных пленок.

ABSTRACT

Chemical vapor deposition was used to synthesize graphene films that have area of 50–100 cm^2 and thickness of 1–5 nm. The transfer of synthesized films to flexible substrates was carried out by lamination method. A graphene-based flexible transparent conductive touchpanel was created. A high-sensitive, fast-response resistive humidity sensor based on the graphene films was created. Single-layer MoS_2 films were synthesized by chemical vapor deposition from S and MoO_3 powders. The structural and optical properties of the obtained two-dimensional films are studied.

Ключевые слова: графен; дисульфид молибдена; метод CVD; перенос графена; рамановские спектры; гибкие сенсорные экраны; сенсор влажности.

Keywords: synthesis of grapheme; molybdenum disulphide; CVD method; transfer of graphene films; Raman spectra; flexible touch screens; humidity sensor.

Графен является исключительно прочным материалом, обладающим высокой проводимостью, подвижностью, прозрачностью, гибкостью, благодаря чему он идеально подходит для создания наноэлектронных приборных структур нового поколения – быстродействующих и потребляющих меньшее количество энергии [1]. Графеновые пленки в качестве прозрачных электродов в тонкопленочных устройствах, таких как солнечные элементы, сенсорные экраны [2], имеют возможность заменить оксид индия-олова, который является хрупким и дорогостоящим. Высокочувствительные стабильные датчики влажности на основе графена [3], работающие в режиме быстрого отклика и восстановления, востребованы во многих областях.

Двухмерные полупроводники, такие как MoS_2, также, как и графен, обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая прочность, гибкость. В отличие от графена, MoS_2 является полупроводником с прямой запрещенной зоной, ширина которой равна 1,8 эВ [4]. С использованием двухмерных MoS_2 структур создаются ячейки памяти [5], фототранзисторы [6]. Исследование особенностей атомной структуры, механических, структурных, оптических и электронных свойств двухмерных MoS_2, а также гетероструктур на их основе в сочетании с графеновыми пленками является актуальной задачей.

В данной работе методом CVD проведен синтез сплошных графеновых пленок с большими площадями 50–100 $см^2$, пригодных для изготовления прозрачных проводящих сенсорных экранов. Проведены измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) вдоль поверхности синтезированных графеновых пленок, которые показали, что пленки являются неоднородными по толщине. Они показали наличие областей от однослойного до пятислойного графена, спектры КРС которых показаны на рис. 1.

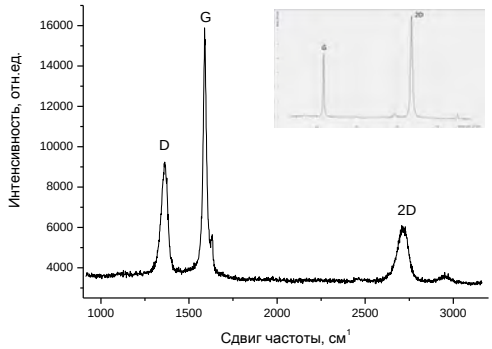


Рис.1. Спектры КРС на многослойных участках графеновой пленки. На вставке показан спектр КРС однослойного графена.

Для пятислойного графена на рис. 5 видно, что интенсивность 2D пика сильно уменьшилась, зато выросла интенсивность пика D, свидетельствующая об увеличении дефектности пленки. Синтезированные пленки были перенесены на гибкие прозрачные подложки методом ламинирования (рис.2). Несмотря на то, что графеновые пленки неоднородны по толщине, нам удалось показать, что они пригодны для создания сенсорной панели и сенсора влажности.

С использованием графеновой пленки на гибкой, прозрачной подложке мы сделали демонстрационный образец сенсорного экрана, который показан на рис. 3.

Разработан и изготовлен принципиально новый резистивный датчик влажности на основе графеновой пленки, который является высокочувствительным, надежным, работающим в режиме быстрого отклика.

Также были синтезированы однослойные пленки дисульфида молибдена из порошков S и MoO_3. На рис. 4 показан снимок однослойных пленок MoS_2 на кремниевой подложке, снятый с помощью металлографического микроскопа.

Рис.2. Вид графеновой пленки, перенесенной на гибкую прозрачную подложку.

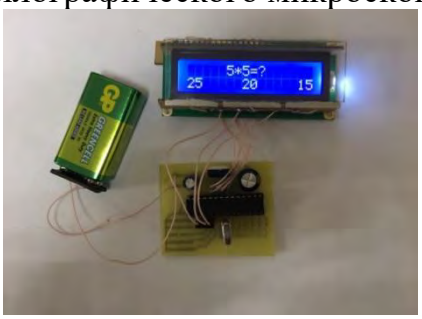


Рис.3. Вид демонстрационного образца графенового сенсорного экрана.

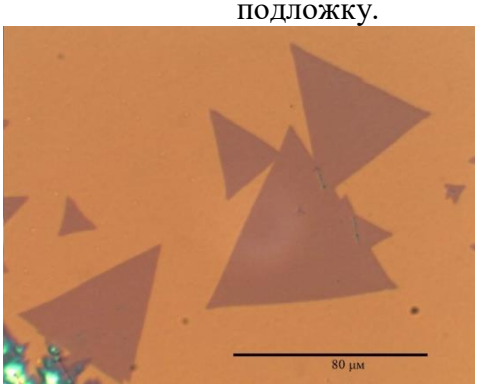


Рис.4. Вид однослойного MoS_2 на кремниевой подложке.

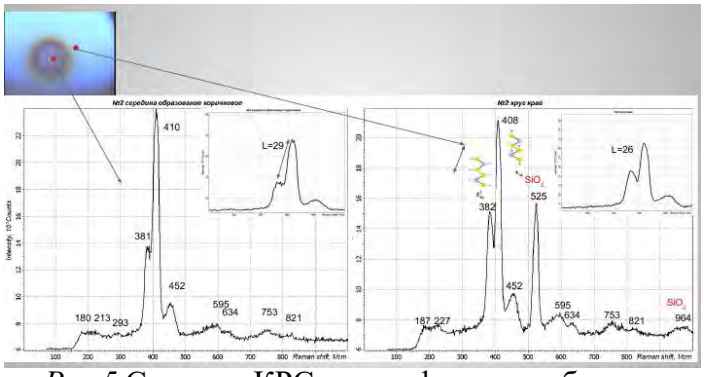


*Рис.5.*Спектры КРС дисульфида молибдена на разных участках пленки.

На рис. 5 показаны спектры КРС на разных участках пленки.

Полученные экспериментальные результаты коррелируют с литературными данными [7]. В дальнейшем представляет интерес создание вертикальных Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе пленок MoS_2 и графена.

Список литературы:

1. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects, Science, 2009, Vol. 324, pp. 1530-1537.

2. Xu Y., Liu J. Graphene as transparent electrodes: Fabrication and new emerging applications. Small, 2016, Vol. 12, pp. 1400-1405.

3. Pustelny T., Setkiewicz M., Drewniak S., et. al. The influence of humidity on the resistance structures with grapheme sensor layer. Acta Physica Polonika, 2012, Vol. 122, no. 5, pp. 870-873.

4. Splendiani A., Sun L., Zhang Y. et. al. Emerging photoluminescence in mono-layer MoS_2. Nano Letters, 2010, Vol. 10, pp. 1271–1275.

5. Bertolazzi S., Krasnozhon D., Kis A. Nonvolatile memory cells based on MoS_2/graphene heterostructures. ACS Nano, 2013, Vol. 7, pp. 3246–3252.

6. Yin Z., Li H, Jiang L. et. al. Single-layer MoS_2 phototransistors. ACS Nano, 2012, Vol. 6, pp. 74–80.

7. Dumcenco D., Ovchinnikov D., Marinov K., et.al. Large-area epitaxial monolayer MoS_2. ACS Nano, 2015, Vol. 9, no. 4, pp. 4611–4620.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ГРАФЕН

THE SPATIALLY-ORIENTED GRAPHENE

Kurbang ali Tynyshtykbayev
Nazarbayev University, Nuris
Astana, Kazakhstan
E-mail: ktynyshtykbayev@nu.edu.kz, kt011@mail.ru
Ardak Ainabayev
Nazarbayev University, Nuris
Astana, Kazakhstan
Zinetula Insepov
Nazarbayev University, Nuris
Astana, Kazakhstan
Oleg Kononenko
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Russia
Roshupkin Dmitry Valentinovich
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Russia
E-mail: dmitry.roshchupkin@iptm.ru
StarkovVitalyVasil'evich
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia
Christos Spitas
Nazarbayev University, School of Engineering
Astana, Kazakhstan

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович
Назарбаев университет, НУРИС
Казахстан, г.Астана
E-mail: ktynyshtykbayev@nu.edu.kz, kt011@mail.ru
Айнабаев Ардак
Назарбаев университет, НУРИС
Казахстан, г.Астана
Инсепов Зинетула Алпысович
Назарбаев университет, НУРИС
Казахстан, г.Астана
Кононенко Олег Викторович
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
Россия, г.Черноголовка
Рощупкин Дмитрий Валентинович
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
Россия, г.Черноголовка
E-mail: dmitry.roshchupkin@iptm.ru
Старков Виталий Васильевич
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
Россия, г.Черноголовка
Христос Спитас
Назарбаев университет, Школа Инжиниринга
Казахстан, г.Астана

АННОТАЦИЯ

Идея получения пространственно-ориентированного графена или колончатого графена связана с использованием пористого кремния для формирования графеновых связей С-С. Синтез графена с пространственно-ориентированной архитектурой, повторяющей топологию пористого кремния, позволяет получать единую монолитную структуру с более жесткими свойствами по сравнению с обычным одно- многослойным графеном. Основное достоинство такого графена – это пространственно-ориентированная топология его поверхности, повторяющая топологию поверхности нанокристаллитов пористого кремния (пор).

ABSTRACT

The idea of obtaining spatially oriented graphene or columnar graphene is associated with the use of porous silicon to form graphene C-C bonds. Synthesis of graphene with spatially oriented architecture, repeating the topology of porous silicon, allows obtaining a single monolithic structure with more rigid properties in comparison with the conventional single- multilayer graphene. The main advantage of such graphene is the spatially-oriented topology of its surface, which repeats the topology of the surface of nanocrystallites of porous silicon (pores).

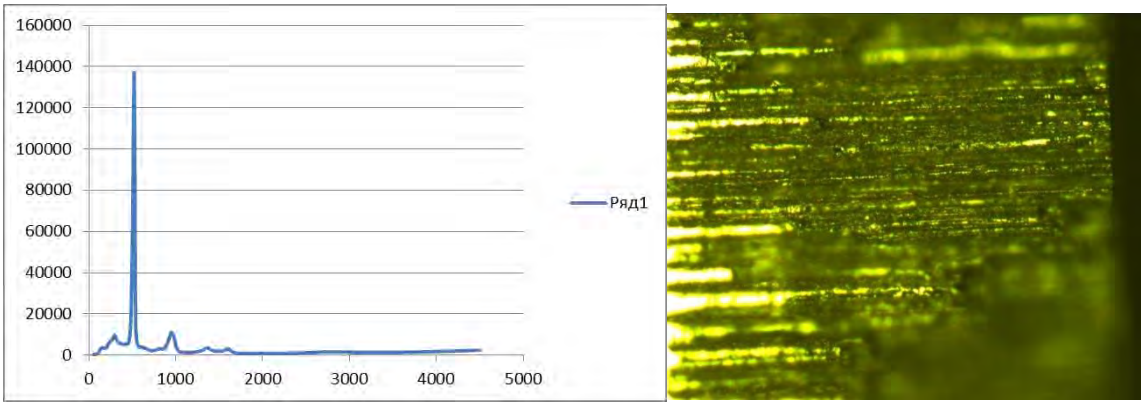
Ключевые слова: графен; CVD; нанопористый кремний.
Keywords: graphene; CVD; nanoporous silicon

Одной из особенностей двумерного (2D) графена является его деформационная неустойчивость, что является не всегда положительным. Например, оно вызывает флуктуацию его электрических свойств не только при низких температурах, но и при комнатной температуре, что отрицательно влияет на электрические характеристики графенового прибора. Вторая особенность графена – это малые его размеры до 10–100 нм из-за ограничения процесса роста графена границами зерен зародышеобразования графеновых C-C связей, что затрудняет промышленное использование графена. Решение этих проблем может быть достигнуто путем придания ему пространственно-ориентированной формы (так называемый колончатый графен [1], который состоит из графеновых трубок, скреплѐнных между собой листами графена).

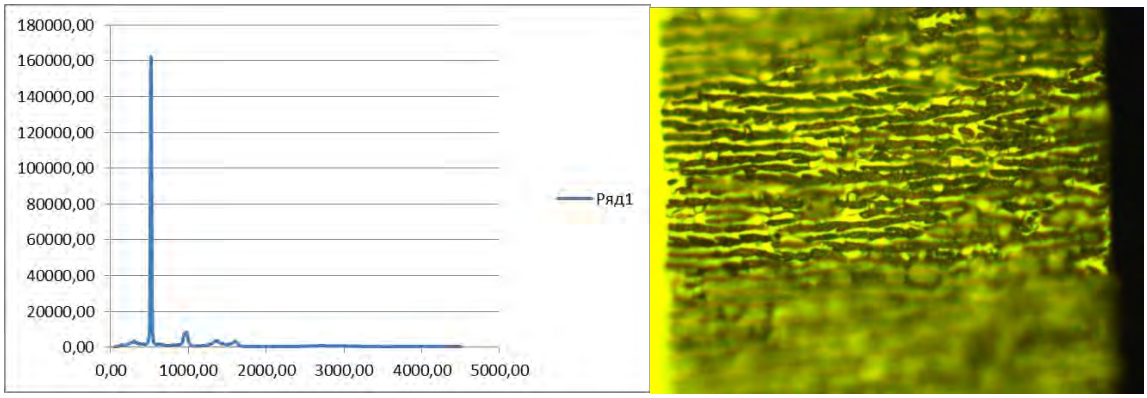
Пространственно-ориентированную форму графена можно достичь путем пассивирования углеродом поверхности пористого кремния [2].

В данной работе образцы пористого кремния получались путем электрохимического травления p-Si (100) с удельным сопротивлением 10 Ом·см в электролитах HF (40%) : H2O2 (3%) = 1 : 1 (тип - PSI), HF (40%) : C2H5OH (90%) = 1:1 (PS II) 50 Ом·см, и пластин p-Si (100) с удельным сопротивлением50 Ом·см в электролите HF (40%): (CH3)2CHOH (90%): CH3(CH2)N(CH3)3Cl= 200 : 50 : 1. Синтез графена осуществлялся путем осаждения углерода из смеси ацетилена с аргоном на поверхность пор пористого кремния с помощью CVD метода низкого давления (длительность осаждения t = 900 сек) и CVD методом в парах этанола (t = 9000 сек) [2], а также модифицированным CVD методом с однократным напуском ацетилена (t = 90сек)[3]. Спектры комбинационного рассеяния образцов с оптическими изображениями пор в местах фокусировки света с длиной волны λ = 488 нм, снятых с помощью рамановского микроскопа SENTERRA фирмы BRUKER, приведены ниже.

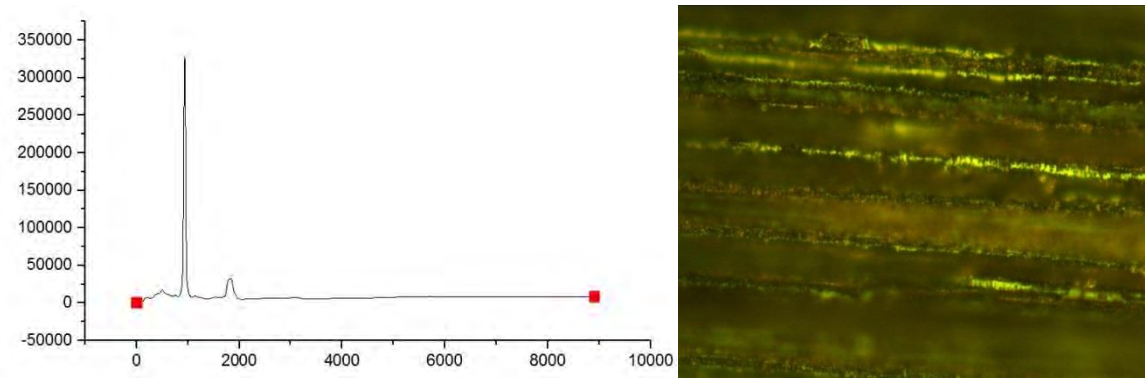
Как видно из рисунков, наличие характерных *G*- и *D*- пиков графена зависит от характера пор и режимов их пассивации атомами углерода. В докладе будут обсуждаться особенности формирования пространственно-ориентированного графена в зависимости от этих параметров.



C2H2, 1000°C, 900 sec.



C2H5OH, 1000°C, 9000 sec.



C2H2,1000°C, 90sec.

Список литературы:

1. Dimitrakakis G.K., Tylianakis E., Froudakis G.E. Pillared Graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. Nano Letters, 2008, Vol. 8, no. 10, pp. 3166-3170.

2. Старков В.В., Седловец Д.М., Князев М.А. и др. Композитные электроды для источников тока на основе графено-подобных пленок в пористом кремнии // Физикохимия поверхности и защита материалов. –2017. – Т. 53. – № 1. – С. 81–84.

3. Патент РФ №2500616. Способ получения графеновой пленки / Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Левашов В.И. и др. - 2013г.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

STUDY OF ANOMALOUS BEHAVIOR CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS FOR PYROLYTIC GRAPHITE INTERCALATED TRIPLE ALKALINE EARTH METAL CARBONATE

Evgeny Sheshin
Dr. Sci. (Phys.-Math)
Deputy head of Department Vacuum Electronics
MIPT
Dolgoprudnyj, Russia
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru
Ivan Fedorov
Postgraduate student
MIPT
Dolgoprudnyj, Russia
E-mail: fia0228@gmail.com
Svjatoslav Lobanov
Postgraduate studen
MIPT
Dolgoprudnyj, Russia
E-mail: ggle.org@gmail.com

Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор
заместитель заведующего кафедрой вакуумной электроники
МФТИ (ГУ)
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru
Федоров Иван Андреевич
аспирант
МФТИ(ГУ)
Россия,г. Долгопрудный
E-mail: fia0228@gmail.com
Лобанов Святослав Вячеславович
аспирант
МФТИ(ГУ)
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: ggle.org@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследовано поведение вольтамперных характеристик катодов из интеркалированного пирографита. Выявлено резкое увеличения тока при плавном увеличении напряжения с сохранением крутизны характеристики при дальнейшем увеличении напряжения. При обратном уменьшении напряжения величина тока возвращалась к исходному значению. В итоге наблюдался эффект гистерезиса на вольтамперной характеристике.

ABSTRACT

Current-voltage characteristics for cathodes manufactured of intercalated pyrolitic graphite were researched. It was found that current surges up with slow voltage increase, and steepness remains the same with greater voltages. Lowering voltage back leads to current reversing to the same values as before. Current hysteresis is distinctly observed at these current-voltage characteristics.

Ключевые слова: пирографит; интеркалирование; тройной карбонат щелочноземельных металлов; гистерезис.

Keywords: pyrolitic graphite; intercalation; triple carbonate of alkaline earth; hysteresis

В наши дни всѐ больший интерес в самых разных областях науки и техники вызывают наноматериалы. Особое внимание привлекают материалы на основе графита [1] ввиду его широкой доступности, дешевизны и

простоты обработки. Структурные характеристики таких нанографитных материалов приводят к возникновению уникальных в своем роде физических свойств, имеющих большое прикладное значение.

Композиционный катод выполняется в виде слоистой структуры, в которой проводящий материал – графит и эмиссионно-активное вещество – образуют интеркалированное химическое соединение [2], где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, а оксид бария сосредоточен в дефектах межслойных пространств, например, в углублениях и микропорах. Катод, изготовленный из такого соединения, не расслаивается при нагреве в процессе активирования и работы, а сохраняет свою исходную слоистую структуру и первоначальную геометрию. Слоистая структура обеспечивает устойчивость катода в активированном состоянии к воздействию атмосферы, т.к. активное вещество, сосредоточенное в межслойных пространствах, а также в закрытых микродефектах кристаллической структуры, не подвергается воздействию кислорода. Выходы торцов слоистого соединения создают на эмитирующей поверхности микрорельеф, на котором при приложении напряжения между катодом и анодом происходит значительная концентрация электрического поля, что повышает эффективность работы такого катода в режимах термоавто- и автоэмиссии.

В данной работе исследовалось поведение вольтамперных характеристик катодов в условиях высокого вакуума, порядка 10^{-8}Торр. В ходе эксперимента было выявлено что при приложении поля порядка 2300 В/см, происходит скачкообразное увеличение тока в два-три раза. После скачкообразного изменения тока, при уменьшении напряжения крутизна характеристики сохраняется вплоть до напряженности поля 2100 В/см. Далее происходит скачкообразное уменьшение тока до исходного значения (рис 1). Таким образом, наблюдается гистерезис [3] в поведении ВАХ катода.

Данный эффект может быть связан с процессами диффузии карбонатов SrCs и Ca из внутренних частей катода на его поверхность, при этом энергетически выгодным состоянием остается нахождение карбонатов на поверхности катода, до тех пор, пока совокупная энергия воздействия внешнего электрического поля не перестает быть меньше энергии сил электростатического взаимодействия атомов карбоната с атомами пирографита.

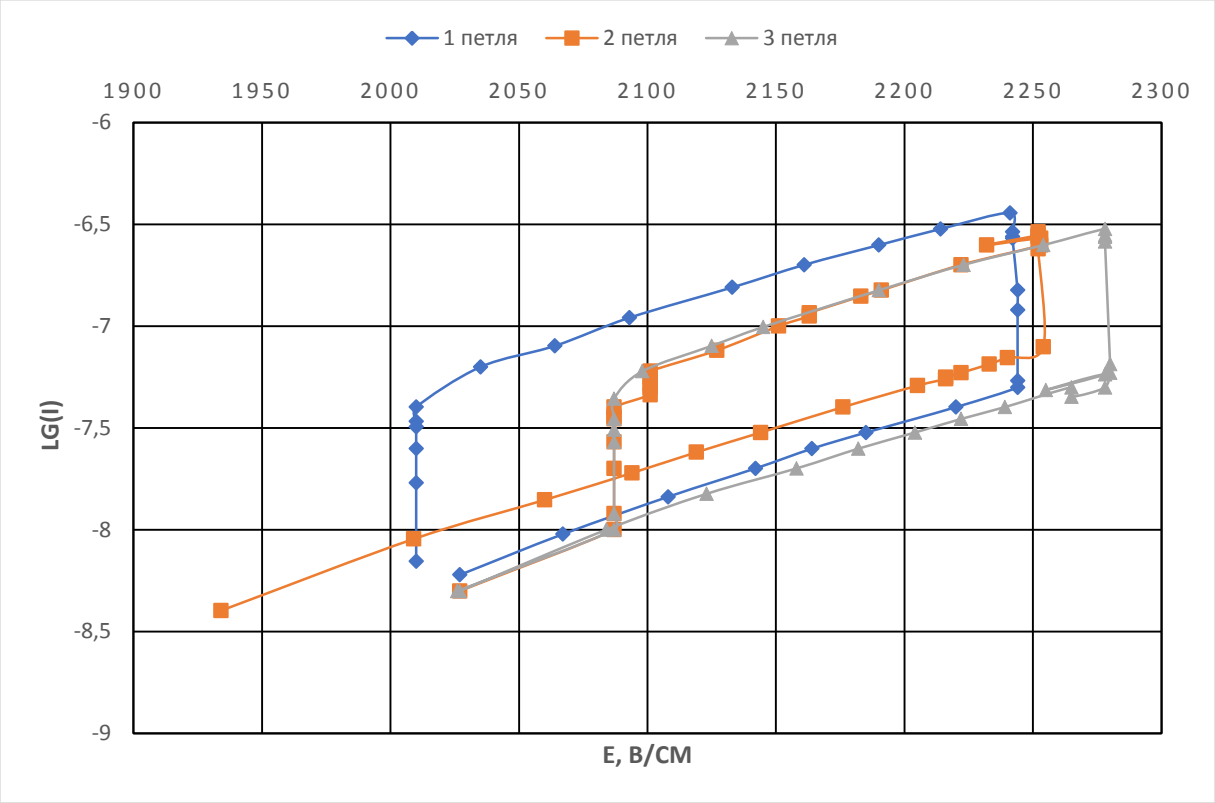


Рис.1. Вольтамперные характеристики трех образцов катодов из интеркалированного пирографита.

Список литературы:

1. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ, 2001. 287 с.

2. Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. Advances in Physics, 2002, Vol. 51, pp. 22.

3. Bertotti G. Hysteresis in magnetism. 1st edition. Academic Press, 1998. 558 p.

СЕКЦИЯ 2.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ВОЛОКНА

ADSORPTION OF P-CRESOL ON AL_2O_3 COATED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES: RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND ISOTHERM STUDY

Vinod Kumar Gupta
FWIF, FNASc
Distinguished Professor
SARChi CHAIR
Applied Chemistry Department
University of Johannesburg, Doornfontein Campus
Johannesburg, South Africa
E-mail: vinodfcy@gmail.com
Shilpi Agarwal
Ph. D, Post-Doctoral Fellow
Applied Chemistry Department
University of Johannesburg, Doornfontein Campus
Johannesburg, South Africa
E-mail: shilpi.agarwal2307@gmail.com
Inderjeet Tyagi
Ph. D, Research Associate
CSIR-Central Building Research Institute
Roorkee, India
E-mail: indertyagi011@gmail.com

ABSTRACT

Al_2O_3 coated multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) composite is used as adsorbent for simultaneous removal of p-cresol from solvent phase. Influential parameters i.e. time, pH and adsorbent dose were optimized using Box- Behanken design (BBD). The value of lack of fit for this model is 0.357, which establishes the significance, accuracy and reliability of the model. The results showed that adsorption isotherms fits well with the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model and Q_{max} was calculated to be 70.4 mg/g. Hence, p-Cresol is effectively removed using this adsorbent.

Keywords: Al_2O_3; MWNTs; p-Cresol; Box- Behanken; Adsorption.

Water pollution has become one of the major environmental issues due to the release of the chemical pollutants from various activities [1, 2]. Water pollution by organic pollutants such as phenols is still an important issue in environmental science. 4-methylphenol or P-Cresol, is an important phenolic compound with the formula $CH_3C_6H_4$ [2, 3] and water solubility above 21.5 g L^1 at 25°C, has been listed as a persistent priority, toxic chemical [4, 5]. It is xenobiotic contaminants and mutagenity to living organisms and is listed as a priority pollutant by the U.S. Environmental Protection Agency [6]. It is highly toxic, corrosive to the eyes, the skin and the respiratory track, causes nervous system depression and it may cause adverse effects on the cardiovascular system, lungs, kidney, and liver which indicates a significant threat to the environment [7, 8]. p-Cresol is used in disinfectants and fumigants, in the making synthetic resins, in photographic developers and production of explosives, antioxidants and other chemicals, which are commonly found in many industrial wastewaters. The conventional biological treatment processes aren't efficient to treat the industrial wastewater containing these organic compounds due to high degree of

their toxicity even at low concentrations to most microorganisms. On account of their highly porous and hollow structure, large specific surface area, low density and strong interaction with various chemicals, CNTs have received wide attention as adsorbents for the removal of inorganic and organic contaminants from water and gases.

Carbon nanotubes have unique properties such as structural, arrangements on account of their highly porous and hollow structure, large specific surface area, low density and directional bonding, electronic, mechanical, and chemical properties have been extensively investigated for removal of inorganic and organic pollutants from aqueous solutions. To make large adsorption capacity for a specific organic compound, chemical modification of the common adsorbents with larger BET surface area is often adopted by introducing some special functional groups onto the matrix of the adsorbent.

In this study, MWCNTs are used to deposit Al_2O_3 and found that Al_2O_3/ MWCNTs adsorbent was prepared and tested for p-Cresol removal from aqueous solution. Statistical optimization of process parameters such as pH, Al_2O_3/ MWCNTs adsorbent dosage and time of removal p-Cresol was carried out. In addition, the adsorption kinetics and isotherms were examined.

Multiwall Carbon nanotubes (MWCNTs) were used as adsorbents with purity >95 %, diameter between 10 – 40 nm and 5 – 20 μm of length. Further purification of the MWCNTs can be achieved by introducing a stirring them in concentrated nitric acid at 70 ^oC for 12 h. Slurry was separated by filtration, and washing with distilled water, heated at 100 ^oC for 12 h for complete drying and then naturally cooled to room temperature. Then, the MWCNTs were oxidized with an aqueous solution of 50% nitric acid at 120 ^oC for 12 h under stirring conditions and filtered and rinsed with distilled water and dried in the oven. The preparation of Al_2O_3/MWCNTs nanocomposite were formed by dispersion of 5 g $Al(NO_3)_3$ with 1 g MWCNTs in 100 mL of water and magnetically agitated for 2 h. The product was then filtered and rinsed with doubly distilled water and dried overnight. Afterwards, the obtained product was heated up to 500 ^oC by 2 h under a stream of nitrogen, where the pyrolysis process resulted in alumina formation reinforced on the MWCNTs' surface.

All chemicals, solvents and reagents were of analytical reagent (AR) grade or better, used as received, without further purification. The used P-Cresol (4-methylphenol) was the analytical grade which were purchased from Sigma-Aldrich CO (purity 99 %). Stock p-cresol solution of 1000 mg/L was prepared by dissolving 1,010 g of p-cresol in 1 L of distilled water and thereby necessary solutions were prepared by dilution.

Response Surface Method or commonly known as RSM is a useful statistical method for the optimization of experimental conditions. The Box–Behnken design (BBD), which is the standard RSM, was used to examine the relationship between response variables and optimize the individual and interaction effects of various variables for the removal of p-Cresol using Al_2O_3/CNT_S from aqueous solutions. For statistical calculations each of the independent variables were consecutively low, medium and high coded as -1, 0, and +1. The experimental range and levels of independent variables considered in this study are presented in Table 1. The variables used in this study were: Time (min) (X_1), pH (X_2) and Al_2O_3/CNTs dose (g/l) (X_3).

For our studies Time, pH and Al_2O_3/CNT_S dose were set at 5 – 40 min, 4 – 10 and 0.2 – 2 g/L, respectively.

Table.1. Experimental independent variables.

Variables	Factor	Range and level		
		-1	0	+1
Time (min)	X_1	5	22.5	40
pH	X_2	4	7	10
Al_2O_3/CNTs dose (g/l)	X_3	0.2	1.1	2

The morphology of MWCNTs and Al_2O_3-coated MWCNTs were understood using SEM images. Fig. 1a, shows typical SEM images revealing the morphology of the of the MWCNTs. According to the SEM analysis, it has been found that the MWCNTs are usually curved and have cylindrical shapes. Fig. 1b and 1c, are typical SEM images of the Al_2O_3-coated MWCNTs. As shown in fig, more of MWCNTs are densely coated by Al_2O_3 particles. It can be seen clearly form a network structure of MWCNTs with Al_2O_3 and multiwall thickness ranging from several nanometers to about 20nm. It was found that after the acidification treatment of MWCNTs, its surface having an abundance of hydroxyl or carboxyl groups and surface area and pore volume increased. Which are able to trap protons and bond the atomic hydrogen with Al_2O_3 surface. As depicted in fig 1b and 1c, it is observed that aluminum oxide nanoparticles were successfully coated on the surface of MWCNTs to form multi-wall carbon nanotube aluminum oxide composites, in Fig. 1(b).

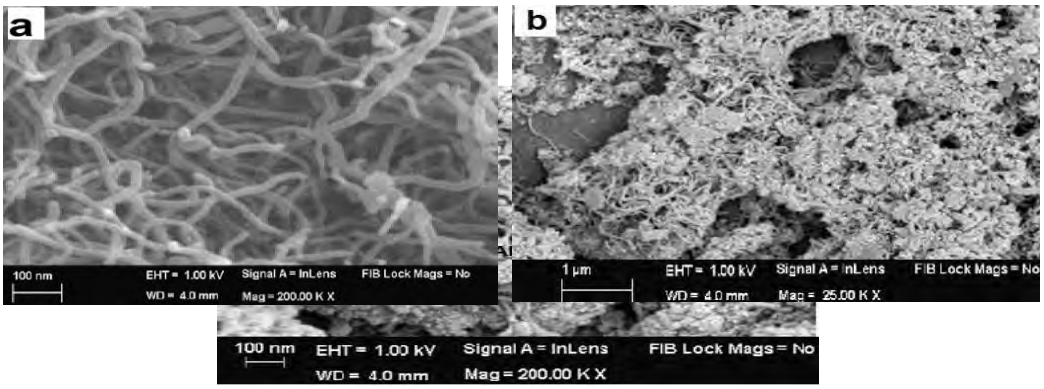


Fig.1. SEM images of the samples, (a) MWNTs, (b) and (c) Al_2O_3 coated MWNTs.

The *X*-ray diffraction spectra of MWCNTs and Al_2O_3-coated MWCNTs have been depicted in Fig. 2a and b. As shown in fig, the two peaks at 26.0º, 42.7º are identified as the MWCNTs and the other diffraction peaks (53.5º and 78º) can be indexed to the planes of hexagonal graphite structure. The main dominant peaks for Al_2O_3/MWCNTs composite were identified at 25º, 37.5º, 44º, 52.5º, 67.4 º and 79º. The broad peak of MWCNT in XRD was seen narrow in the XRD of the composite because MWCNT in the composite was coated with alumina.

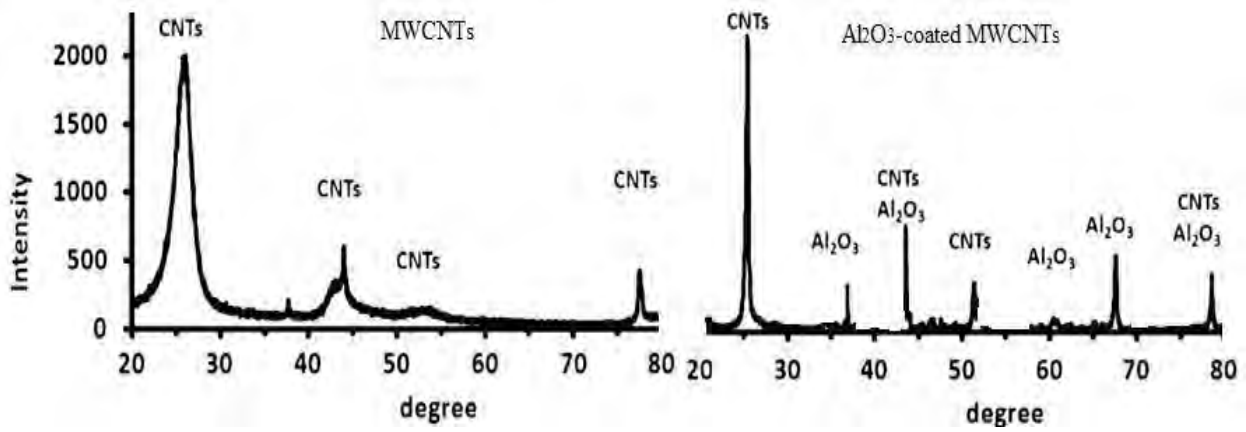


Fig.2. XRD patterns for the MWNTs and Al_2O_3 coated MWNTs samples.

The p-Cresol removal response value was in the range between 40.2 % and 97.2%. Based on these results obtained from BBD, an empirical relationship between the response and independent variables was attained and expressed by the following second-order polynomial equation in terms of actual factors is presented as p-Cresol removal:

$$Y= -25.3 + 1.35\ X_1 + 14X_2 + 51.4X_3 - 0.0519X_1X_2 + 0.452\ X_1X_3 - 2.81\ X_2X_3 - 0.0136X_1^2 - 0.904X_2^2 - 11.7X_3^2 \quad (1)$$

The equation coefficients indicate that linear and quadratic terms of X_1, linear and quadratic term of X_2, linear term of X_3 and interaction terms X_1X_3, X_2X_3, X_1X_2 and the square of X_1, X_2 and X_3 were found to be significant model terms. The goodness of the model was tested by correlation coefficient (R^2).

The regression model was found to be highly significant with high value of R^2 (0.99) indicates a high correlation between the predicted p-Cresol removal obtained from Eq. (1) versus those observed removal. Analysis of variance (ANOVA) for square root of this model (Eq. (1)) presented in Table 2 was significant ($P < 0.0001$) with a model F-value of 75.5. In this study, the lack of fit obtained for this model was 0.357. The non-significance lack of fit explained which confirmed that the model is highly significant and the experiments are accurate and reliable when it was more than 0.05.

Table.2. Estimated regression coefficient and corresponding *F* and *P* value.

Source of variations	**Degrees of freedom**	**Sum of squares**	**Mean square**	***F*-value**	**Probability (*P*)**
Regression	9	5420	602	75.5	< 0.0001
Residual	7	55.8	7.98		
Total	16	5475.8			
Lack of fit	3	29	9.67	1.44	0.357
Pure error	4	26.8	6.71		

Fig. 3a reveals the interaction effect between pH and time and pH on p-Cresol removal percent. Increasing time had a negative effect on adsoption of p-Cresol, but at pH > 7 the trend of p-Cresol removal was increased. The maximum value of removal

determined was > 85 % at pH 5.5 and more than 32 min. The optimal response to adsorption of p-Cresol using graphene oxide and multiwall carbon nanotubes (RGO–MWNTs) as adsorbent in pH 7 was achieved. In the similar studies, maximum adsorption of p-Cresol for rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite and activated carbon in pH ranging from 5 to 7, and 5.5 for surfactant-modified hydrotalcite-like compound were achieved.

The effect of time of reaction and Al_2O_3/MWNTs dose on p- cresol removal is shows in Fig. 3b, the interaction showed that the initial concentration of time and the Al_2O_3/MWNTs dose played an important role in p-Cresol removal. The percentage of p-Cresol removal increased with the increase in time of reaction from 5 to 20 min then smoothly steadily decreased. This is a reasonable result, because a lower weight of the sorbent implies a smaller number of adsorption active sites and in this case, competition for occupation of the active sites becomes more critical. Also, in the case of low initial p-Cresol concentration, even low mass of adsorbent can adsorb it sufficiently and therefore increasing the sorbent mass has a marginally positive effect.

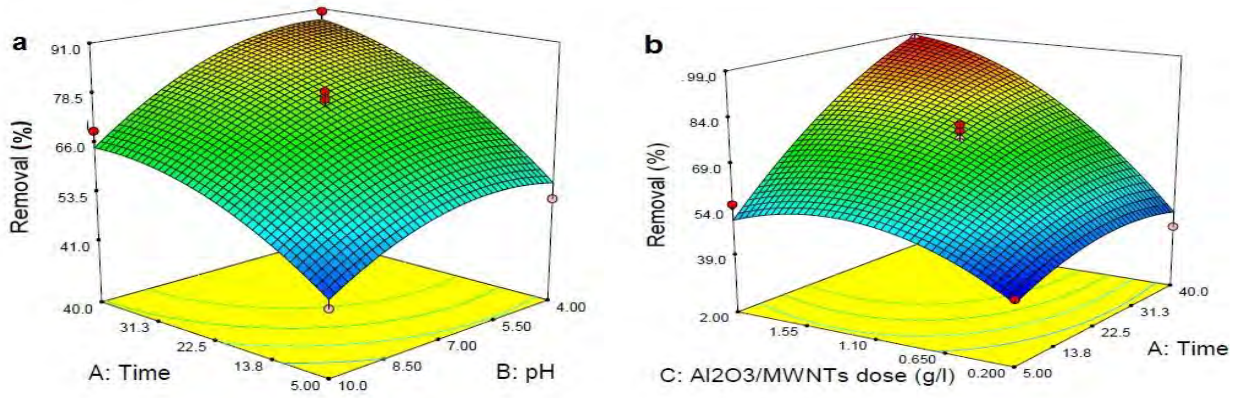


Fig.3. Effect of time of reaction and pH (a), Effect of time of reaction and Al_2O_3/MWNTs dose (b), Effect of Al_2O_3/MWNTs dose.

One of the main aims of this study was to determine the optimal values of variables to maximize the adsorption of p-Cresol using Al_2O_3/MWNTs adsorbent within the experimental range studied from the developed mathematical model equations. Optimum values of time, pH and Al_2O_3/MWNTs dose to maximize the removal of p-Cresol were 37.2 min, 5.36 and 1.59 g/L, respectively. Therefore, experiments were repeated under optimal conditions to achieve maximum p-Cresol removal. In our work, predicted and experimental p-Cresol removal at optimized conditions were 99.1 % and 98.50 %, respectively, which are in good consistency. The experimental error less than 1.0 % indicates that the proposed model is adequate for obtaining optimum value in the range of studied parameters.

Based on the kinetics study of p-Cresol adsorption on Al_2O_3/ MWCNTs, the pseudo second order was the more conformity with good correlation (R^2 greater than 0.995) comparing with pseudo-first-order kinetics, as shown in Table 3.

The Al_2O_3/MWNTs can be prepared with a high adsorption capacity for pollutant adsorption. The adsorption of p-Cresol from aqueous solutions by Al_2O_3/MWNTs was found to be dependent on contact time, initial pH of the solution and Al_2O_3/MWNTs dose. Based on the isotherm analysis, the adsorption data were found to be best described by the Langmuir isotherm model. The adsorption kinetics

were best correlated by the Second-order kinetics model. The maximum adsorption capacities (*qm*) were found to be 70.4 mg/g. This study demonstrates that the Al_2O_3/MWNTs can be used in an industrial wastewater treatment for removal of p-Cresol.

Table.3. Kinetics parameters for p-cresol sorption onto Al_2O_3 coated MWNTs.

Parameters		*Qexp* (mg g^{-1})	**First-order kinetics**			**Second-order kinetics**		
			K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
Initial p-Cresol conc.	25	12.3	0.0078	1.59	0.07	0.0603	12.48	0.999
	50	24.3	0.0168	3.38	0.21	0.0218	24.81	0.999
	75	36.07	0.0237	4.71	0.24	0.0105	37.17	0.998
	100	47.6	0.0343	10.07	0.49	0.0061	49.5	0.998
	125	57.25	0.0244	38.49	0.004	0.0031	60.98	0.996

References:

1. Esfandyari Y., Mahdavi Y., Seyedsalehi M., et al. Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes. Environmental Science and Pollution Research, 2015, Vol. 22, pp. 6288-6297.

2. Naghipour D., Gharibi H., Taghavi K., et al. Influence of EDTA and NTA on heavy metal extraction from sandy-loam contaminated soils. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, Vol. 4, pp. 3512-3518.

3. Dehghani M.H., Mostofi M., Alimohammadi M., et al. High-performance removal of toxic phenol by single-walled and multi-walled carbon nanotubes: kinetics, adsorption, mechanism and optimization studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, Vol. 35, pp. 63-74.

4. Pardeshi S., Patil A. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. Solar Energy, 2008, Vol. 82, 700-705.

5. Kavitha V., Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Research, 2005, Vol. 39, pp. 3062-3072.

6. Buckman N., Hill J., Magee R., et al. Separation of substituted phenols, including eleven priority pollutants using high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 1984, Vol. 284, pp. 441-446.

7. Singh R.K., Kumar S., Kumar S., et al. Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 155, pp. 523-535.

8. Tallur P., Megadi V., Ninnekar H. Biodegradation of p-cresol by immobilized cells of Bacillus sp. strain PHN 1, Biodegradation, 2009, Vol. 20, pp. 79-83.

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПУТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО И ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

LIGUID-PHASE AND GAS-PHASE PURIFICATION OF CARBON NANOTUBES

Ekaterina Ageeva
Trainee researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Troitsk, Moscow, Russia
E-mail: workandeducation@mail.ru
Igor Solomonik
PhD in Chemistry, Leading Researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Troitsk, Moscow, Russia
E-mail: solomonik@tisnum.ru
Ekaterina Zhukova
Junior Researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Troitsk, Moscow, Russia
E-mail: katyazhu@tisnum.ru
Aida Karaeva
PhD in Engineering, Leading Researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Troitsk, Moscow, Russia
E-mail: karaevaar@tisnum.ru
Vladimir Mordkovich
Ph.D., Dr. Sci., head of department
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Troitsk, Moscow, Russia
E-mail: mordkovich@tisnum.ru

Агеева Екатерина Анатольевна
стажер-исследователь
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, г. Троицк, г. Москва
E-mail: workandeducation@mail.ru
Соломоник Игорь Григорьевич
к.х.н., ведущий научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, г. Троицк, г. Москва
E-mail: solomonik@tisnum.ru
Жукова Екатерина Александровна
младший научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, г. Троицк, г. Москва
E-mail: katyazhu@tisnum.ru
Караева Аида Разимовна
к.т.н.; ведущий научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, г. Троицк, г. Москва
E-mail: karaevaar@tisnum.ru
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н.; заведующий отделом новых химических технологий и наноматериалов
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, г. Троицк, г. Москва
E-mail: mordkovich@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние различных способов очистки УНТ на остаточное содержание железа и внешний вид образца. Подобраны условия, при которых удалось достичь минимальное содержание катализатора в образце УНТ, как для жидкофазной (ЖФ)очистки кислотами, так и для газофазной (ГФ) очистки хлором.

ABSTRACT

The effect of various methods of purifying CNTs on the residual iron content and the appearance of the sample was studied. The conditions, which allowto achieve the minimum catalyst content in a CNT sample for both liquid-phase acid purification and for gas-phase purification by chlorine were selected.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; очистка углеродных нанотрубок; жидкофазная очистка; хлорная очистка.

Keywords: Carbon nanotubes; carbonnanotubespurification; liquid-phasepurification; chlorinepurification.

Получение прочных и легких материалов является весьма актуальной задачей. Одним из перспективных направлений является получение углеродных нанотрубок (УНТ). Однако широкому практическому применению УНТ препятствует присутствие примесей в углеродном материале, в особенности, частиц металлов-катализаторов.

Известно [1] большое количество различных способов очистки УНТ от примесей. В данной работе были выбраны и проведены такие методы очистки УНТ, как термическая обработка на воздухе при температурах 380 – 440°С, СВЧ-облучение при постоянной частоте 2,45 ГГц, жидкофазное окисление различными кислотами – азотной, соляной, «царской водкой» при разных условиях, а также газофазное окисление хлором.

Объектом исследования являлись мало- и многослойные углеродные нанотрубки с диаметром в пределах от 2 до 30 нм, синтезированные из смеси углеродсодержащего сырья – этанола и тиофена в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150°С методом химического осаждения из газовой фазы, с содержанием железа ω(Fe) = 37,8 % масс.

Результаты исследований показали следующее. При температуре 350–450^{o}С,примеси, такие как аморфный углерод и наночастицы графита выгорают, количество дефектов на поверхности УНТ существенно уменьшается. Очевидно, вследствие термической обработки, поверхность УНТ очищается и сглаживается, а частицы металла становятся легкодоступными. СВЧ-облучение приводит к образованию агломератов железосодержащих частиц, которые сложно удалить. Химическая же обработка в кислотах с предварительной термической обработкой на воздухе приводит к существенному снижению содержания железа в 2–5 раз (до 1,7–4,2%масс.) и очищению поверхности УНТ.

Выявлено, что наиболее эффективными способами ЖФ очистки УНТ являются химическая обработка в 37% соляной кислоте без кипячения в течение трех суток, а также химическая обработка с кипячением в течение трех часов, сначала в 65% азотной кислоте, а затем 37% соляной кислоте.

При этом содержание железных частиц уменьшается до 4%масс.

Тем не менее, ЖФ очистка приводит к изменению внешнего вида образца УНТ: он становится более ломким и теряет свою липучесть. Для избегания этого был применен метод ГФ хлорирования [2, 3]. Эксперименты были проведены на самостоятельно разработанной лабораторной установке (рис.1) в диапазоне температур от 450 до 950°С с продолжительностью от 3 до 12 ч с парциальным давлением хлора 84 Торр.

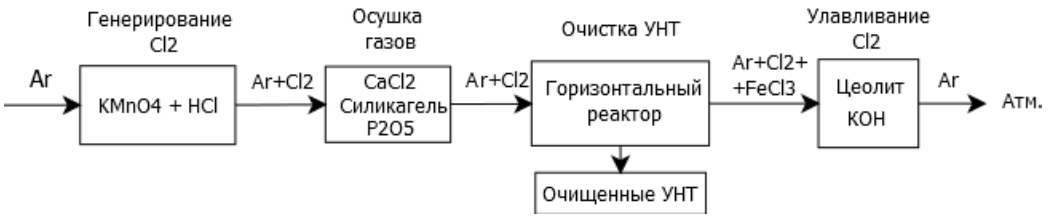


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки газофазного окисления УНТ хлором.

Эксперименты показали, что очищенный газофазным методом образец УНТ сохраняет свой внешний вид в отличие от очищенного жидкофазным окислением. После ГФ хлорирования при T=790–822°C при t = 3–12ч происходит существенное снижение содержания остаточного железа с 35% до 5,5% масс. При более низких температурах образовавшийся хлорид железа удаляется неэффективно (снижение содержания железа с 35 до 20 % масс.), при более высоких происходит газификациясамих УНТ.

Увеличение времени хлорирования при различных температурах не приводит к определенному уменьшению (или увеличению) остаточного содержания железа (с 3ч до 12ч). Таким образом, оптимальное время хлорирование не превышает 3ч. Были проведены эксперименты с предварительно термически обработанными на воздухе УНТ с последующим ГФ хлорированием. В результате УНТ становятся чистыми, содержание остаточного железа составляет 0,5%масс., а потеря массы образца составляет 97%.

В настоящее время экспериментальные работы газофазным методом очистки продолжаются в других условиях, а также в комбинации с различными методами очистки.

Список литературы:

1. Раков Э. Г. Методы получения углеродных трубок // Успехи химии. – 2000. - № 69. - Т. 1. - С. 35-52.

2. Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Chang J. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles. Journal of Physical Chemistry B, 2002, Vol. 106, pp. 8671-8675.

3. Gomez V., Irusta S., Lawal O.B.б et al. Enhanced purification of carbon nanotubes by microwave and chlorine cleaning procedures. RSC Advances, 2016, Vol. 6, pp. 11895-11902.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПОЛИАНИЛИНОМ

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE PROCESS OF MODIFICATION OF NANOSTRUCTURES WITH POLYANILINE

Irina Anosova
Postgraduate Student
E-mail: anosowa_i_w@mail.ru
Artem Rukhov
DScTech, Associate Professor
Tatyana Dyachkova
Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
Evgeny Galunin
PhD
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Аносова Ирина Владимировна
аспирант
E-mail: anosowa_i_w@mail.ru
Рухов Артём Викторович
д.т.н., доцент
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., доцент
Галунин Евгений Валерьевич
PhD
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Предложена математическая модель, описывающая кинетику процесса модифицирования поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) полианилином (ПАНИ). Приведены результаты решения уравнений математической модели и показана их применимость при масштабировании процесса.

ABSTRACT

A mathematical model describing the kinetics of the process of surface modification of carbon nanotubes (CNTs) with polyaniline (PANI) is proposed. The results of solving the equations of this model are presented.

Ключевые слова: полианилин; углеродные нанотрубки; математическое моделирование.

Keywords: polyaniline; carbon nanotubes; mathematical modeling.

Композиты на основе углеродных наноматериалов и полианилина (композиты ПАНИ/УНТ) благодаря своим эксплуатационным свойствам могут найти широкое применение во многих отраслях техники и технологий [1–3]. В настоящее время применение данного материала ограничивается отсутствием его массового производства. В связи с этим, актуальной практической задачей является разработка технологии, реализующей процесс получения данных композиционных материалов в промышленном производстве. Однако, для этого требуется не только разработка технологической схемы, но и проведение расчетов режимных параметров синтеза. При этом прямое масштабирование реакция получения композитов ПАНИ/УНТ невозможно, а для расчета технологических параметров процесса модифицирования УНТ полианилином необходимо применять методы математического моделирования.

В настоящей работе на основе полученных экспериментальных данных о кинетике окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ предложена математическая модель, которая может быть использована для описания процесса получения композитов ПАНИ/УНТ.

Рассмотрение процесса модифицирования УНТ полианилином с позиции элементарных процессов показало, что данная реакция:

1) протекает при кинетическом контроле, следовательно, ее закономерности можно описать с использованием закона действующих масс;

2) является экзотермическим процессом.

В соответствии с вышесказанным, для описания рассматриваемого процесса необходимо взаимосвязанное рассмотрение химической кинетики и тепловой задачи.Математическую модель кинетики модифицирования углеродных нанотрубок полианилином можно представить в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение массы полианилина (1–2) и температуры (3–4) в ходе синтеза:

$$\frac{dm(\tau)}{d\tau} = Z\exp\left(\frac{-E_a}{R\left(273{,}15+t(\tau)\right)}\right)C_A m_c; \quad (1)$$

$$\text{Н.У. } m(0) = 0; \quad (2)$$

$$\frac{dt(\tau)}{d\tau} + \frac{k\,F}{m_c c_c}\cdot t(\tau) = \frac{j_Q M}{m_c c_c} - \frac{k\,F}{m_c c_c}t_{oc} - W; \quad (3)$$

$$\text{Н.У. } t(0) = t_н. \quad (4)$$

где $M = \frac{dm(\tau)}{d\tau}$ – массовая производительность химической реакции по продукту, кг/с; E_a – энергия активации;t – температура реакционной смеси, °С;C_A – концентрация анилина в реакционной массе, кг/кг; $m_с$ – масса реакционной смеси, кг;j_Q – удельный тепловой эффект химической реакции, Дж/кг; c_c – удельная теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); k – коэффициент теплопередачи, Вт/(м^2·K); F – поверхность теплообмена с окружающей средой, м^2; $t_{ос}$ – температура окружающей среды, °С; W – мощность теплового съема из реакционной массы, Вт; $\Delta\tau$ – величина интервала времени, с.

Для упрощения решения системы для уравнения (3) предлагается использовать аналитическое решение с учетом начального условия (4). В таком случае решение уравнение имеет вид:

$$t(\tau) = t_н\exp(-A\tau) + \frac{B}{A}\left(1 - \exp\left[-A\tau\right]\right), \quad (5)$$

где $A = \frac{k\,F}{m_c c_c}$; $B = \frac{j_Q M}{m_c c_c} - \frac{k\,F}{m_c c_c}t_{oc} - W$.

Решение уравнения (1) реализуется числено по конечно разностной схеме с введением дискретизации по времени $\Delta\tau$. Значение времени дискретизации уточнено в процессе отладки алгоритма и равно 0.5 с.

Результаты расчета представлены на рис. 1. Как видно, за время проведения процесса (2 часа), масса полученного полианилина составляет 3,048 кг, концентрация анилина уменьшается с $5{,}50\cdot10^{-3}$ до $1{,}05\cdot10^{-3}$ кг/кг. При этом температура реакционной массы увеличивается незначительно с 18 до 19,12°С,

что объясняется высокой теплоемкостью реакционной смеси и низкой концентраций анилина в ней.

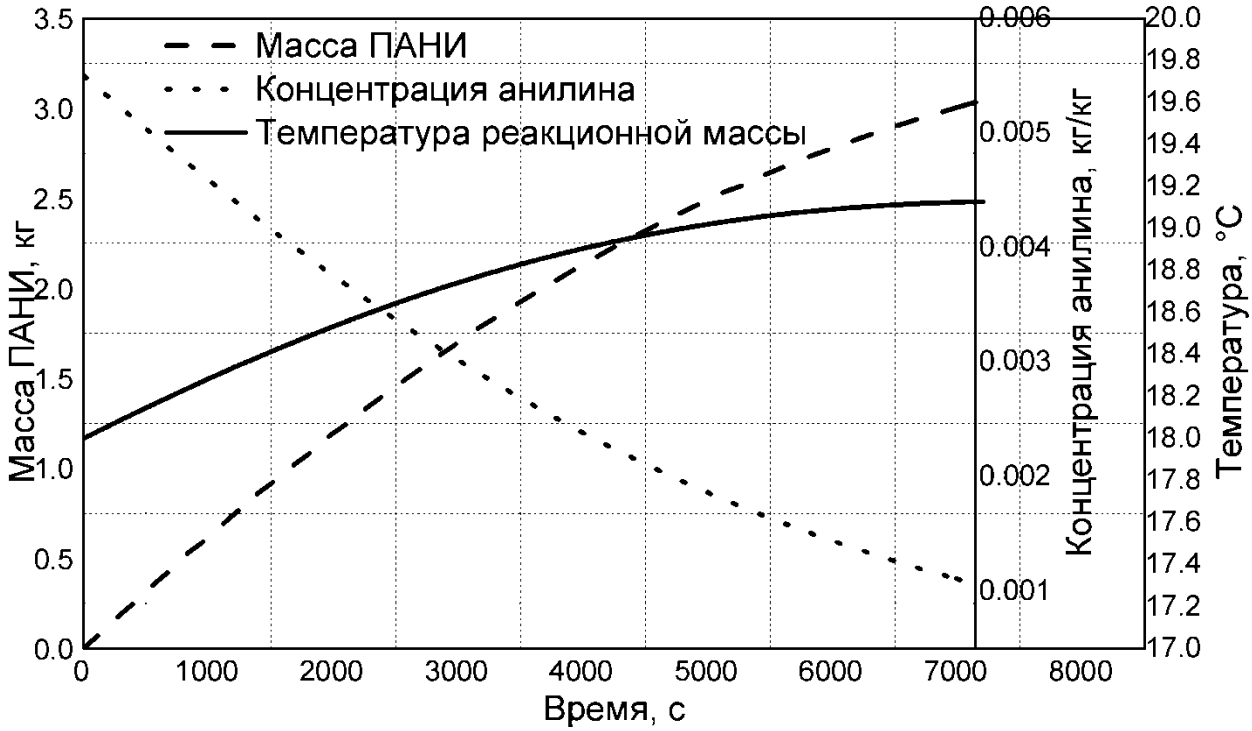


Рис.1. Результаты расчета кинетики процесса модифицирования углеродных нанотрубок полианилином.

Таким образом, решение уравнений предложенной математической модели позволяет оценить количество полианилина, образовавшегося в процессе синтеза, и рассчитать температуру реакционной смеси в реакторе, что позволит определить его конструкцию с точки зрения наличия теплообменного устройства.

Список литературы:

1. Huan T.N., Ganesh Th., Han S.-H. et al. Sensitive detection of an Anthrax biomarker using a glassy carbon electrode with a consecutively immobilized layer of polyaniline/carbon nanotube/peptide. Biosensors and Bioelectronics journal, 2011,Vol. 26, no. 10, pp. 4227–4230.

2. Wang Zh., Liu E., Gu D. et al. Glassy carbon electrode coated with polyaniline-functionalized carbon nanotubes for detection of trace lead in acetate solution. Thin Solid Films, 2011, Vol. 519, no. 15, pp. 5280–5284.

3. Shao D., Hu J., Chen Ch. et al. Polyaniline multiwalled carbon nanotube magnetic composite prepared by plasma-induced graft technique and its application for removal of aniline and phenol. Journal of Physical Chemistry C, 2010, Vol. 114, no. 49, pp. 21524–21530.

$CoMo/Al_2O_3$-MgO КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

$CoMo/Al_2O_3$-MgOCATALYST OF SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

Galina Besperstova
PhD student
E-mail: bes.galina@mail.ru
Elena Burakova
PhD in Engineering
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Evgeniy Bakunin
PhD in Engineering, Senior Research Associate
E-mail: jack1400@yandex.ru
Artem Ruhov
DScTech, Associate Professor
E-mail:artem1@inbox.ru
Alexey Thachev
DScTech, Professor
Tambov State Technical Unversity
Tambov, Russia

Бесперстова Галина Сергеевна
аспирант
E-mail: bes.galina@mail.ru
Буракова Елена Анатольевна
к.т.н.
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Бакунин Евгений Сергеевич
к.т.н., с.н.с.
E-mail: jack1400@yandex.ru
Рухов Артем Викторович
д.т.н., доцент
E-mail: artem1@inbox.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена изучению влияния параметров термической обработки при получении $CoMo/Al_2O_3$-MgO катализатора на его эффективность. Для этого варьировали температуру и расход подаваемого воздуха на стадии прокаливания. Анализ полученных данных доказал влияние регулируемых параметров при получении катализатора на синтезируемый при помощи него углеродный наноматериал. Авторы предполагают, что дальнейшая работа в этом направлении поможет синтезировать углеродный наноматериал с заданными качественными характеристиками.

ABSTRACT

The article is devoted to the study of the influence of heat treatment parameters in the production of $CoMo/Al_2O_3$-MgO catalyst on its efficiency.For this, the temperature and flow rate of the supply air at the calcination step were varied.The analysis of the obtained data proved the influence of the controlled parameters in the preparation of the catalyst on the carbon nanomaterial synthesized with the help of it.The authors suggest that further work in this direction will help synthesize the carbon nanomaterial with the specified qualitative characteristics.

Ключевые слова: катализатор; каталитический пиролиз; термическая обработка.

Keywords: catalyst; catalytic pyrolysis; heat treatment.

Изучение катализаторов любой отрасли является трудоемким процессом, так как необходимо учитывать: состав, способ и другие условия получения каталитической системы. При помощи регулирования данных параметров можно синтезировать материалы с заданными качественными характеристиками.

В данной работе рассматривается $CoMo/Al_2O_3$-MgO катализатор, применяемый в синтезе углеродных наноструктур (УНС) методом каталитического пиролиза. Катализатор получали путем смешения нитратовисходных металлов и хелатообразующего агента при постоянном подогреве до 70 °С. Далее раствор предкатализатора плотностью 1514 – 1520 кг/м^3 помещали в муфельную печь для разложения при 500 °С. Полученную твердую вспененную структуру подвергали термической обработке в течение 2 часов.

С целью определения влияния параметров термической обработки на эффективность синтезируемого $CoMo/Al_2O_3$-MgO катализатора в камеру муфельной печи подавался воздух расходом 10 л/мин и 50 л/мин, температура прокаливания составляла 550 °С и 700 °С. Пробы отбирали через каждые 15 минут. В итоге были получены 32 образца катализатора.

Активность полученных образцов определяли соотношением массы синтезируемого материала и используемой для этого навески катализатора. Эксперимент проводили в лабораторном кварцевом реакторе периодического действия, в качестве углеродосодержащего газа выступал C_2H_4, температура синтеза 650 °С, длительность синтеза 30 минут.

По полученным материалам был сделан вывод о том, что при расходе 10 л/мин выход больше, чем при 70 л/мин при двух выбранных значениях температур. Максимум эффективности достигается при 550 °С после 90 мин обработки и составляет 11,2 $г_C/г_{cat}$, при 700 °С после 60 мин – 18,2 $г_C/г_{cat}$. Обнаруженная зависимость эффективности катализатора от расхода воздуха, температуры и времени обработки позволяет предположить, что при помощи варьирования данных параметров можно управлять качественными характеристиками синтезируемого углеродного наноматериала.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

STRUCTURAL FEATURES OF IRON-CONTAINING PARTICLES INSIDE CARBON NANOTUBES

Anastasiya Bredikhina
Trainee researcher
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: bredikhina@phystech.edu
Boris Kulnitsky
Doctor of Science (Physics and Mathematics),
Head of Laboratory
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: boris@tisnum.ru
Igor Perezhogin
Ph.D., senior Researcher
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: iap1@mail.ru
Ekaterina Lazareva
Trainee researcher
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: katerline@rambler.ru
Ekaterina Zhukova
Research Assistant
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: katyazhu@tisnum.ru
Aida Karaeva
Candidate of Chemical Sciences, Head Scientist
FSBI TISNCM
Russia, Moscow, Troitsk
E-mail: karaevaar@tisnum.ru

Бредихина Анастасия Сергеевна
Стажер-исследователь
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: bredikhina@phystech.edu
Кульницкий Борис Арнольдович
д.ф.-м.н, заведующий лабораторией
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: boris@tisnum.ru
Пережогин Игорь Анатольевич
к.ф.-м.н, старший научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: iap1@mail.ru
Лазарева Екатерина Сергеевна
Стажер-исследователь
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: katerline@rambler.ru
Жукова Екатерина Александровна
Младший научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: katyazhu@tisnum.ru
Караева Аида Разимовна
К.х.н., Ведущий научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ
Россия, г. Москва, г. Троицк
E-mail: karaevaar@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе в ПЭМ были исследованы частицы железа внутри углеродных нанотрубок, выращенных CVD-методом на железном катализаторе. В результате установлены ориентационные соотношения между различными фазами железа. Это позволяет сделать заключение о механизмах взаимных превращений фаз железа и карбидов внутри нанотрубок.

ABSTRACT

In the present work we perform TEM studies of iron-containing particles inside carbon nanotubes grown by the CVD-method on iron catalyst. Orientation relationships between different phases of iron are established. They allow one to conclude on the mechanisms of mutual transformations of the iron phases and carbides inside the nanotubes.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; железо; ориентационные соотношения.

Keywords: carbon nanotubes; iron; orientation relationships.

Появление углеродных нанотрубок [1] открыло большие перспективы их возможного применения [2 - 4]. Нанотрубка может представлять интерес также в качестве реакционной камеры. При каталитическом росте нанотрубки могут образовываться и взаимно превращаться, например, карбиды металлов-катализаторов [5]. Такие процессы могут рассматриваться как модельные в наномире и могут пролить свет на взаимные превращения фаз катализатора.

В настоящей работе нанотрубки выращивались CVD-методом с использованием в качестве катализатора железа, а в качестве углеродного прекурсора – пропанола. Внутри нанотрубок обнаружены различные фазы железа: оцк, гпу и гцк-железо, а также карбиды железа. В ряде случаев частица содержала одновременно несколько фаз, что дало возможность изучить ОС между ними.

На рис. 1 показана частица, состоящая из трех частей: левая и правая ее части имеют структуру α-железа, внутренняя ее часть представляет собой цементит. Как следует из быстрого Фурье преобразования FFT, обе α-частицы имеют одну и ту же ориентацию. Из рис. 1 следует параллельность плоскостей (001) цементита и (1 - 12) альфа-железа. Ориентационное соотношение (ОС) для данного случая:

$$(110)_{bcc} \text{ II } (100)_{Fe3C} \text{ и } [-111]_{bcc} \text{ II } [010]_{Fe3C} \quad (1)$$

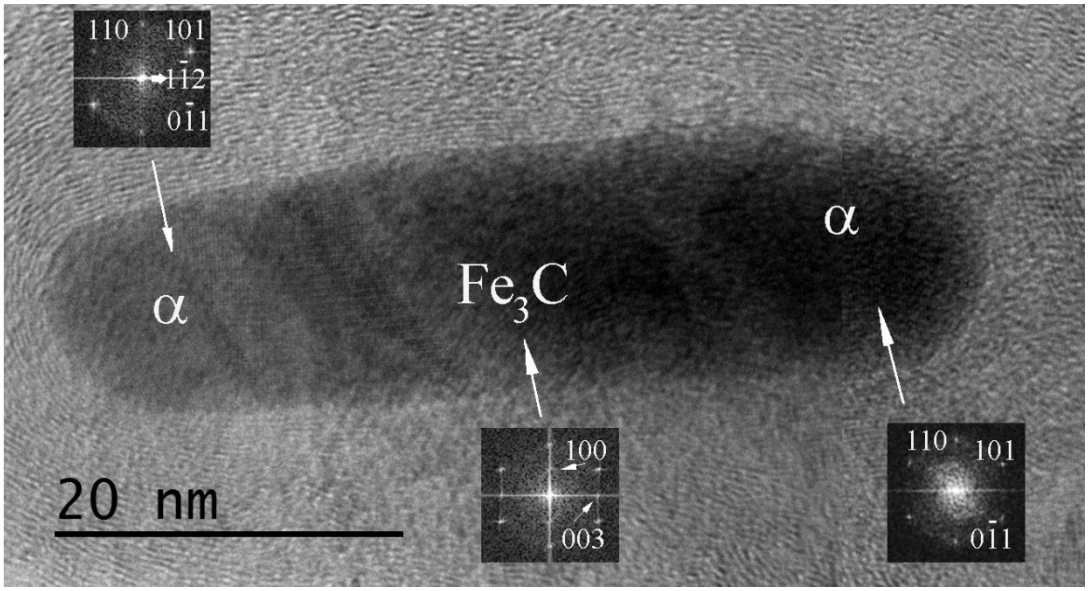


Рис.1. Изображение частицы, содержащей цементит и α-железо справа и слева от него.

Изучая другую частицу, содержащую несколько фаз, а именно: двойники γ-железа и цементит, мы пришли к выводу, что выполняется следующее ОС:

$$(111)_{fcc} \text{ II}(100)_{Fe3C} \text{ и } [1\text{-}10]_{fcc} \text{ II}[010]_{Fe3C} \quad (2)$$

Следовательно, $(111)_{fcc}$II$(110)_{bcc}$.

В другой интересной частице произошло превращение $\alpha \rightarrow \varepsilon$. Полученное ориентационное соотношение:

$$(001)_{\alpha}\text{II}\ (1\text{-}20)_{\varepsilon} \text{ и } [010]_{\alpha}\text{II}\ [21\text{-}1]_{\varepsilon} \quad (3)$$

В 1934 году Бюргерс [6] предложил модель превращения оцк-гпу:

$$(110)_{\alpha}\text{II}\ (001)_{\varepsilon} \text{ и } [111]_{\alpha}\text{II}\ [110]_{\varepsilon} \quad (4)$$

Из совместной стереографической проекции можно увидеть, что отличие ОС (3) от ОС (4) составляет несколько градусов.

Основным результатом данной работы является получение ориентационных соотношений между частицами железа и его карбидами. Показано, что ОС между оцк и гпу фазами отличается от ОС Бюргерса на несколько градусов. Взаимная ориентация оцк и гцк фаз железа, установленная на основании их ориентации с цементитом, соответствует ОС Курдюмова-Закса. Показано, что деформация цементита осуществляется посредством образования дефектов упаковки по плоскости (001).

Список литературы:

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, Vol. 354, pp. 56–58.

2. Ajayan P.M., Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. Nature, 1993, Vol. 361, pp. 333–334.

3. Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., et al. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire. Science, 1995, Vol. 269, pp. 1550–1553.

4. Ruoff R.S., Lorents D.C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. Carbon, 1995, Vol. 33, pp. 925–930.

5. Baughman R.H., Zakhidov A.A., Heer W.A. Carbon nanotubes – the route toward applications. Science, 2002, Vol. 297, pp. 787–792.

6. Burgers W.G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. Physica, 1934, Vol. 1, pp. 561-586.

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURED MATERIALS

Elena Burakova
PhD in Technical Sciences , assistant professor
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Galina Besperstova
Undergraduate
E-mail: bes.galina@mail.ru
Anatoly Stepanov
Undergraduate
Marina Neverova
Undergraduate
E-mail: gaaral@mail.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Буракова Елена Анатольевна
к.т.н., доцент
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Бесперстова Галина Сергеевна
аспирант
E-mail: bes.galina@mail.ru
Степанов Анатолий Михайлович
магистрант
Неверова Марина Александровна
магистрант
E-mail: gaaral@mail.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность преобразования катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов (УНМ) сверхвысокочастотным излучением (0,8 кВт и 2,45 ГГц). Экспериментально доказано, что применение кратковременного воздействия СВЧ-излучения на стадии получения катализатора позволяет существенно повысить его эффективность.

ABSTRACT

The possibility of conversion of the catalyst for the synthesis of carbon nanostructured materials (CNM) by microwave radiation (0,8 kW and 2,45 GHz) was studied. It has been experimentally proved that the application of short-term exposure to microwave radiation at the stage of catalyst preparation makes it possible to substantially increase its efficiency.

Ключевые слова: катализатор; термическое разложение; эффективность; углеродный наноструктурный материал.

Keywords: catalyst; thermal decomposition; efficiency; carbon nanostructured material.

Для каждой области применения необходимы наноструктурные материалы определенного качества, поэтому так важно уметь синтезировать нанотрубки – модификаторы различных материалов с заданными параметрами в промышленных масштабах. Управлять морфологией углеродных наноструктур можно через режимные параметры синтеза или параметры катализатора. Формирование и рост наноструктур происходит на активных центрах катализатора, поэтому так важно уметь получать эффективную каталитическую систему синтеза УНМ. Существуют различные способы повышения эффективности катализатора, но основными являются промотирование и механоактивация. В данной работе исследуется нетрадиционный способ преобразования катализаторов, а именно применение микроволнового излучения [1, 2] на стадии получения $Ni_{0,8}/MgO_{0,2}$ каталитической системы методом термического разложения. В результате термического разложения

предкатализатора формируется металлоксидный катализатор с удельной поверхностью 5,5 $м^2/г$. Использование такого катализатора в процессе газофазного химического осаждения (в качестве источника углерода использовали пропан-бутановую смесь) позволяет синтезировать многослойные углеродные нанотрубки с удельным выходом 11 $г_C/г_{kat}$. Эффективность катализатора оценивали по удельному выходу целевого нанопродукта.

С целью повышения эффективности катализатора, предложено предкатализатор до стадии термического разложения подвергать кратковременному СВЧ воздействию. Время преобразования каталитической системы не превышало 90 с. Преобразованные катализаторы были протестированы в условиях реализации процесса газофазного химического осаждения с целью получения УНМ. Анализ полученных результатов позволил выявить рациональное время активации катализатора, при котором наблюдается увеличение его удельной поверхности и эффективности. Так, преобразование Ni/MgO катализатора в течение 30 с приводит к увеличению его поверхности на 20 %.

Использование преобразованного катализатора в процессе синтеза УНМ приводит к увеличению выхода целевого нанопродукта до значения 15,4 $г_C/г_{kat}$. Синтезированный УНМ представляет собой нитевидные образования цилиндрической формы диаметром 10 – 40 нм (рис. 1).

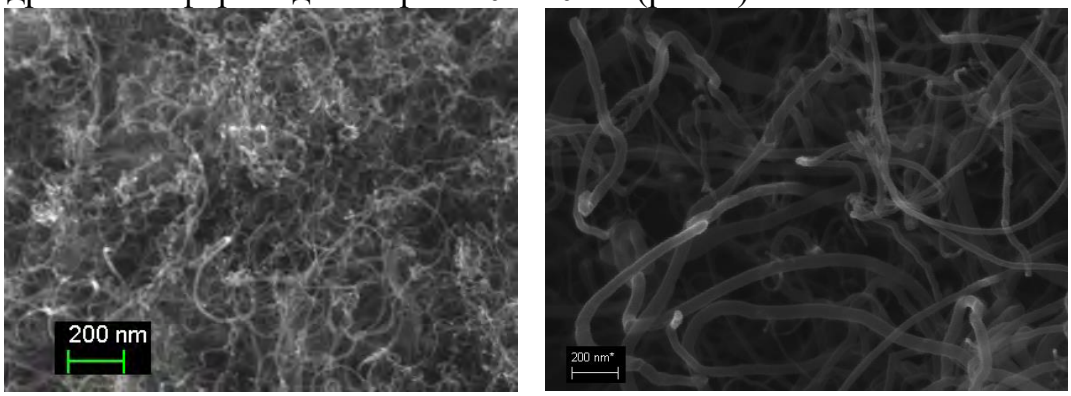


Рис.1. СЭМ изображение углеродных наноструктур, синтезированных на преобразованном СВЧ излучением катализаторе.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают, что использование преобразованных форм катализатора в процессе синтеза УНМ способствует получению многослойных углеродных нанотрубок.

Наблюдаемый эффект повышения эффективности Ni/MgO катализатора за счет применения СВЧ-излучения на стадии его получения позволяет сделать вывод о том, что рассматриваемый нетрадиционный способ преобразования катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов является экономически целесообразным для промышленного производства нанопродуктов, несмотря на незначительное увеличение энергозатрат.

Список литературы:

1. Tkachev A.G., Burakova E.A., Mikhaleva Z.A. Investigation of method for improving the activity of catalysts for producing nanostructured carbon materials. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2009, Vol. 43, no. 5, pp. 739–742.

2. Ванецев, А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. - 2007. - Т. 76. - № 5. - С. 435–452.

ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES: AEROSOL SYNTHESIS AND APPLICATIONS

Yuriy Gladush
PhD in Physics, Senior Researcher
Skoltech
Moscow, Russia
E-mail: y.gladush@skoltech.ru
Albert Nasibulin
Professor, Head of the Laboratory
Skoltech
Moscow, Russia
E-mail: a.nasibulin@skoltech.ru

Гладуш Юрий Геннадьевич
К.ф.-м.н., старший научный сотрудник
Сколтех
Россия, г. Москва
E-mail: y.gladush@skoltech.ru
Насибулин Альберт Галлиевич
д.т.н., профессор, заведующий лабораторией
Сколтех
Россия, г. Москва
E-mail: a.nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Будут рассмотрены пленки однослойных углеродных нанотрубок от получения методом аэрозольного синтеза до применений для различных приложений. Уникальные свойства пленок углеродных нанотрубок, таких, как высокая пористость, низкая плотность, высокое отношение оптической прозрачности к поверхностному сопротивлению, высокая теплопроводность, контролируемые металлические или полупроводниковые свойства, открывают дорогу к большому количеству различных приложений, которые будут рассмотрены в данном докладе.

ABSTRACT

We discuss the films of single-walled carbon nanotubes from aerosol synthesis to various applications. The unique properties of single-walled carbon nanotube (SWNT) films, such as high porosity and specific surface area, low density, high ratio of optical transmittance to sheet resistance, high thermal conductivity and chemical sensitivity, and tunable metallic and semiconducting properties, open up avenues for a wide range of applications.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; аэрозольный синтез.
Keywords: carbon nanotubes; aerosol synthesis; flexible electronics.

The unique properties of single-walled carbon nanotube (SWNT) films, such as high porosity and specific surface area, low density, high ratio of optical transmittance to sheet resistance, high thermal conductivity and chemical sensitivity, and tunable metallic and semiconducting properties, open up avenues for a wide range of applications.

Direct integration of the CNTs produced by the aerosol methods into different applications, especially for high-performance flexible and stretchable electronics, is discussed. Produced SWCNT films have exhibited excellent optical and electrical properties as well as high mechanical flexibility. Wide variety of

potential application of these networks has been already successfully demonstrated.

Transparent, stretchable and flexible energy storage devices have gathered great interest due to their suitability for display, sensor and photovoltaic applications. We report the application of aerosol synthesized SWCNT thin films as electrodes for electrochemical double-layer capacitor (EDLC). SWCNT films exhibit extremely large specific capacitance (178 F g^{-1} or 552 μF cm^{-2}), high optical transparency (92%) and stability for 10000 charge/discharge cycles. A transparent and flexible EDLC prototype is constructed with a polyethylene casing and a gel electrolyte.

High mechanical strength allows to make a free-standing film with thickness in diapason from 20 to 100 nm. That along with small heat capacity and high thermal conductivity allows to make an efficient bolometer for near- and mid-IR spectral region. Addition structuring of the film introduce a plasmon resonances which allows to enhance absorption at certain wavelength of interest.

Another application for SWCNT is a saturable absorber for fiber laser that allows to obtain pulse generation in passive mode-lock regime. Aerosol synthesized SWCNT are ideal for saturable absorber implementation on the D-shape fiber. In this configuration fiber laser do not have limitations on laser power due to thermal damage of CNT.

Among other applications under consideration we show sound generation by the thermos acoustic effect, transparent electrode in photovoltaic cells, gas sensors, etc.

АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

TECHNOLOGICAL IMPLEMENTATION OF THE PROCESS FOR OBTAINING FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

Anastasia Glushkova
master
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Anastasia Pasko
student
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Глушкова Анастасия Алексеевна
магистрант
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Пасько Анастасия Александровна
студент
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Предложено аппаратурно-технологическое оформление процесса производства функционализированных углеродных нанотрубок. Даны рекомендации по технологическому оборудованию, его характеристикам и общей компоновке.

ABSTRACT

Technological implementation of the manufacturing process of functionalized carbon nanotubes was considered. The recommendations on technological equipment, its characteristics and overall layout were presented.

Ключевые слова: перспективный материал; функционализация; углеродные нанотрубки; аппаратурное оформление процесса производства.

Keywords: promising material; functionalization; carbon nanotubes; technological implementation of a manufacturing process.

Одним из перспективных направлений применения углеродных нанотрубок (УНТ) является их использование при производстве композиционных материалов в качестве модификаторов. Модифицированные таким образом материалы, содержащие УНТ, позволят повысить модуль упругости, прочностные характеристики, теплофизические характеристики, износостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, теплопроводность и целый ряд других параметров готовых изделий. Но применение обычных УНТ затруднено вследствие их гидрофобности по отношению к различным средам. Для распределения углеродных нанотрубок требуется обеспечить хорошую смачиваемость поверхности УНТ – их гидрофильность. Чаще всего это достигается путем окисления поверхности УНТ с образованием поверхностных гидроксильных и карбоксильных групп, т.е. созданием функционализированных углеродных нанотрубок.

В рамках проводимых исследований по разработке перспективных материалов на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов»

было предложено аппаратурно-технологическое оформление процесса производства функционализированных углеродных нанотрубок.

Процесс заключается в окислении и одновременном укорачивании УНТ при размоле в бисерной мельнице в водном растворе гипохлорита натрия и карбоната натрия (рис. 1).

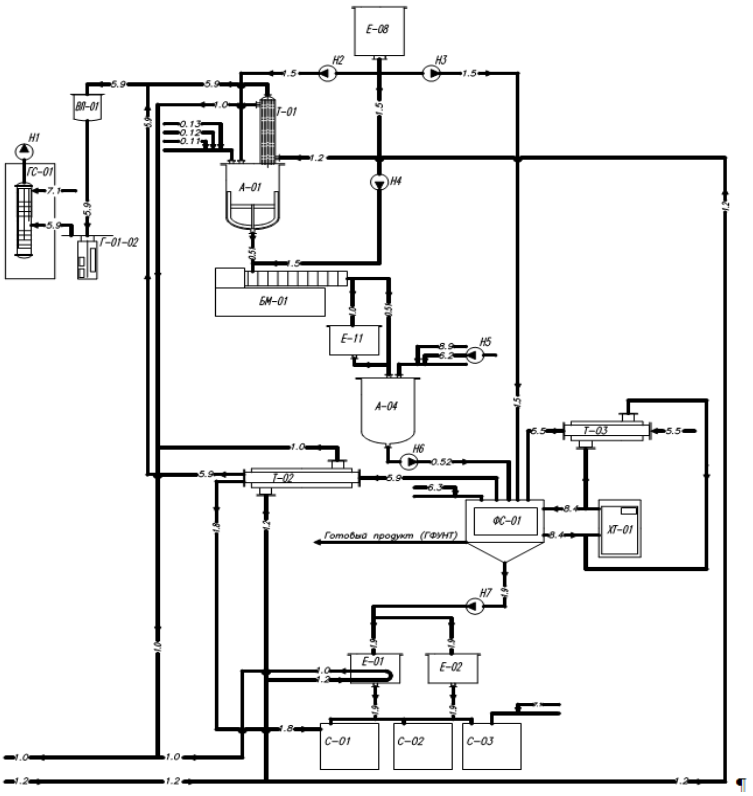


Рис.1. Технологическая схема линии получения функционализированных углеродных нанотрубок.

Для получения функционализированных УНТ в смесь растворов карбоната натрия и гипохлорита натрия добавляют УНТ и размешивают до однородной суспензии. Укорачивание углеродных нанотрубок в растворе происходит в бисерной мельнице с керамическими шариками. Конечный продукт получают при фильтровании суспензии через слой полипропиленовой ткани или нетканого материала из полипропиленового волокна, при этом проводят промывку слабым раствором азотной кислоты в дистиллированной воде.

В аппарате смешения исходных компонентов (реактор А-01) смешивают дистиллированную воду и навеску порошка безводного карбоната натрия при постоянном перемешивании. После растворения карбоната натрия в аппарат подают гипохлорит натрия при перемешивании, затем постепенно при перемешивании подают заданное количество УНТ до получения однородной суспензии. Суспензия поступает в бисерную мельницу БМ-01 с керамическими шариками, где осуществляется ее размол. После размола суспензия подается в реактор нейтрализации А-04. Остатки суспензии в бисерной мельнице БМ-01 удаляются промывкой дистиллированной водой. Промывная вода из емкости Е-11 подается в реактор нейтрализации А-04. Для нейтрализации гипохлорита натрия в реактор нейтрализации А-04 подают перекись водорода, при этом выделяется газообразный кислород. Для нейтрализации щелочи в реактор нейтрализации А-04 добавляют соляную кислоту и оставляют для выдержки.

При этом дополнительно растворяются окислы металлов, в частности ржавчина, которые переходят в продукт из стенок бисерной мельницы БМ-01 при размоле. В процессе нейтрализации контролируют pH, отбирая пробы из реактора нейтрализации А-04. Суспензия перекачивается в фильтр ФС-01. Фильтрат поступает в емкость хранения с охлаждением Е-01.

После проведения процесса фильтрования осадок в фильтре ФС-01 промывается слабым раствором азотной кислоты в дистиллированной воде. Добавление небольшого количества азотной кислоты в промывную воду необходимо для подавления перехода окисленных УНТ в коллоидный раствор, который может проходить через фильтр. Промывку заканчивают, когда pH выходящей из фильтра промывочной воды, будет составлять 3 – 5 единиц. Полноту промывки также определяют по отсутствию сульфат-ионов в стекающей промывной воде (проба с хлоридом бария). Фильтрат стадии промывки поступает в емкость хранения Е-02. Промытый осадок высушивается в фильтре ФС-01. Продукт в виде пасты выгружают из фильтра ФС-01 через боковой штуцер, оснащенный клапаном, при помощи мешалки.

Пары на стадии сушки вместе с сушильным агентом проходят конденсатор типа труба в трубе Т-02, вакуум-ловушку ВЛ-01 и гидрозатворы Г-01-02. Конденсат собирается в смесителе-нейтрализаторе С-01-02-03. Несконденсированные газы и пары направляются на улавливание в газовый скруббер ГС-01. Для переработки фильтрата из емкостей Е-01,02 он перекачивается в смесители-нейтрализаторы С-01-03, в которых он нейтрализуется гидроксидом натрия.

Предложенная схема получения функционализированных УНТ базируется на стандартном, выпускаемом серийно оборудовании, легко масштабируется и отвечает всем требованиям, предъявляемым к производству высокотехнологичных материалов.

Список литературы:

1. Таров Д.В., Глушкова А.А., Емельянов А.В. и др. Модифицирование углеродных наноматериалов направленной химической функционализацией // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: сборник статей VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2016. – С. 527-260.

2. Шубин И.Н., Кондратюк И.В., Таров Д.В. Особенности функционализации углеродных нанотрубок // Тенденции и инновации современной науки: Материалы XVII Международной научно-практической конференции: сборник научных трудов. – Краснодар, 2016. – С. 34-35.

3. Кондратюк И.В., Шубин И.Н., Таров Д.В. Технология получения гидрофильных углеродных нанотрубок // Фундаментальные и прикладные научные исследования: сборник статей международной научно-практической конференции. В 2х частях Ч.1 – Уфа МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2016. – С. 3-5.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ДИСПЕРСНОСТИ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF ESTIMATION OF NANOTUBE DISPERSION IN THE COMPOSITION OF PAINTWORK MATERIALS

Ilnaz Ibatullin
Undergraduate
"KNRTU"
Kazan, Russia
E-mail: Ibatullin_17@mail.ru
Vladimir Katnov
PhD in Chemistry, associate professor
"KNRTU"
Kazan, Russia
E-mail: vkatnov@yandex.ru
Sergey Stepin
DScChem, professor
"KNRTU"
Kazan, Russia
E-mail: Stepin_1949@mail.ru

Ибатуллин Ильназ Фирдусович
магистрант
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Россия, г. Казань
E-mail: Ibatullin_17@mail.ru
Катнов Владимир Евгеньевич
к.х.н., доцент
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Россия, г. Казань
E-mail: vkatnov@yandex.ru
Степин Сергей Николаевич
д.х.н., профессор
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Россия, г. Казань
E-mail: Stepin_1949@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность использования цветовых характеристик покрытия для определения предела диспергирования лакокрасочных материалов, содержащих углеродные нанотрубки.

ABSTRACT

The possibility of using the color characteristics of the coating to determine the dispersion of paint and varnish materials, the current of carbon nanotubes, is investigated.

Ключевые слова: лакокрасочный материал; углеродные нанотрубки; диспергирование; оценка дисперсности; спектры отражения.

Keywords: paint and varnish material; carbon nanotubes; dispersing; estimation of dispersion; reflection spectra.

Модификация существующих лакокрасочных материалов (ЛКМ) — распространенная практика по улучшению эксплуатационных свойств покрытий на их основе. Применяемые в производстве лакокрасочных материалов модификаторы, называемые также функциональными добавками, многообразны как по природе происхождения, так и по назначению. Они используются, например, для интенсификации процесса получения ЛКМ (эмульгаторы, диспергаторы, пеногасители), для оптимизации процесса нанесения (загустители, ПАВ, агенты розлива и т. д.).

Функциональные добавки улучшают физико-механические, противокоррозионные, прочностные характеристики, а иногда и придают специальные свойства лакокрасочным покрытиям.

Вследствие изменения курса развития технического прогресса в сторону нанотехнологий, широкое развитие получила модификация ЛКМ наноразмерными объектами разной природы и морфологии [1-4].

Все большее применение в составе ЛКМ находят углеродные нанотрубки [5,6], которые, распределяясь в объеме, изменяют свойства их покрытий за счет образования наноструктур. При этом особое значение имеет равномерное распределение наночастиц в объеме материала, отсутствие агломератов частиц и высокая стабильность образующихся наносуспензий.

Нужно отметить, что даже на современных предприятиях по получению пигментированных ЛКМ отсутствуют методы контроля и исследования наноструктур, что крайне необходимо при использовании в рецептурах нанодобавок.

Целью данной работы является разработка косвенного метода оценки дисперсности нанотрубок в составе лакокрасочных материалов при помощи анализа оптических характеристик (светоотражения) покрытия.

Традиционно для определения степени дисперсности частиц в составе пигментированных ЛКМ используется гриндометр (прибор «Клин»), однако нижний предел измерений даже самых прецизионных моделей не позволяет определить размеры частиц менее 1,5 мкм. При этом, при продолжении диспергирования суспензий, достигших этой степени дисперсности, наблюдается изменение цвета композиции и уменьшение среднего размера частиц по данным микроскопических и спектрометрических исследований, что говорит о продолжении процесса дезагрегации.

В настоящей работе последующий контроль процесса диспергирования осуществлялся путем определения спектральных зависимостей отражения покрытий, сформированных из композиций с разной продолжительностью диспергирования. При последующем анализе спектров отражения, полученных при помощи спектрофотометра X-rite DTP 22, за время диспергирования, необходимое для максимальной дезагрегации нанотрубок, берется та точка, после которой не наблюдается изменение спектра отражения, что подтверждается другими методами исследования.

Предложенная методика позволяет проводить рутинную оценку дисперсности ЛКМ, содержащих углеродные нанотрубки, без использования дорогостоящего аналитического оборудования.

Список литературы:

1. Ваганов Г.В. Юдин В.Е., Машляковский Л.Н. и др. Влияние силикатных наночастиц различной морфологии на механические и барьерные свойства покрытий из порошковых эпоксидных композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2012. - № 1-2. - С. 72-75.

2. Vakhitov T.R., Katnov V.E., Grishin P.V. et al. Biofriendly nanocomposite containers with inhibition properties for the protection of metallic surfaces.

Proceedings of the Royal Society of London A, 2017, Vol. 473, no. 2199, pp. 20160827.

3. Катнов В.Е. Антиотражающие покрытия на основе композитного материала, содержащего наночастицы серебра // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – №. 10. – С. 37-39.

4. Степин С.Н., Абдуллин И.Ш., Светлакова Т.Н., и др. Наноразмерные объекты в области противокоррозионной защиты полимерными покрытиями // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – №. 3. – С. 40-44.

5. Жданок С.А. и др. Влияние углеродных наноматериалов на свойства лакокрасочных покрытий // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – №. 6. – С. 1158-1161.

6. Николайчик А.В., Прокопчук Н.Р., Лещинская И.К. Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами отечественного производства // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008. – Т. 1. – №. 4.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПИПОДОВ НА ОСНОВЕ C_{36} ПРИ НАЛИЧИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

ELECTRONIC PROPERTIES OF CARBON PEAPODS BASED ON C_{36} UNDER MECHANICAL STRAIN

Konstantin Katin
PhD inCondensed Matter Physics, associate Professor
NRNU "MEPhI"
Moscow, Russia
E-mail: kpkatin@yandex.ru
Konstantin Grishakov
engineer
NRNU "MEPhI"
Moscow, Russia
E-mail: gks88@mail.ru
Mikhail Maslov
PhD in Condensed Matter Physics, associate Professor
NRNU "MEPhI"
Moscow, Russia
E-mail: mike.maslov@gmail.com

Катин Константин Петрович
к.ф.-м.н., доцент
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail: kpkatin@yandex.ru
Гришаков Константин Сергеевич
инженер
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail: gks88@mail.ru
Маслов Михаил Михайлович
к.ф.-м.н., доцент
НИЯУ «МИФИ»
Россия, г. Москва
E-mail: mike.maslov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе теоретически рассмотрены электронные свойства индивидуальных пиподов на основе фуллеренов C_{36}. Рассчитаны зонная структура и полная плотность электронных состояний пиподов при различных деформациях (растяжение или сжатие). Показано, что внедрение внутрь полупроводниковой углеродной нанотрубки фуллерена C_{36} приводит к появлению разрешенных состояний в запрещенной зоне. При растяжении полупроводников огопипода происходит переход в металлическое состояние. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00588 мол_а.

ABSTRACT

The electronic properties of individual peapods based on C_{36} fullerenes are theoretically considered. Band structure and total density of electronic states of the peapods at different strain (stretching or compression) are calculated. It is shown thatencapsulation of a fullerene C_{36} into a semiconductor carbon nanotube leads to the appearance of allowed states in the band gap. When the semiconductorpeapod is stretched, the band gap decreases and a transition to the metallic state occurs. The reported study was funded by RFBR according to the research Project no. 16-32-00588 mol_a.

Ключевые слова: пиподы; углеродные нанотрубки; механическое напряжение; фуллерены.

Keywords: peapods; carbonnanotubes; mechanical strain; fullerenes.

Перспективным направлением по улучшению физических свойств углеродных нанотрубок является инкапсуляция в них различных молекул

[1,2]. Среди широкого спектра заполненных углеродных нанотрубок, пипод – одностенная углеродная нанотрубка, внутрь которой инкапсулированы фуллерены– представляет собой пионерскую гибридную структуру, обнаруженную в 1998 году [3]. С тех пор, данные структуры подверглись интенсивным теоретическим [4 – 6] и экспериментальным исследованиям [7]. Ранее, в основном, проводились исследования пиподов на основе фуллеренов C_{60}. В данной работе мы будем рассматривать пиподы на основе фуллеренов C_{36}, которые имеют ряд отличительных особенностей по сравнению с C_{60}, что может оказать влияние на электронные свойства пиподов.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования исследуется поведение электронных свойств пиподов при деформациях растяжения и сжатия. В качестве объекта исследований выбран пипод, состоящий из полупроводниковой углеродной нанотрубки (14,0), внутрь которой помещен фуллерен C_{36} (рис. 1). Как показано в работе [8], такая конфигурация является наиболее энергетически выгодной.

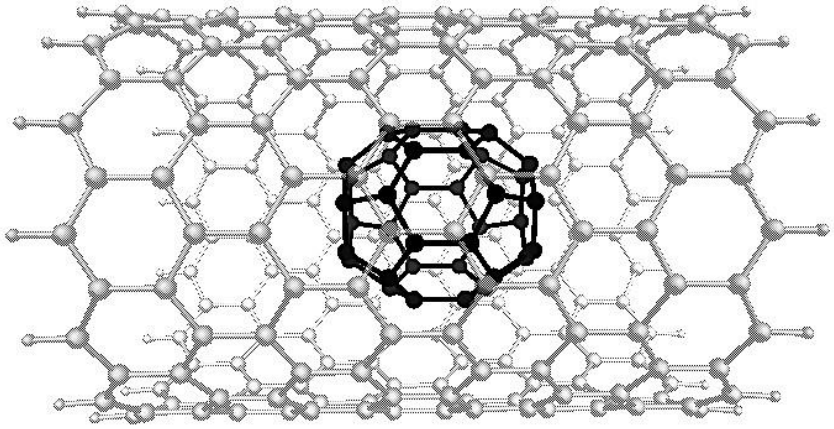


*Рис.1.*Атомная структура индивидуального пипода, состоящего из углеродной нанотрубки (14,0), внутрь которой помещен фуллерен C_{36}.

Численные расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности в программе SIESTA. На рис. 2 представлены зонные структуры недеформированных пипода и углеродной нанотрубки. Основное отличие состоит в том, что в случае пипода, внутри запрещенной зоны появляются разрешенные состояния, связанные с инкапсулированным внутрь нанотрубки фуллереном. При растяжении структуры происходит фазовый переход полупроводник-металл. В случае пипода данный фазовый переход наступает при меньших растяжениях.

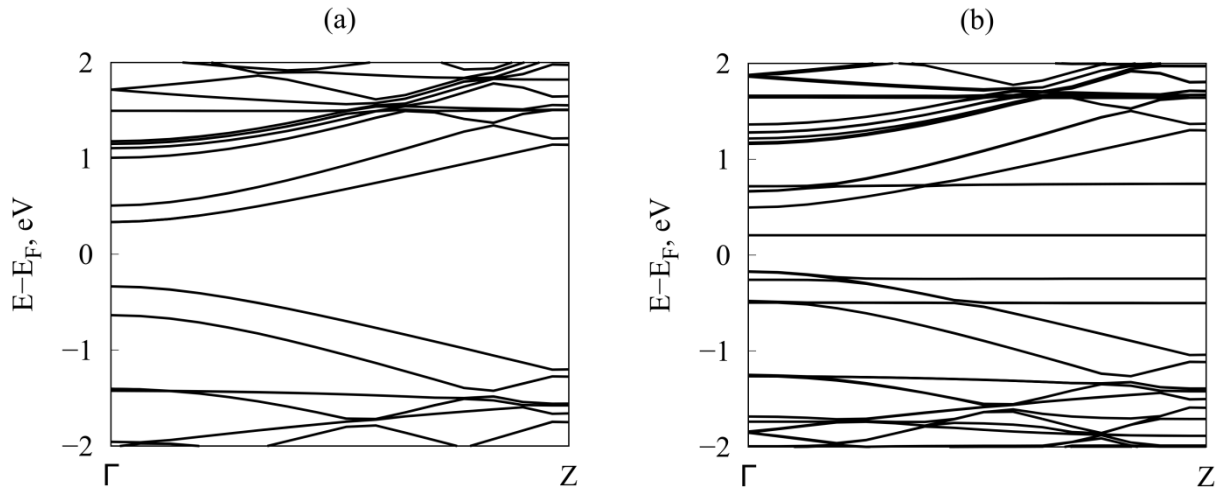


Рис.2. Электронная зонная структура недеформированных (a) углеродной нанотрубки; (b) пипода.

Список литературы:

1. Monthioux M. Filling single-wall carbon nanotubes. Carbon, 2002, Vol. 40, no. 10, pp. 1809-1823.

2. Wang Z.Y., Zhao Z.B., Qiu J.S. Development of filling carbon nanostructures. Progress in Chemistry, 2006, Vol. 18, no. 5, pp. 563-572.

3. Smith B.W., Monthioux M., Luzzi D.E. Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes. Nature, 1998, Vol. 396, pp. 323–324.

4. Okada S, Saito S, Oshiyama A. Energetics and electronic structures of encapsulated C_{60} in a carbon nanotube. Physical Review Letters, 2001, Vol. 86, no. 17, pp. 3835–3838.

5. Okada S., Otani M., Oshiyama A. Electron-state control of carbon nanotubes by space and encapsulated fullerenes. Physical Review B, 2003, Vol. 67, no. 20, pp. 205411-1–5.

6. Grishakov K.S., Katin K.P., Maslov M.M. Theoretical studies of the Stone-Wales defect in C_{36} fullerene embedded inside zigzag carbon nanotube. Advances in Physical Chemistry, 2016, Vol. 2016, pp. 862959 (1-4).

7. Prudkovskiy V., Berd M., Pavlenko E., et al. Electronic coupling in fullerene-doped semiconducting carbon nanotubes probed by Raman spectroscopy and electronic transport. Carbon, 2013, Vol. 57, pp. 498-506.

8. Baohua Y., Yang W., Yuanhe H. Theoretical studies of C_{36} encapsulated in zigzag single-wall carbon nanotubes. Chinese Science Bulletin, 2006, Vol. 51, no. 1, pp. 25–30.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИПА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА НА ЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TYPE OF CARBON NANOTUBES IN THE EPOXY COMPOSITE ON ITS ELECTROPHYSICAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS

Fadey Komarov
Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Head of laboratory
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: komarovF@bsu.by
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Head of the Department
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Oleg Milchanin
Senior Researcher
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: milchanin@tut.by
Ivan Parfimovich
Master student
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
Maxim Grinchenko
Master student
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
Nariman Memetov
Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: mnr979@gmail.com
Karolina Charnacka
PhD student
Lublin University of Technology
Lublin, Poland

Комаров Фадей Фадеевич
чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор
заведующий лабораторией
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: komarovF@bsu.by
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Мильчанин Олег Владимирович
старший научный сотрудник
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: milchanin@tut.by
Парфимович Иван Дмитриевич
магистрант
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
Гринченко Максим Владимирович
магистрант
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: mnr979@gmail.com
Чарнака Каролина
аспирант
Люблинский технический университет
Польша, г. Люблин

АННОТАЦИЯ

Изготовлены образцы композитов на основе эпоксидного полимера и различного типа и количества многостенных углеродных нанотрубок (марок «Таунит» и «Таунит-М»). Установлено, что при 8 вес. % материала «Таунит-М» и 16 вес. % материала «Таунит», наблюдается резкое увеличение проводимости композитов (на 5 и 8 порядков соответственно) в сравнении с исходным полимером. Сделано предположение, что в структуре композита с максимальными концентрациями добавок, за счет переплетений сгустков

нанотрубок, формируется объемная трехмерная проводящая сетка, способствующая появлению проводящих свойств материала.

ABSRACT

The samples of composites based on epoxy resin and various amounts of multi-walled carbon nanotubes (Taunit and Taunit-M) were fabricated. It was found that at 8 % of the Taunit-M material and 16 % of the Taunit material, a sharp increase in the conductivity of the composites was observed (by 5 and 8 orders of magnitude, respectively). It is assumed that in the structure of the composite with maximum additive concentrations, due to the interlacing of the nanotube bundles, a three-dimensional conducting grid is formed, contributing to the appearance of conductive properties of the material.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; эпоксидный полимер; композитный материал; диэлектрическая спектроскопия.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; epoxy polymer; composite material; dielectric spectroscopy.

В работе в качестве исходной полимерной матрицы был выбран безусадочный двухкомпонентный полимер марки SpeciFix-20. В качестве наполнителя выступали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) двух типов – «Таунит» и «Таунит-М», для которых средние размеры внешнего диаметра составляли 20 – 70 нм и 8 – 15 нм, соответственно. При изготовлении композитных образцов углеродные нанотрубки добавлялись непосредственно в смолу эпоксидного полимера, где происходило их диспергирование путем одновременного длительного гидромеханического (до 2000 об/мин) и ультразвукового перемешивания (35 кГц, 65 °С, 2 – 4 часа).

На рис. 1 и рис. 2 представлены частотные и температурные зависимости проводимости композитов в зависимости от типа и концентрации добавок МУНТ. Наиболее существенные изменения электрофизических параметров происходят при 8 вес. % материала «Таунит-М» и 16 вес. % материала «Таунит» – проводимость растет на 5 и 8 порядков соответственно. Результаты хорошо коррелируют и с данными оптических исследований этих композитов. В образцах с максимальными концентрациями МУНТ наблюдаются и максимальные значения коэффициентов поглощения (вплоть до 60 %) электромагнитного излучения СВЧ-диапазона ($К_а$ диапазон). Мы предполагаем, что в композитах формируется трехмерная проводящая сетка за счет переплетений и объединений различных жгутов, сгустков и кластеров МУНТ. В результате становится возможным процесс переноса заряда в объеме композита и придание ему проводящих свойств («квази-полупроводниковый» тип проводимости – с увеличением температуры происходит рост проводимости). Установлен «размерный эффект» влияния типа добавки на электрофизические и оптические характеристики композитов. Для

нанотрубок с меньшим диаметром требуется их меньшее количество для достижения сравнимых показателей проводимости материала, а также и коэффициентов поглощения электромагнитного излучения [1].

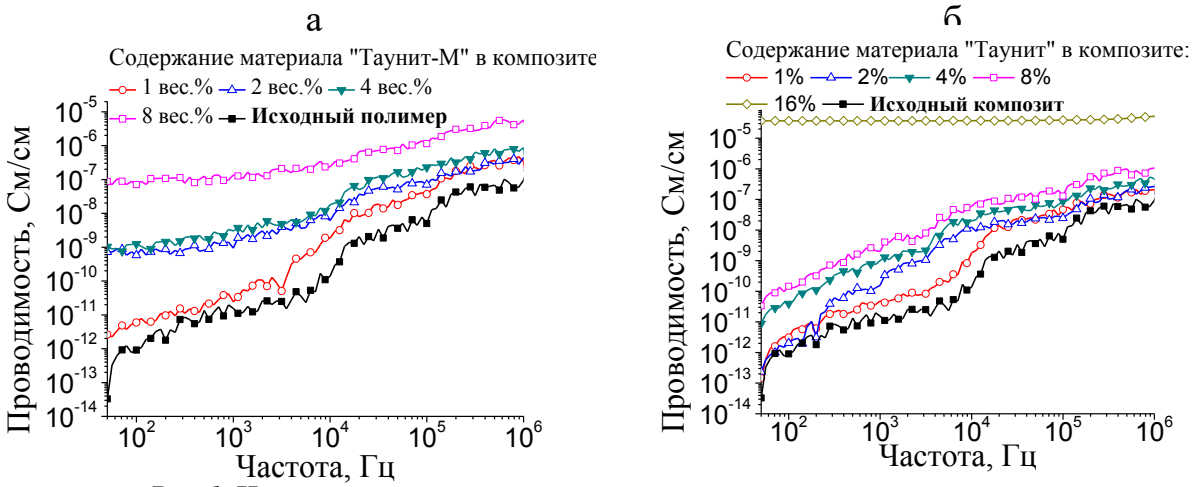


Рис.1. Частотная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ «Таунит-М» (а) и «Таунит» (б).

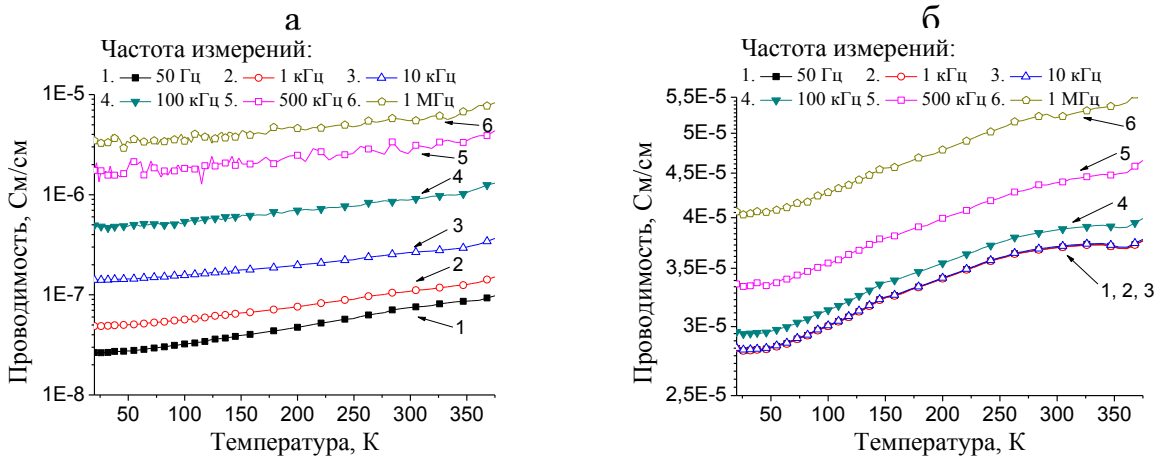


Рис.2. Температурная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ. (а) – композит с 8 вес. % материала «Таунит-М», (б) – композит с 16 вес. % материала «Таунит».

Список литературы:

1. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Парфимович И.Д. и др. Спектральная зависимость поглощения и отражения СВЧ излучения композитом на основе эпоксидного полимера с многостенными углеродными нанотрубками // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. - № 4. – С. 570–577.

АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

AEROSOL SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES WITH TAILORED CHARACTERISTICS

Dmitry Krasnikov
PhD in Chemistry, Senior Researcher
Skolkovo Institute of Science and Technology
Moscow, Russia
E-mail: d.krasnikov@skoltech.ru
Vsevolod Iakovlev
PhD student
Skolkovo Institute of Science and Technology
Russia, Moscow
E-mail: vsevolod.iakovlev@skolkovotech.ru
Albert Nasibulin
D.Sc. in Technology, Full Professor
Skolkovo Institute of Science and Technology
Russia, Moscow
E-mail: A.Nasibulin@skoltech.ru

Красников Дмитрий Викторович
к.х.н., научный сотрудник
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: d.krasnikov@skoltech.ru
Яковлев Всеволод Ярославович
аспирант
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: vsevolod.iakovlev@skolkovotech.ru
Насибулин Альберт Галиевич
д.т.н., профессор, заведующий лабораторией наноматериалов
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: A.Nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены основные закономерности формирования активного компонента катализатора и роста однослойных углеродных нанотрубок в ходе аэрозольного синтеза. Исследовано влияние реакционной среды, состава катализатора и организации процесса на протекание роста. Особое внимание уделяется контролю структуры и свойств полученных нанотрубок.

ABSTRACT

The present work is devoted to the formation of the active particle of the catalyst for single-walled carbon nanotube growth via aerosol technique. We have studied the role of the reaction conditions, catalyst composituin, and apparatus design on the growth. The special attention has been paid to the structure and characteristics of the nanotubes obtained.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; аэрозольный метод синтеза наноматериалов.

Keywords: carbon nanotubes, aerosol synthesis of nanomaterials.

Однослойные углеродные нанотрубки являются классом материалов с широким диапазоном свойств, зависящих, в первую очередь, от структуры индивидуальных нанотрубок, морфологии их вторичных образований, доли примесей. Привлекательные характеристики идеализированных нанотрубок позволяют рассматривать их в качестве перспективного компонента изделий следующего поколения для различных областей науки и техники: микроэлектроника, энергетика, функциональные материалы и т.д. При этом

для каждого конкретного приложения необходимы нанотрубки с заданным для данного случая набором свойств.

Значительный интерес научного сообщества к углеродным нанотрубкам привел к созданию различных подходов по их синтезу: лазерная абляция, электродуговое испарение, различные модификации метода химического осаждения из газовой фазы. Так, аэрозольный синтез являющийся вариацией химического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора выгодно отличается возможностью непрерывного получения индивидуальных углеродных нанотрубок, что открывает перспективы создания изделий с заранее заданной морфологией вторичных образований нанотрубок, а также получению тонких, прозрачных и гибких пленок.

В настоящей работе проведено исследование влияния реакционной среды, состава катализатора и организации процесса на протекание роста. Особое внимание уделяется контролю структуры и свойств полученных нанотрубок. С помощью комплексного набора физико-химических методов исследования (ПЭМ, РЭМ, АФМ, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая спектроскопия, исследование мобильности частиц, измерение электропроводности тонких пленок) показана возможность получения материала с неравновесным структурным распределением индивидуальных нанотрубок, контролируемой ориентацией, а также узким и заранее заданным распределением по длине.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01787).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛЮЗОВОГО РАЗГРУЗОЧНОГО УСТРОЙСТВА В РЕАКТОРЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПАКТНОГО СЛОЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

USING A GATEWAY DISCHARGER IN A COMPACT LAYER CONTINUOUS REACTOR FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

Alexander Larionov
Ph.D. Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: larionov.werwolf68@yandex.ru

Ларионов Александр Сергеевич
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: larionov.werwolf68@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена возможность использования шлюзового разгрузочного устройства для реактора компактного слоя синтеза углеродных нанотрубок. Было изготовлено и опробовано экспериментальное устройство. Данные, полученные при проведении экспериментов, необходимы для разработки рабочего прототипа.

ABSTRACT

The possibility of using a sluice discharge device for a reactor of a compact layer of synthesis of carbon nanotubes is considered. An experimental device was manufactured and tested. The data obtained during the experiments will help in the development of a working prototype.

Ключевые слова: нанотехнологии; углеродные нанотрубки; способы синтеза углеродных наноматериалов; ректор непрерывного действия; дозирующее устройство.

Keywords: nanotechnology; carbon nanotubes; methods of synthesis of carbon nanomaterial's; the rector of a continuous principle of action; a dosing device.

Реактор компактного слоя (РКС) представляет собой новое поколение оборудования для производства углеродных наноматериалов (УНМ). Изначально РКС конструировался и рассчитывался для УНМ «Таунит», физико-механические характеристики которого представлены в таблице 1.

В соответствие с данными значениями был рассчитан и изготовлен спиральный шнек со следующими параметрами, представленными в таблице 2.

Но в связи с изменившимся рынком УНМ вырос спрос на материал «Таунит М», обладающим совершенно иными физико-механическими характеристиками, представленными в таблице 3.

Таблица 1. Физико - механические характеристики УНМ «Таунит».

Насыпная плотность, кг/м^3	356
Угол естественного откоса, °	45
Содержание влаги, %	0,56%

Таблица 2. Характеристики спирального шнека узла разгрузки РКС.

Диаметр вала, мм	75
Шаг витков, мм	20
Диаметр вала шнека, мм	27
Необходимая производительность, кг/час	0,4

Таблица 3. Физико-механические характеристики материала «Таунит М».

Насыпная плотность, кг/м^3	48
Угол естественного откоса, °	39
Содержание влаги, %	3,56

После проведѐнных первичных испытаний на спиральном шнеке, было установлено, что данная конструкция неработоспособна, т.к. расстояние между витками шнека плотно заполнялось материалом, и процесс выгрузки становился невозможным.

Для решения данной проблемы, была предложена конструкция разгрузочного шнека, который состоит из вала с резьбой Ø 24 мм. При помощи тонких гаек на нем закреплены лепестки из оцинкованного металла, толщиной 0,55 мм, каждый из которых перекрывает примерно ¼ часть площади отверстия разгрузки. Сверху были установлены две металлические пластины, изготовленные из нержавеющей стали 10х18н10т и выполняющие функцию активаторов ссыпания, а так же перемешивание УНМ в реакционной зоне в процессе синтеза. Изображение 3D модели данного устройства представлено на рис.1.

Рис.1. Изображение 3D модели усовершенствованного шнека разгрузки.

Устройство данной конструкции выполняет разгрузку реактора с необходимой точностью, но при определѐнных условиях осуществления процесса. При использовании этого разгрузочного устройства происходит самопроизвольная выгрузка материала из реакционной зоны. Данный факт недопустим, т.к. становится невозможным поддержание постоянного уровня УНМ в реакционной зоне.

Для решения данной проблемы было предложено шлюзовое разгрузочное устройство (ШРУ).

ШРУ представляет собой полое устройство, которое располагается между бункером с сыпучим материалом и емкостью, куда необходимо произвести разгрузку материала. Часть, которая статична (в нашем случае это корпус) называют статором, а подвижную часть (лопатки активаторы) - ротором [2].

Для разработки конструкции ШРУ была создана экспериментальная модель, фотография которой находится на рис. 2.

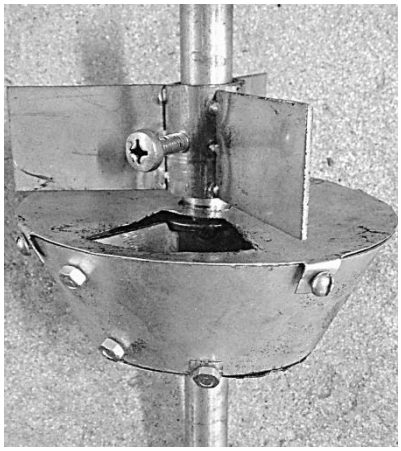


Рис.2. Шлюзовое разгрузочное устройство.

Корпус ШРУ, имеющий форму усечѐнного конуса, полностью изготовлен из оцинкованной стали. В верхнем и нижнем основании проделаны отверстия под центральный вал, а так же секторы под загрузку и выгрузку УНМ, которые располагаются диаметрально противоположно. Вал изготовлен из трубы Ø 16, на котором закреплены два ротора, один из которых находится сверху статора и загружает материал в него, а второй выгружает УНМ из статора.

После его изготовления были экспериментально установлены коэффициенты заполнения ШРУ, значения которых приведены в таблице 4.

Таблица 4. Зависимость коэффициента заполнения ШРУ от частоты вращения двигателя.

Частота вращения двигателя, Гц	Коэффициент заполнения устройства, %
5	0,36
10	0,31
25	0,25
40	0,21

Тенденция к уменьшению коэффициента наполнения из-за более высокой скорости вращения роторов объясняется тем, что статор не успевает заполняться УНМ, и поэтому возникают пустые объѐмы в ШРУ.

Разработанное устройство не позволяет самопроизвольно просыпаться синтезированному материалу из реакционной зоны, и в тоже время осуществляет его разгрузку с заданной производительностью.

Список литературы:

1. Рухов А.В. Процессы и реакционное оборудование производства углеродных наноматериалов. Пенза: Академия естествознания, 2009. 131 с.

2. Скоблов А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И. и др. Процессы и аппараты нефтегазопереработок и нефтехимии. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ООО "Недра Бизнес центр", 2000. 677 с.

ДИАГНОСТИКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

ACOUSTIC SPECTROSCOPY FOR CARBON NANOTUBES DIAGNOSTICS

Aleksandr Loshkarev
Scientific Researcher
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: loshkarev.aa@mipt.ru
Natalia Sapronova
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: sapronova@phystech.edu
Maria Vlasova
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: maria150@mail.ru
Pavel Avdenko
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: vladimirovic93@gmail.com
Yuri Tokunov
PhD in Math and Physics, Assoc. professor
leading researcher
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: tokunov.ium@mipt.ru
Victor Ivanov
Dr. Sci. (Phys.–Math.), Corresponding Member, RAS
Head of SEPMP
Moscow Institute of Physics and Technology
Moscow, Russia
E-mail: ivanov.vv@mipt.ru

Лошкарев Александр Александрович
научный сотрудник
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: loshkarev.aa@mipt.ru
Сапронова Наталья Игоревна
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: sapronova@phystech.edu
Власова Мария Фёдоровна
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: maria150@mail.ru
Авдеенко Павел Владимирович
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: vladimirovic93@gmail.com
Токунов Юрий Матвеевич
к.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: tokunov.ium@mipt.ru
Иванов Виктор Владимирович
д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН
директор ФЭФМ
Московский физико-технический институт
Россия, г. Москва
E-mail: ivanov.vv@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Для определения размеров несферических частиц разработана модификация метода акустической спектроскопии. Обнаружено существенное различие между спектрами затухания ультразвука в дисперсиях при хаотической ориентации частиц и при ориентации частиц перпендикулярно направлению ультразвуковой волны. Предложен алгоритм оценки аспектного отношения частиц на основе различия между спектрами, полученными при двух состояниях ориентации частиц в дисперсиях. Алгоритм опробован на 4-х типах дисперсий углеродных нанотрубок и нановолокон.

ABSTRACT

An express method based on ultrasound attenuation spectroscopy is developed for determining two dimensions of non-spherical particles in colloids. A significant difference between attenuation spectra was found for the two states of colloid: with the isotropic distribution of CNTs and with orientation of CNTs across the ultrasound beam. Spectra-based algorithm for evaluating aspect ratio is proposed and tested on 4 types of colloids of CNTs and nanofibers.

Ключевые слова: УНТ; несферические частицы; аспектное отношение; дисперсии; акустическая спектроскопия.

Keywords: CNT; aspect ratio; colloids; ultrasound spectroscopy.

Акустическая спектроскопия – удобный метод определения геометрических, реологических и электрических параметров частиц и капель в жидких дисперсиях. Применение ультразвука позволяет характеризовать непрозрачные и концентрированные дисперсии с объемной долей дисперсной фазы от 0,1 до 50 % без предварительного разбавления. В основе метода лежат механизмы рассеяния и вязкого поглощения энергии акустической волны в диапазоне 1 ÷ 100 МГц. Диапазон измерения размеров частиц составляет 5 нм ÷ 1 мм.

В данной работе исследовали четыре типа водных дисперсий несферических нанообъектов. Результаты измерений геометрических параметров нанообъектов методом ПЭМ представлены в таблице 1. Во втором столбце указана массовая доля W углеродного материала, L_N и D_N – среднечисленные длина и диаметр частиц, σ – стандартное отклонение (GSD) логнормального распределения, A – аспектное отношение. По измеренным значениям рассчитан среднемассовый диаметр D_M. Величина Φ – относительная интегральная разность спектров затухания, измеренных методом акустической спектроскопии [1].

Таблица 1. Геометрические параметры нанообъектов в дисперсиях.

Образец	Масс. доля W, %	D_N, нм	σ	L_N, нм	A	D_M, нм	Φ
Tuball	0,2	5,4	0,41	2200	465	7,8	0,96
Таунит	0,4	5,8	0,24	1107	180	7,0	0,77
НУМ	0,3	15,9	0,37	429	25	21,2	0,31
Palizh	0,5	9,5	0,32	859	89	12,5	0,44

Для ориентации нанообъектов использован метод ускоряющегося потока. Дисперсия помещалась в замкнутый контур и приводилась в движение с помощью насоса (рис. 1). При прохождении дисперсии через участок сужения контура возникал ненулевой продольный градиент скорости, и частицы ориентировались преимущественно вдоль потока под действием сил вязкого трения [2].

Методом акустической спектроскопии [3] обнаружено существенное различие (рис. 2, а) между спектрами затухания ультразвука в двух состояниях дисперсий: в состоянии покоя с изотропным угловым распределением массива несферических нанообъектов и в стационарном потоке дисперсии с ориентацией цилиндрических нанообъектов преимущественно вдоль потока. Обнаружена монотонная зависимость между аспектным соотношением A несферических нанообъектов в четырех типах дисперсий и относительной разностью Φ между двумя указанными выше спектрами (рис. 2, б).

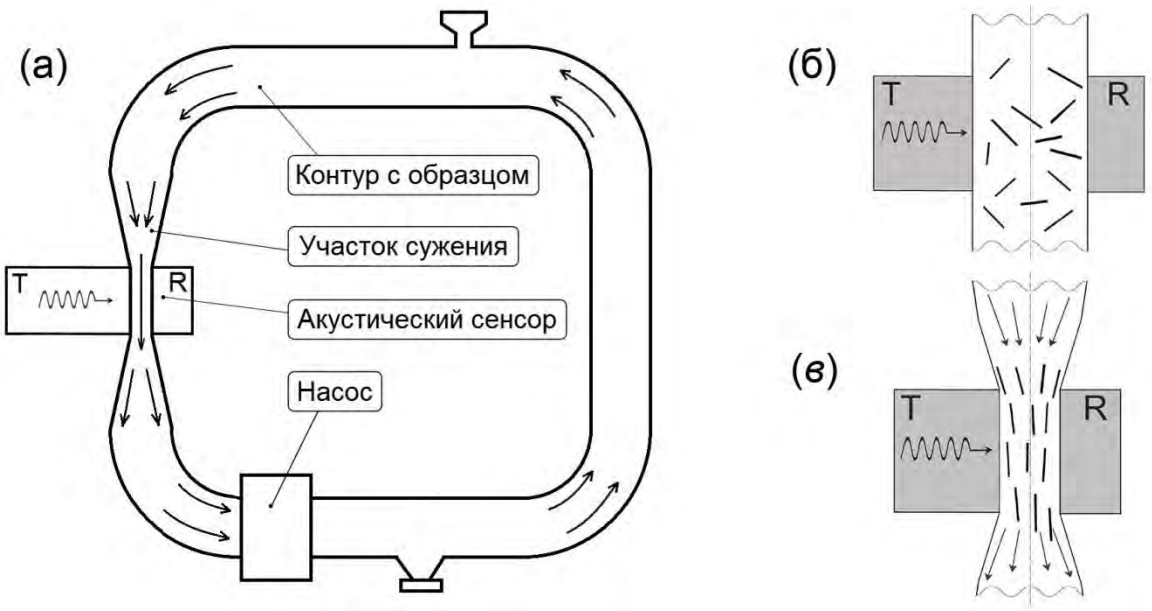


Рис.1. (а) – принципиальная схема экспериментальной установки; *(б)* – несферические наночастицы ориентированы хаотически в покоящемся образце жидкой дисперсии в измерительной камере; *(в)* – наночастицы выстраиваются вдоль направления потока дисперсии в сужающемся сечении контура.

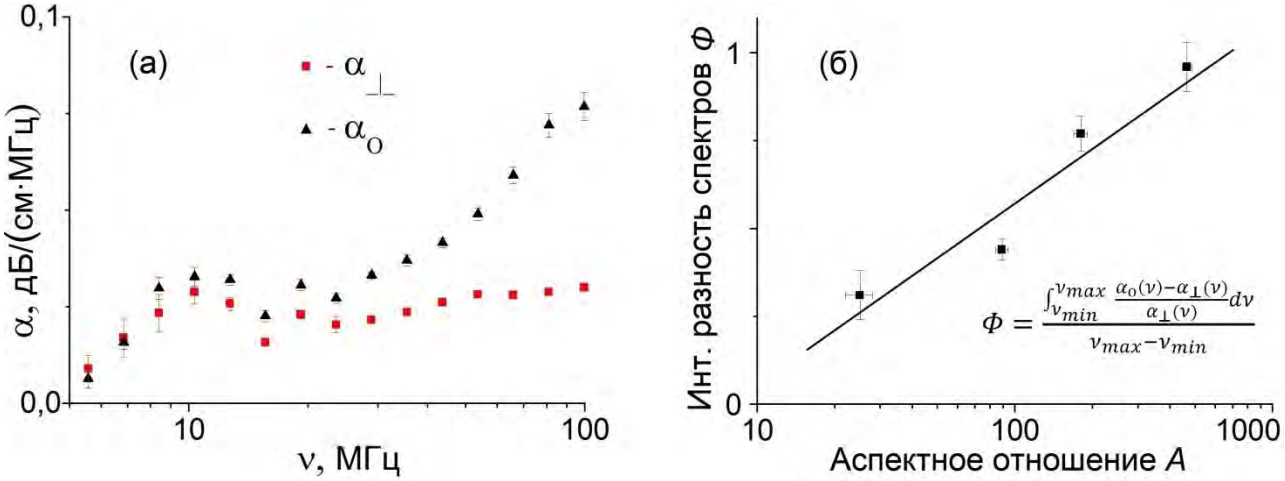


Рис.2. (а) – спектры затухания ультразвука в дисперсии Taunit при хаотической ориентации углеродных нанотрубок α_o (черные треугольники), и при преимущественной ориентации частиц перпендикулярно направлению распространения акустической волны $\alpha_\perp$ (красные квадраты); *(б)* – зависимость относительной разности Φ между спектрами от аспектного соотношения A.

Список литературы:

1. Ivanov V.V., Loshkarev A.A., Vlasova M.F., et al. Acoustic spectroscopy for evaluating dimensions of cylindrical carbon nano-objects in colloidal systems. Colloids and Surfaces A, 2017, Vol. 520, pp. 640-648.

2. Håkansson, K.M.O., Fall A.B., Lundell F. et al. Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments. Nature Communications, 2014, no. 5.

3. Dukhin A.S., Goetz P.J. Characterization of liquids, nano- and microparticulates, and porous bodies using ultrasound. Elsevier, 2010, 453 p.

ТЕХНОЛОГИЯ НЕПРЕРЫВНОГО РОСТА ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛУПРОМЫШЛЕННОМ РЕАКТОРЕ С БАРАБАННЫМ ПРИЕМНИКОМ

LONG CARBON NANOTUBES IN BIG SPOOLS BY CONTINUOUS GROWTH AND PULLING

Vladimir Mordkovich
Ph.D., Dr.Sci., head of department
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Moscow, Russia
E-mail: mordkovich@tisnum.ru
Aida Karaeva
Ph.D., leading researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Moscow, Russia
E-mail: karaevaar@tisnum.ru
Nikita Kazennov
Ph.D., senior researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Moscow, Russia
E-mail: kazennov@tisnum.ru
Ekaterina Zukova
researcher
Technological institute for superhard and novel carbon materials
Moscow, Russia
E-mail: katyazhu@tisnum.ru

Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., заведующий отделом
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, Москва
E-mail: mordkovich@tisnum.ru
Караева Аида Разим кызы
к.т.н., ведущий научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, Москва
E-mail: karaevaar@tisnum.ru
Казеннов Никита Владимирович
к.х.н., старший научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, Москва
E-mail: kazennov@tisnum.ru
Жукова Екатерина Александровна
младший научный сотрудник
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
Россия, Москва
E-mail: katyazhu@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана опытная установка, позволяющая непрерывно производить по новой технологии сверхдлинные углеродные нанотрубки каталитическим разложением углеродсодержащих прекурсоров при температурах 1100–1200°C. Реактор оснащен оригинальным устройством для намотки углеродного продукта на вращающийся барабан. Производительность реактора до 100 г (20 больших катушек) в сутки.

ABSTRACT

A technology is reported for continuous production of longer carbon nanotubes by catalytic decomposition of precursors at 1100–1200°C. The pilot reactor with original spooling deviceis presented. There actoris capable of producing up 100 g of carbon nanotubes (in the form of appr.20 big spools) perday.

Ключевые слова: нанотрубки; непрерывный синтез; опытная установка.

Keywords: nanotubes; continuous growth; pilot plant.

В настоящее время актуален вопрос о непрерывном способе получении углеродных нанотрубок (УНТ) и использовании их для различных целей. Из известных способов получения углеродных нанотрубок– способ дугового разряда, лазерная абляция, химическое осаждение из паровой фазы (метод CVD – chemical vapor deposition) каталитическим разложением углеводородов, плазмохимическое осаждение и др.,наиболее перспективнымсчитается получение УНТ методом CVD.Технология получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения из паровой фазы позволяет не только получать готовый продукт в непрерывном режиме, но и управлять параметрами технологического процесса и характеристиками углеродного нанопродукта.

Разработана опытная установка, позволяющая производить углеродные нанотрубки каталитическим разложением прекурсора при температурах 1100–1200°C и атмосферном давлении в потоке водорода. В установке, состоящей из реакторного блока, форвакуумного насоса, электронной системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси и блока отходящих газов реализована возможность контроля технологическими параметрами процесса (температура, расход, давлениеи др.).

Одним из ключевых элементов любой технологии является реактор для синтеза продукта. Основным рабочим объемом, предназначенным для синтеза углеродных нанотрубок, является проточный реактор бутылочного типа с внешним диаметром 324 мм из жаропрочной стали, внутренняя поверхность которого футерована сплошным гладким кварцевым стеклом. Данный реактор также позволяет проводить эксперименты с использованием дополнительной вставкивнутри реактора в видекварцевой трубы диаметром 70мм. Дополнительная вставка позволяет осуществлять намотку в непрерывном режиме. Нагрев осуществляется при помощигоризонтально установленных стержневых карбидокремниевыхнагревателей.

Реактор оснащен оригинальным устройством для намотки углеродного продукта на вращающийся барабан с компьютерной системой управления. Устройство для намотки имееттакже специальныезахваты для извлечения продукта в случае перекрытия отверстия в горловине бутылочного реактора.

За 60 мин на барабан наматывается более 3,0 г углеродного продукта из нанотрубок, соответственно за сутки –до 100 г продукта. Полученные нанотрубкиимеют характерный диаметр 2–40 нм, содержат как пучки нанотрубок, так и единичные трубки. Катализатор в полученных нанотрубках также присутствует в различных количествах, от 0,5 – 15% до 50% вес. В ходе экспериментов выявлено влияние скорости газового потока на стабильность непрерывного наматывания продукта. Стабильное непрерывное наматывание углеродного продукта на барабан происходит при объемной скорости подачи газа-носителя 1,2 $м^3$/час при скорости вращения барабана 150 об/мин.

Полученный уникальный материал можно использовать в самых разных сферах: от микроэлектроники до сверхпрочного композитного материала на

основе полимеров. Прогнозы об увеличении в ближайшие годы производства нанотрубок и, как следствие, снижение цен на данную продукцию, расширит сферы применения нанотрубок и увеличит потребительский спрос на рынке.

Рис. 1. Опытная установка для непрерывного получения нанотрубок.

Рис. 2. Готовая катушка углеродных нанотрубок.

ОЦЕНКА ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОСЛЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНО-ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ И УЛЬТРАЗВУКА

EVALUATION OF INCREASE IN MECHANICAL CHARACTERISTICS OF EPOXY MATRIX AFTER CARBON NANOFIBERS OF DISPERSION OBTAINED BY WAVE PROCESSES AND ULTRASOUND

Vladimir Vermel
Head of STC SPCr
Central Aerohydrodynamic Institute
Zhukovskij, Russia
E-mail: npk@tsagi.ru
Sergey Titov
Head of sector
Central Aerohydrodynamic Institute
Zhukovskij, Russia
E-mail: s_titov@inbox.ru
Yuri Kornev
PhD of Technology, Senior Researcher
Institute of Applied Mechanics
Moscow, Russia
E-mail: yurikornev@mail.ru
Tatyana Nagovitsina
PhD of Chemistry
Central Aerohydrodynamic Institute
Zhukovskij, Russia
E-mail: nagovitsina.t@yandex.ru

Вермель Владимир Дмитриевич
д.т.н., начальник НТЦ НПК
ФГУП «ЦАГИ»
Россия, г. Жуковский
E-mail: npk@tsagi.ru
Титов Сергей Анатольевич
начальник сектора
ФГУП «ЦАГИ»
Россия, г. Жуковский
E-mail: s_titov@inbox.ru
Корнев Юрий Витальевич
к.т.н., старший научный сотрудник
ИПРИМ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: yurikornev@mail.ru
Наговицына Татьяна Юрьевна
к.х.н., инженер-химик
ФГУП «ЦАГИ»
Россия, г. Жуковский
E-mail: nagovitsina.t@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются клеевые композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированные углеродными нановолокнами, полученные с применением ультразвукового диспергирования и с использованием целенаправленного волнового воздействия. Методом наноиндентирования были определены механические характеристики клеевых композиций.

ABSTRACT

Adhesive compositions based on epoxy matrix and modified with carbon nanofibers are considered herein. They were obtained using ultrasonic mixing and wave processes. Mechanical characteristics of adhesive compositions were determined by method of nanoindentation.

Ключевые слова: клеевая композиция; углеродные нановолокна; ультразвуковое диспергирование; волновые процессы; наноиндентирование.

Key words: adhesive composition; carbon nanofibers; ultrasonic mixing; wave processes; nanoindentation.

В настоящее время углеродные нанодобавки получили широкое распространение, в том числе, в качестве модификаторов для улучшения механических характеристик исходных материалов. Известно применение наномодифицированной клеевой композиции для повышения прочностных

характеристик болтовых соединений в металло-композиционных конструкциях [1]. При создании высокоэффективных наномодифицированных клеевых композиций на основе эпоксидных полимеров с существенным повышением механических характеристик (собственной прочности, вязкости и твердости) важное значение имеет равномерное распределение наномодифицирующего материала в полимерной матрице. В настоящее время разработано несколько методов диспергирования углеродных нанотрубок в полимере: перемешивание раствора, метод плавления и insitu полимеризация. Перемешивание раствора является самым простым и широко используемым методом для получения полимерных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками. На сегодняшний момент эффективность большинства указанных методов достигла своего предела, а диспергирование нанонаполнителей в высоковязких полимерах в некоторых случаях практически неосуществимо. Повышение возможностей модификации дает ультразвуковая технология диспергирования нанонаполнителей. При этом воздействие ультразвуковой обработки компаунда с нанонаполнителем оказывает деструктивное воздействие на наполнитель и приводит к существенному нагреву компаунда, что может негативно отразиться на его механических характеристиках.

Другим способом диспергирования нанонаполнителя в эпоксидном связующем может быть применение целенаправленного волнового воздействия, разработанного на основе методов нелинейной волновой механики [2, 3]. Исследования, проведенные в лаборатории «НЦ НВМТ РАН» ИМАШ РАН, показали, что возможности волновых технологий, развиваемых под руководством академика Р.Ф. Ганиева, позволяют обеспечить высокую степень диспергирования различных нанонаполнителей в высоковязких средах, в том числе при получении наномодифицированных полимерных композиционных материалов.

В работе исследовано влияние способов диспергирования наноматериала «Таунит-М» в базовую клеевую композицию на повышение прочностных характеристик применительно к соединениям авиационных конструкций. В числе характеристик: твердость, модуль упругости и предел прочности при сдвиге. Для их определения использовался комплекс наноиндентированияNanoTest 600 (MicroMaterialsLtd., Великобритания). Он позволяет определять механические свойства широкого спектра покрытий и материалов в микро- и наномасштабе. Для ультразвукового диспергирования экспериментально определена массовая концентрация нанонаполнителя, обеспечивающая максимальные сдвиговые напряжения при испытании клеевых соединений, которая равна 2%. При этом, технически не представлялось возможным снизить концентрацию нанонаполнителя ниже 0.1%. Применение целенаправленного волнового процесса позволило осуществить диспергирование нанонаполнителя с концентрацией 0.01%. При этом, воздействие волновых процессов приводило к разрушению агломерированных структур нанонаполнителя и равномерному распределению его частиц в вязкой клеевой матрице, существенно

увеличивая площадь контакта наномодификатора с вязкой клеевой матрицей. Размер агломератов при ультразвуковом диспергировании доходил до 100 мкм, при волновых процессах – не превышал 2 мкм. Наряду с этим, при ультразвуковом диспергировании происходят разломы частиц нанонаполнителя, а при воздействии волнового воздействия сохраняется их целостность. В соответствии с полученными ранее результатами [1], наиболее эффективной по повышению механической прочности при сдвиге добавкой в клеевую эпоксидную матрицу являются открытые углеродные нанотрубки. Для них частицы наполнителя удерживаются фрагментами эпоксидных цепей как водородными, так и Ван-дер-Ваальсовыми дисперсионными силами. Полученные по результатам измерений характеристики наномодифицированной клеевой композиции после еѐ отверждения показали, что при ультразвуковом диспергировании нанонаполнителя твердость увеличилась на 31%, а приведенный модуль упругости возрос на 28% по сравнению с базовой клеевой композицией. Волновой процесс диспергирования нанонаполнителей в связующем повысил твердость и приведѐнный модуль упругости в меньшей степени, на 13% и 12% соответственно.

Таким образом, полученное деструктивное воздействие на наполнитель – излом волокон наполнителя непосредственно в полимерной матрице вследствие ультразвукового диспергирования, приводит к наиболее эффективному взаимодействию углеродных нановолокон и полимерного связующего для его структурирования и, как следствие, повышению механических характеристик.

Представляется целесообразным разработать технологию диспергирования с сочетанием ультразвукового и волнового воздействия, а также продолжить исследования по выбору вида нанонаполнителя (углеродные нановолокна, нанографен) с определением его наиболее рациональной концентрации.

Список литературы:

1. Вермель В.Д., Титов С.А., Корнев Ю.В. и др. Наномодифицированная клеевая композиция для повышения прочности узлов соединений авиационных конструкций на основе полимерных композиционных материалов // Сборник статей «Результаты фундаментальных исследований в прикладных задачах авиастроения». – М.: Наука, 2016. - С. 488-497.

2. Ганиев Р.Ф., Ганиев С.Р., Касилов В.П. и др. Волновые технологии в инновационном машиностроении. М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2014. 87 с.

3. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А. и др. Исследование влияния способов диспергирования одностенных углеродных нанотрубок на свойства нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы // Проблемы машиностроения и надежности машин. -2015.- №3. - С.96-101.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕДИЦИНЕ

APPLICATION OF CARBON NANOTUBES IN MEDICINE

Marina Neverova
master
E-mail: gaaral@mail.ru
Elena Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Неверова Марина Александровна
магистрант
E-mail: gaaral@mail.ru
Буракова Елена Анатольевна
к.т.н., доцент
E-mail: elenburakova@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования в сфере влияния углеродных нанотрубок на современную медицину.

ABSTRACT

Conducted research in the sphere of influence of carbon nanotubes on modern medicine.

Ключевые слова: нанотрубки; углеродные нанотрубки; медицина.
Keywords: nanotubes; carbonnanotubes; medicine.

В настоящее время широкий интерес вызывают углеродные нанотрубки и их свойства. Рассматривая применение углеродных нанотрубок в области медицины, можно сказать, что данные объекты особо интересны своей способностью легко поглощаться клетками. По этой причине они могут выступать в качестве переносчиков различных молекул, которые нужны для лечения и диагностики различных заболеваний. Кроме того, следует сказать об их уникальных электрических, спектральных и термических свойствах, которые формируют новые возможности для своевременного обнаружения и лечения. Однако не стоит забывать о токсичности и возможных вызываемых ими патологий. Соотношение риска и полезных качеств данного материала, по оценкам, во всех упомянутых выше применениях и ответит на вопрос о дальнейшем использовании углеродных нанотрубок.

В связи с тем, что синтезированные нанотрубки нерастворимы в подавляющем большинстве органических и водных растворителей, поверхность нанотрубок должна быть предварительно модифицирована для требуемого биологического использования. Так, было определено, что химически модифицированные нанотрубки являются уникальными и специфичными переносчиками нуклеиновых кислот. Однако возможная токсичность данного материала очень активно обсуждается, и, поэтому, требуется тщательное исследование влияния введения нанотрубок на биокомпоненты на клеточном уровне.

Следующей проблемой выступает отсутствие стандартной методики определения чистоты нанотрубок. Для перехода к широкомасштабным и

углубленным клиническим испытаниям должны быть решены эти и другие технические проблемы и разработаны стандартные процедуры производства, очистки и модификации нанотрубок.

Нанотрубки могут быть представлены в виде одно- и многостенных, которые производятся в достаточном количестве для различных коммерческих целей. Диаметр таких объектов регулируется в нанометровом диапазоне, а длина может достигать нескольких микрометров. В биологии первой проблемой была их нерастворимость в большинстве растворителей, а особенно, в биологически совместимых буферах. Двумя основными методиками по совместимости нанотрубок с биологической средой являются:

1. Нековалентное присоединение к нанотрубкам липидов или полимеров.
2. Ковалентное модифицирование поверхности нанотрубок при помощи «пришивания» различных групп к самому углеродному скелету.

На рис. 1 показано, какие типы нанотрубок были исследованы в биологическом использовании с применением моделей invivo.

Три выше указанные на рисунке группы обладают различной структурой и поверхностью, что сильно влияет на их биоактивность. Исходные нанотрубки (рис. 1,a) уже являются прототипами, однако они сложны для использования, так как они плохо растворимы в водных растворах и имеют сильную склонность к агрегации. Растворимость исходных нанотрубок была изрядно увеличена при нанесении на поверхность нанотрубки амфифильных макромолекул, например, коньюгата липид-ПЭГ (рис. 1,b), сополимеров, ПАВ (рис.1,c) и односпиральной ДНК (рис.1,d). Ковалентно модифицированные нанотрубки, которые используются в биомедицинских целях, получены из исходного материала с поверхностью, модифицированной либо по реакции циклоприсоединения для пришивания аммонийных групп (рис. 1,e), либо при помощи обработки сильной кислотой для формирования карбоксильных групп (рис. 1,f). Оба представленных способа химической обработки существенно повышают растворимость в воде, а также предоставляют базу для проведения дальнейшей модификации.

В настоящее время доклинические испытания с углеродными нанотрубками были сосредоточены на онкологии, так как они обладают рядом преимуществ. Во-первых, ковалентно модифицированные нанотрубки могут избегать предосматической области благодаря быстрому попаданию в цитоплазму различных типов клеток. Во-вторых, физические свойства данного материала позволяют провести результативную стимуляцию и высокоточное детектирование. Из всего этого следует, что углеродные нанотрубки можно применять для предотвращения роста опухоли в пределах использования химиотерапии и лучевой терапии.

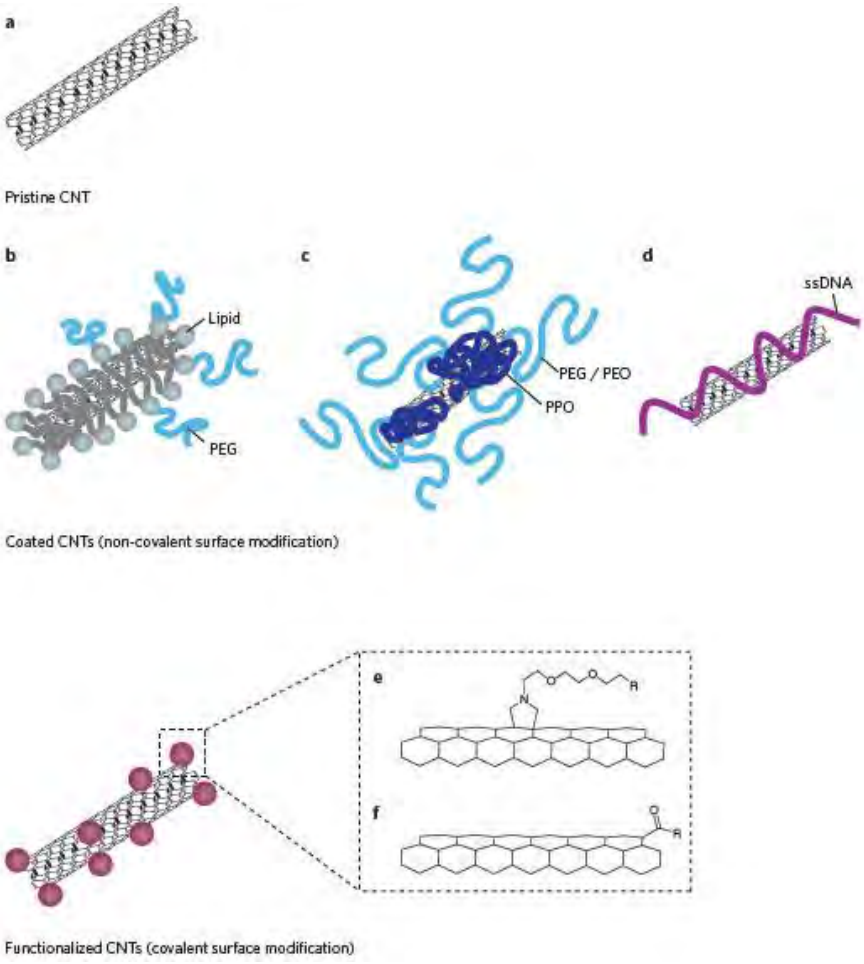


Рис.1. Типы нанотрубок в биологических применениях.

Список литературы:

1. Митрофанова И.В., Мильто В.И., Суходоло И.В. и др. Возможности биомедицинского применения углеродных нанотрубок // Бюллетень сибирской медицины. - 2014. – Т. 13. - № 1. - 135-144 с.

2. Ащепкова, А.С. Перспективы применения углеродных нанотрубок в медицине // Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентовю - Томск, 2015. С. 4.

3. Буракова Е.А. Процесс получения дисперсии катализатора синтеза углеродных нанотрубок // Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. – Тамбов. Изд-во «ИННОВАЦИОННЫЙ ЦЕНТР РАЗВИТИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ», 2015. С. 147-150.

4. Буракова Е.А. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхности структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов // Сорбционные и хроматографические процессы». – 2013. – С. 344-352 с.

5. Колесник В.А. Достижения нанотехнологий в фармакологии // Международный студенческий научный вестник». - 2014. С. 18.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON THE ENERGETIC MATERIALS BURNING RATE

Vladimir Sizov
Lecture assistant
D. Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia
E-mail: sizovlad@muctr.ru
Anatoly Denisyuk
DSc Tech , professor , Head of the department
D. Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia
E-mail: denisap@muctr.ru
Nguyen D.T.
Post-graduate
D. Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia
E-mail: forget_mta@mail.ru
Anna Shvedova
student
D. Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia
E-mail: ashvedova1993@yandex.ru

Сизов Владимир Александрович
ассистент
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
E-mail: sizovlad@muctr.ru
Денисюк Анатолий Петрович
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ХТВМС
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
E-mail: denisap@muctr.ru
Нгуен Зюи Туан
аспирант
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
E-mail: forget_mta@mail.ru
Шведова Анна Владимировна
студентка
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
E-mail: ashvedova1993@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние углеродных нанотрубок (УНТ) в индивидуальном виде и в составе комбинированного катализатора на скорость горения энергонасыщенных материалов (таких как баллиститный порох и пожаротушащее топливо). Показана высокая эффективность УНТ в составе комбинированного катализатора в сравнении с сажей.

ABSTRACT

The influence of carbon nanotubes (CNT) as individual and in combination with catalyst has been investigated on burning rate of the energetic materials (double-based propellant and fire-supressing composition). High efficiency of CNT in combination with catalyst in comparison with carbon black is shown.

Ключевые слова: энергонасыщенные материалы; углеродные нанотрубки; графен; скорость горения.

Keywords: energetic materials; carbon nanotubes; graphene; burning rate.

Скорость горения энергонасыщенных материалов (ЭМ) является одной из важнейших характеристик, определяющих конструктивные особенности зарядов. В частности, для создания ракетных двигателей на твердом топливе различного назначения и калибра требуются ракетные твердые топлива, имеющие различную скорость горения, отличающуюся иногда в десятки и более раз, и слабо зависящие от давления и начальной температуры в широком интервале давления.

Относительно простой способ существенного улучшения баллистических характеристик ЭМ заключается в применении катализаторов

горения. Наибольшей эффективностью действия обладают комбинированные катализаторы, состоящие из различных соединений переходных металлов (меди, свинца и др.), в сочетании с углеродом (сажей), который способствует образованию на поверхности горения углеродистого каркаса (без которого не происходит катализа [1]), а, с другой стороны, является горючим компонентом, окисление которого оксидом азота катализирует эти добавки. Указанный подход к катализу горения (есть каркас – есть катализ) позволил объяснить причины уменьшения зависимости, в том числе эффекты независимости и даже снижения, скорости горения от давления.

В работе [2] показано, что для низкокалорийных порохов эффективными катализаторами горения являются соединения никеля, при этом сажа значительно (в 3 – 5 раз) увеличивает их влияние.

Можно было полагать, что роль сажи могут выполнить новые материалы - углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, которые обладают развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [3].

В данной работе изучено влияние различных углеродных материалов в индивидуальном виде и в сочетании с катализатором на скорость горения низкокалорийного баллиститного пороха. Использовались УНТ «Таунит-М» (Т-М) и «Таунит-МД» (Т-МД), графен, сажа (УМ-76) и астралены. Катализатор – органическая соль никеля (ОСН).

По результатам экспериментов в приборе постоянного давления определялся закон горения – $U = Bp^{\nu}$. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z = U_k / U_0$, где U_k и U_o – скорость горения образца пороха с катализатором и без него, соответственно.

Наибольшее влияние на скорость горения оказывают 1,5 % Т-МД и графен, которые увеличивают скорость горения в 2 раза, наименьшее влияние оказывают сажа УМ-76 и астралены, увеличивая скорость горения в 1,3 раза.

Таблица 1. Параметры горения низкокалорийного пороха с различными углеродными материалами.

Катализатор	B, [мм/(с·МПа)]	ν	U_2, мм/с	Z_2
1,5 % Астрален	1,06	0,92	2,0	1,3
1,5 % УМ-76	1,19	0,76	2,0	1,3
1,5 % Т-М	1,93	0,57	2,9	1,9
1,5 % Т-МД	1,99	0,60	3,0	2,0
1,5 % Графен	1,98	0,61	3,0	2,0

Влияние различных углеродных материалов на эффективность действия 3 % органической соли никеля показано в таблице 2.

Катализатор без углеродных материалов оказывает слабое влияние на горение. Эффективность действия катализатора значительно увеличивается при вводе углеродных добавок. Наибольшей эффективностью обладают УНТ Т-М, которые увеличивают скорость горения в 13,5 раз при давлении

0,5 МПа и в 2,9 раз при давлении 10 МПа. Величина Z падает с ростом давления, из-за чего снижается зависимость скорости горения от давления, т.е. уменьшается значение ν.

Таблица 2. Параметры горения низкокалорийного пороха с катализатором и углеродными материалами.

Катализатор	B	ν (1-12 МПа)	$U_{0,5}$, мм/с	$Z_{0,5}$	U_2, мм/с	Z_2	U_{10}, мм/с	Z_{10}
3% ОСН	1,53	0,64	1,0	2,5	2,4	1,6	6,7	1,0
3 % ОСН + 1,5 % УМ-76	2,12 4,92	1,22 (0,5-3) 0,55 (3-12)	0,9	2,3	5,0	3,3	17,5	2,6
3 % ОСН + 1,5 % графен	2,78 5,33	1,06 (0,5-3) 0,42 (3-12)	1,3	3,3	5,8	3,9	14,0	2,1
3 % ОСН + 1,5 % Т-МД	6,47	0,52	4,5	11,3	9,3	6,2	21,4	3,2
3 % ОСН + 1,5 % Т-М	7,27	0,42	5,4	13,5	9,7	6,5	19,1	2,9

Действие Т-М было также изучено при горении пожаротушащих топлив, содержащих до 80 % окислителя (KNO_3). Особенностью этих составов является образование аэрозоля, содержащего ионы калия, частицы которого обрывают цепные реакции, протекающие в пламени, прекращая горение. Горение топлива в газогенераторе происходит при атмосферном давлении, поэтому необходимо обеспечить устойчивость и полноту горения.

Таблица 3. Влияние углеродных материалов на скорость горения и ОТС пожаротушащего топлива.

Добавка	$U_{0,1}$, мм/с	ОТС, г/м^3
Без добавок	4,3	13,0
0,1 % сажи	5,4	10,9
0,5 % сажи	6,9	10,0
0,1 % Т-М	6,1	9,3
0,5 % Т-М	7,9	9,0

Топлива с углеродными материалами обладают высокой пожаротушащей эффективностью (чем меньше значение ОТС, тем лучше) и скоростью горения, большей эффективностью обладает Т-М (табл. 3).

Таким образом, углеродные нанотрубки являются эффективным катализатором и оказывают более сильное влияние в катализе горения энергонасыщенных материалов, чем сажа.

Список литературы:

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. - 2004. - Т. 40. - № 3. - С. 69-76.

2. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. - Т. 29. - № 8. - С. 16-20.

3. Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. Physical Review Letters, 2000, Vol. 84, no. 20, pp. 4613-4616.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ УНТ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

A STUDY ON CNT MILLING IN A PLANETARY MILL

Alexey Tkachev
DScTech, Professor
Aleksandr Blokhin
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: cha-cha@rambler.ru
Artem Suhorukov
Postgraduate Student
E-mail: dr-reningan@ya.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Блохин Александр Николаевич
к.т.н., доцент
E-mail: cha-cha@rambler.ru
Сухоруков Артём Константинович
аспирант
E-mail: dr-reningan@ya.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрено диспергирование углеродных нанотрубок (УНТ) в планетарной мельнице при разных режимах и его влияние на морфологию углеродных нанотрубок серии «Таунит» с целью их применения в полимерных материалах.

ABSTRACT

The paper deals with the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in a planetary mill under different modes and its effect on the morphology of ―Taunit-series" CNTs for their use in polymer materials.

Ключевые слова: диспергирование; углеродныенанотрубки.
Keywords: carbon nanotubes.

Применение УНТ в полимерных материалах возможно только после их предварительной подготовки, и одной из этих стадий подготовки является диспергирование, т.к. УНТ представляют собой агломераты, находящиеся в микрометровом диапазоне.

Углеродные нанотрубки серии «Таунит» представляют собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы диаметром 20 – 70 нм с внутренним каналом 5–10 нм и длиной больше 2 мкм[1].

В качестве измельчающего инструмента была выбрана планетарная шаровая мельница ―Нульверизетте 5" (рис.1) [2].

Перемалываемые УНТ измельчаются преимущественно вследствие высокоэнергетического удара мелющих шаров и отчасти трением между шарами, стенкой размольного стакана и УНТ.

Рис.1. Планетарная шаровая мельница ―Нульверизетте 5".

Измельчение проводилось при нескольких режимах, из которых выбрались наиболее эффективные для снижения дисперсности. Определение размеров частиц после диспергирования производилось на лазерном анализаторе частиц MicroSizer 201.

Дисперсность материала после обработки при 250 об/мин составляет 4,83–5,36 мкм.

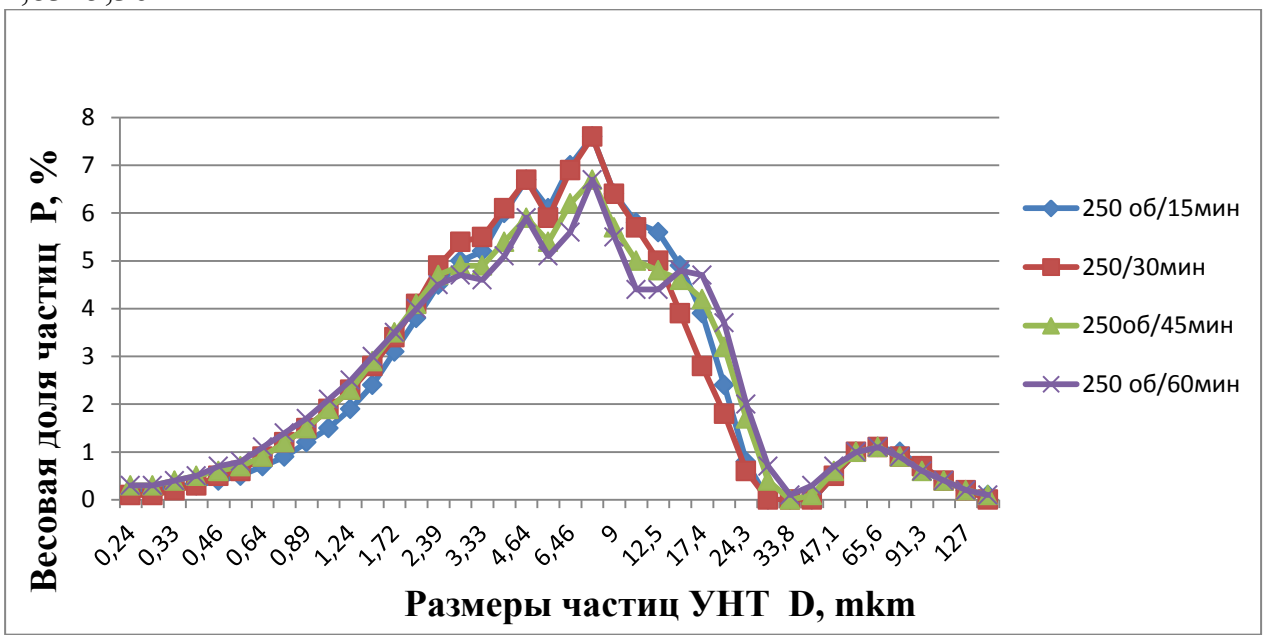


Рис.2. Весовое распределение частиц наноматериала по размерам после обработки на планетарной мельнице.

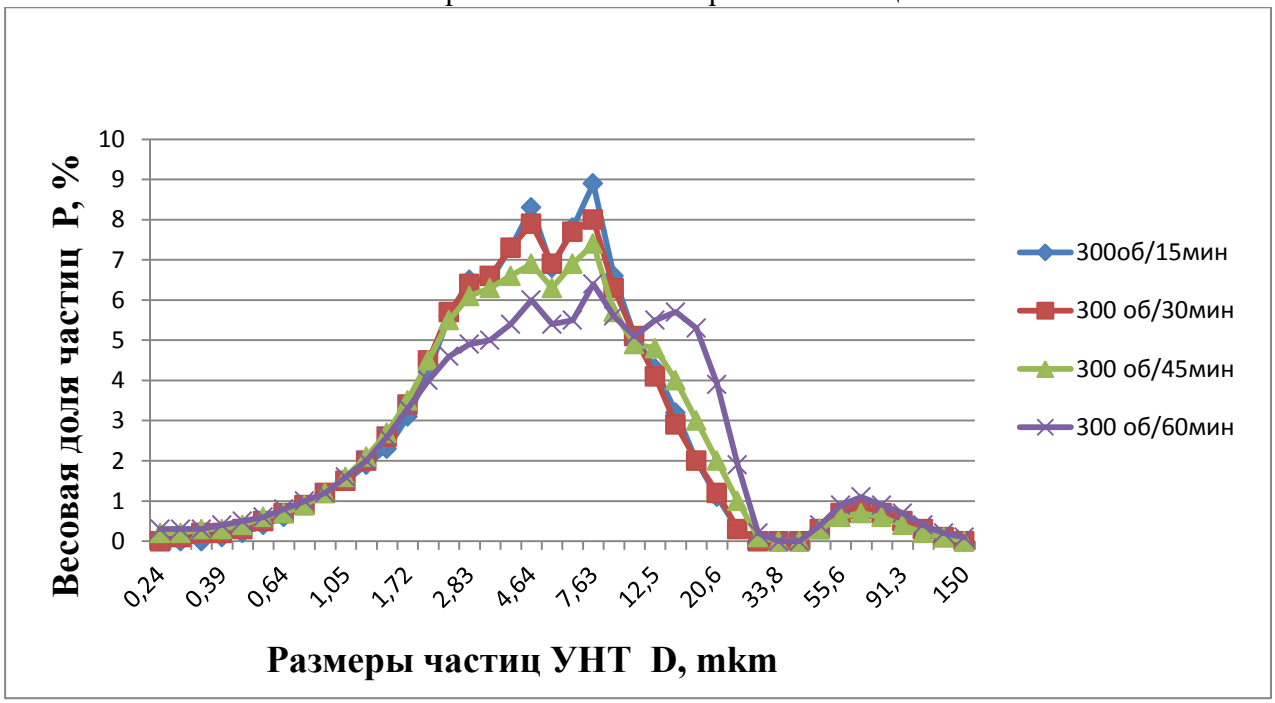


Рис.3. Весовое распределение частиц наноматериала по размерам после обработки на «пульверизетте 5».

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что наилучшее измельчение дает режим в 300об/мин в течение 30 мин, и наибольший процент весовой доли частиц находится в диапазоне 4,45 мкм.

После обработки материал подвергся изучению в высокоразрешающем двухлучевом электронно-микроскопическом комплексе Neon 40, функционирующем на базе Учебно-инновационного центра "Нанотехнологии и наноматериалы" при ТГУ им. Г.Р. Державина

МУНТ до обработки
на планетарной мельнице:

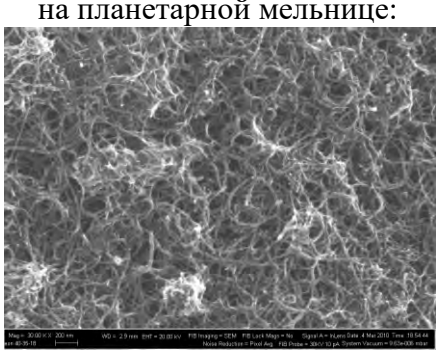


Рис.4. МУНТ с увеличением 30.000 крат.

МУНТ после обработки
на планетарной мельнице:

Рис.5. МУНТ с увеличением 300 крат.

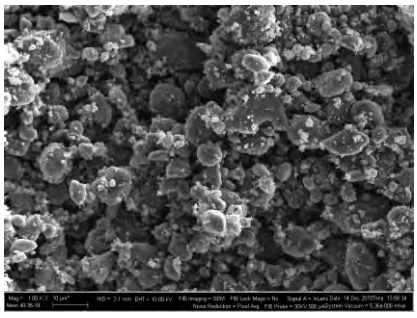


Рис.6. МУНТ с увеличением 1.000 крат.

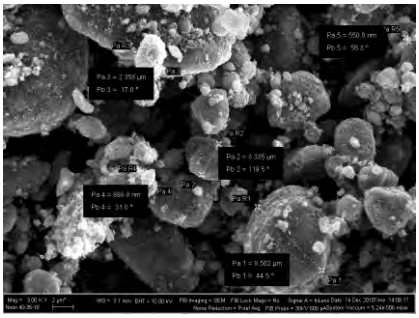


Рис.7. МУНТ с увеличением 3.000 крат.

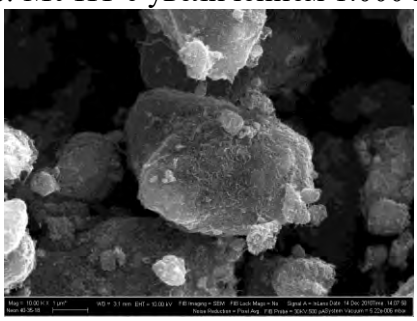


Рис.8. МУНТ с увеличением 30.000 крат.

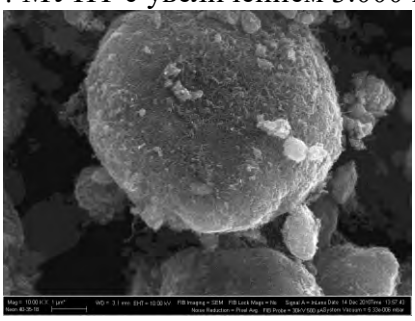


Рис.9. МУНТ с увеличением 10.000 крат.

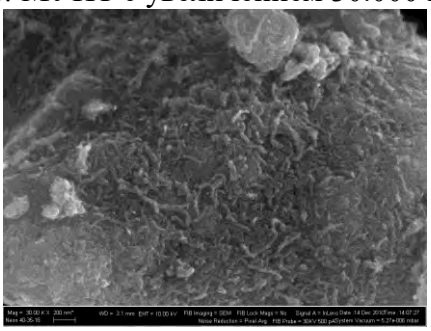


Рис.10. МУНТ с увеличением 30.000 крат.

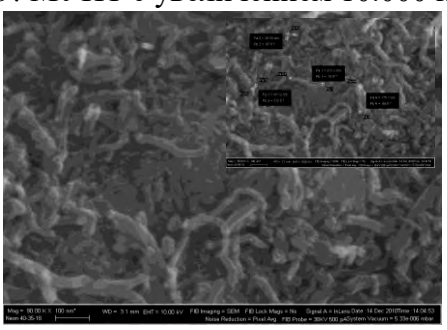


Рис.11. МУНТ с увеличением 90.000 крат.

Обработка на планетарной мельнице даѐт видимое уменьшение дисперсности системы, выраженное в эквивалентном размере, из-за

уменьшения размера трубок вследствие сокращения их длины и дальнейшего агломерирования и объединения их в глобулы. Уменьшение длины трубок может положительно сказаться на структуре эпоксидной матрицы ввиду увеличения центров кристаллизации для образования областей с более плотной упаковкой молекул. Однако, это также приведѐт к уменьшению поверхности единичной нанотрубки, что уменьшит показатель сцепления с матрицей отдельно взятой трубки и будет препятствовать работе трубки как сшивающего компонента, способного к диссипации энергии разрастающейся трещины. Также потребуются дополнительные затраты энергии для дезинтеграции глобул на отдельные нанотрубки.

Список литературы:

1. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П. и др. Углеродные наноматериалы серии «Таунит»: производство и применение // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. –Т. 56. -№4. – С. 55-59.

2. Ткачев А.Г., Шубин И.Н., Попов А.И. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для наноиндустрии и технология его изготовления. Тамбов: Издательство ТГТУ. -2010. 132 с.

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

PLASMAS NANOTECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION, MODIFICATION OF CARBON NANOMATERIALS. APPLICATION

Alexander Filippov
"PLASMAS" Ltd.
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: plasmas@list.ru

Филиппов Александр Константинович
генеральный директор ООО «ПЛАЗМАС»
Россия, Санкт-Петербург
195427, ул. Академика Константинова, д.1
E-mail: plasmas@list.ru

АННОТАЦИЯ

Разработанные плазмохимические технологии являются хорошим инструментом получения углеродных наноматериалов, нанотрубок с заданными свойствами для использования в аккумуляторах и преобразователях электроэнергии, в лазерной оптике, для конструкционных материалов и других применений.

ABSTRACT

Plasma-chemical modification is a good tool for production and for the targeted functionalization properties of organic and inorganic materials, nanomaterials, carbon nanotubes for use in batteries and power converters, in laser optics, for structural materials and other applications.

Ключевые слова: плазма; плазмохимия; модификация; углеродные нанотрубки; нановолокна; аккумуляторы электроэнергии.

Keywords: plasma; plasma chemistry; modification; nanomaterials; carbon nanotubes; accumulators.

Высокочастотный тлеющий плазменный разряд создается в технологической камере при пониженном давлении. Холодная плазма (среднемассовая газовая температура составляет 30 °C – 50 °C) характеризуется различными состояниями двух систем частиц – легких (электроны) и тяжелых (молекулы, атомы, ионы, возбужденные радикалы). Неравновесная неизотермическая холодная плазма предоставляет широкие возможности для разложения, превращения, «сшивки» органических, металлоорганических, химических соединений, растворов, газов на различные заряженные и нейтральные атомные и молекулярные фрагменты. Энергетический выход продуктов плазмохимического процесса зависит от характера коллективного взаимодействия электронов и тяжелых частиц, от распределения энергии разряда между различными типами упругих и неупругих взаимодействий [1].

Например, в окислительной активной (кислород – содержащей) среде в результате неупругих соударений электронов и молекул кислорода образуются электронно – возбужденные состояния кислорода, образуется атомарный кислород. Они характеризуются высокой химической активностью.

В плазменном разряде в среде органических газов, соединений, образуются активные радикалы, основные рекомбинационные процессы проходят на поверхности. В результате ионизационных, рекомбинационных и кинетических процессов на поверхности выделяется энергия, появляются центры роста на поверхности материала. Происходит формирование новых соединений, полимерных пленок из газовой фазы.

В результате активной целенаправленной, заранее заданной плазмохимической модификации в различной газовой среде изменяется структура поверхности, химические и функциональные свойства материалов Органический, неорганический материал очищается от примесей. Происходит активация (или пассивация) материала (например – гидрофилизация, или – гидрофобизация). Изменяется площадь поверхности материала. Изменяется поверхностная и объемная пористость материала. Изменяются размеры пор. Изменяется соотношения в распределении пор по размерам – микро/мезо/нано пор [5]. На поверхности появляются молекулы и атомы с активными химическим группами. К материалу можно «пришивать» различные активные функциональные группы, которые содержат гидроксильные (OH^-), азот (N), амины (NH), фосфор (P), кремний (Si) , фтор (F), хлор (Cl), органические углеводородные (CnHm) [3] и другие функциональные группы [4,5].

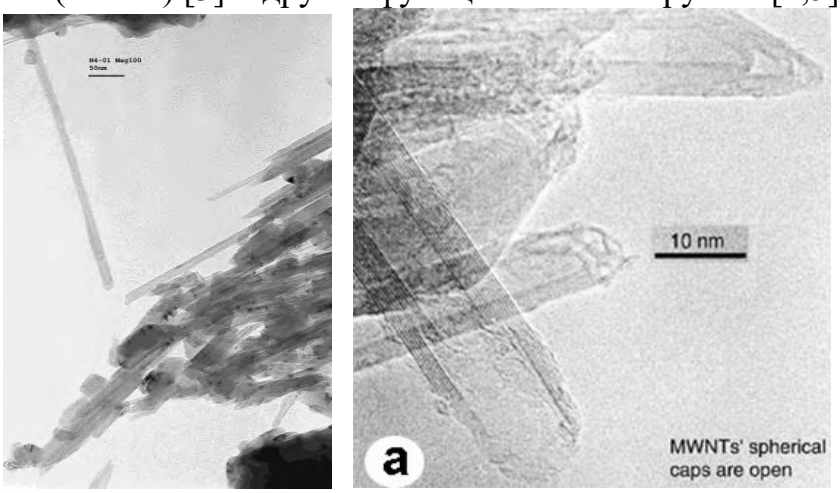


Рис.1. Влияние плазмохимической модификации
на структуру углеродных многостенных нанотрубок (TEM, HREM).

На левом фото – исходные УМСНТ фирмы «ПЛАЗМАС». Шкала 50 нм.

На фото справа – УМСНТ после обработки в ВЧ плазменном разряде (частота 40МГц, мощность 4 кВт) в смеси газов. Шкала 10 нм.

Конусные концы закрыты. Открыты полусферические концы УМСНТ. Модифицированы слои стенок УМСНТ.

Разработанные плазмохимическое технологии используются для получения углеродных наноматериалов, нанотрубок с новыми заданными свойствами. Углеродные наноматериалы с заданными функциональными свойствами могут использоваться для изготовления аккумуляторов и преобразователей электроэнергии, топливных элементов, конструкционных материалов, лазерных оптических устройств, защитных, радиопоглощающих покрытий с высокими техническими параметрами, превосходящими параметры ведущих фирм [2, 6-

13], а также в производстве других новых высокотехнологичных конкурентоспособных изделий и товаров.

Список литературы:

1. Filippov A.K., Fedorov M.A. Plasma treatment of heat-resisting materials, organic and inorganic materials and products / Proc/ of the 4-th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials EPM 2003. – Lyon, 2003.

2. Fillippov A.K., Pak V.N. Plasmas treatment as a tool of carbon nanotubes adsorption capacity increase. // 8th Biennial International Workshop –Fullerenes and Atomic Clusters", IWFAC'2007. – Saint Petersburg, 2007.

3. US Patent 5,328,576. Gas plasma treatment for water and oil proofing of fabrics and paper / Paskalov G.Z., Krapivina S.A., Filippov A.K. – Publ. 12/07/1994.

4. US Patent 5,344.462. Gas plasma treatment for modification of surface wetting properties / Paskalov G.Z.; Krapivina S.A.; Filippov A.K. – Publ. 06/09/1994.

4. Denes F.S., Manolache S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. Progress in Polymer Science, 2004, Vol. 29, no. 8, 815–885.

5. US Patent 5.281.315. Gas plasma treatment of plant seeds / Krapivina S.A., Filippov A.K., Paskalov G.Z. – Publ. 25/01/1994.

6. Ryzhkov V.A., Filippov A.K., Fedorov M.A. Integration of naturally short Multi Wall Carbon Nanotubes into the anode materials of Li-ion-batteries // Proc. of the 6-th International Conference on the Science and Application of Nanotubes. – Gothenburg, 2005.

8. Патент РФ № 2282919. Углеродсодержащий материал для литий-ионного аккумулятора и литий-ионный аккумулятор / Филиппов А.К., Федоров М.А., Филиппов Р.А. – опубл. 30.09.2005.

9. Filippov A.K., Petropavlovski M.E., Feodorov M.A. Application nanomaterials and nanotechnology plasmas for Lithium - Ionic Batteries with improved performance. // Proc. of the 8-th Biennial International Workshop –Fullerenes and Atomic Clusters", IWFAC'2007. – Saint Petersburg, 2007.

10. Патент РФ № 2306586. Способ изготовления нелинейного ограничителя лазерного излучения и нелинейный ограничитель лазерного излучения / Филиппов А.К., Каманина Н.В., Федоров М.А. и др. – опубл. 27.04.2006.

11. Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. и др. Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок // Письма в Журнал технической физики. – 2010. - Т. 36. – № 23. – С. 98–105.

12. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е. и др. Использование углеродных нанотрубок в активных слоях электрохимических установок // Труды VII-ой Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – Санкт-Петербург, 2010. - С. 393-394.

13. Патент РФ № 2456717. Способ формирования каталитического слоя твердополимерного топливного элемента / Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А.А. и др. - опубл. 20.07.2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

RESEARCH OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

Yulian Khan
Master student
khantermail@gmail.com
Nikolay Chapaksov
Master student
tchapaxov.nikolaj@yandex.ru
Tatyana Dyachkova
DScChem, Associate Professor
mashtapetr@mail.ru
Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate
evgeny.galunin@gmail.com
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Хан Юлиан Александрович
Магистрант
khantermail@gmail.com
Чапаксов Николай Андреевич
Магистрант
tchapaxov.nikolaj@yandex.ru
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., доцент
mashtatpetr@mail.ru
Галунин Евгений Валерьевич
Ph.D., с.н.с.
evgeny.galunin@gmail.com
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены процессы жидкофазного окисления углеродных нанотрубок азотной кислотой, особенности воздействия данного вида химической обработки на структуру графеновых слоев УНТ и степень их функционализации COOH-группами в зависимости от режимных параметров процесса (продолжительность, концентрация азотной кислоты, соотношение массы УНТ к объему раствора HNO_3). Результаты работы позволили определить условия получения карбоксилированных УНТ с заданной степенью функционализации при минимальных деструктивных изменениях графеновых слоев.

ABSTRACT

The processes of liquid-phase oxidation of carbon nanotubes by nitric acid, the peculiarities of the effect of this type of chemical treatment on the structure of graphene layers of CNTs and the degree of their functionalization with COOH-groups are considered in the article, depending on the process regime parameters (duration, nitric acid concentration, CNT mass to HNO3 solution volume) . The results of the work made it possible to determine the conditions for the production of carboxylated CNTs with a given degree of functionalization with minimal destructive changes in graphene layers.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; жидкофазная функционализация; азотная кислота; рамановская спектроскопия; титриметрия

Keywords: carbon nanotubes; liquid-phase functionalization; nitric acid; Raman spectroscopy; titrimetry

С целью совмещения с полярными полимерными матрицами при получении композитов, углеродные нанотрубки (УНТ) подвергают окислению для формирования на их поверхности кислородсодержащих (карбоксильных, гидроксильных, лактонных и т.п.) групп. В качестве окисляющего реагента, позволяющего получить УНТ с достаточно высокой степенью функционализации (D_f), наиболее часто используется HNO_3 и смеси на ее основе. При этом режимные параметры обработки азотной кислотой (концентрация, продолжительность, расход по отношению к массе УНТ)могут значительно влиять на свойства функционализированных форм УНТ.

Целью настоящей работы явился поиск режимных параметров получения функционализированных форм УНТ наилучшего качества посредством исследования закономерностей изменения структурных характеристик (по данным спектроскопии) цилиндрических многослойных углеродных нанотрубок «Таунит-М» (производства ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) и степени их функционализации карбоксильными группами при жидкофазной окислительной функционализации.

В качестве окисляющего реагента использована азотная кислота различных концентраций (10 – 65%). Длительность процесса составляла от 0.5 ч до 3 ч, соотношениях массы УНТ ($m_{УНТ}$, г) к объему раствора окислителя ($V_{р\text{-}ра}$, мл) - 1:50, 1:40 и 1:20.

Целостность структуры поверхностных слоев УНТ оценивалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, снятого на спектрометре ThermoScientificDXRRamanMicroscope с длиной волны лазера 532 нм. Степень функционализации COOH-группами определялась титриметрически по методу Боэма [1].

На спектре типичном спектре КР углеродных нанотрубок присутствуют пики D(~1350 $см^{-1}$) иG (~1550 $см^{-1}$), соотношение интегральных интенсивностей которых считают показателем степени дефектности графеновых слоев [2]. Для исходных УНТ D/G = 1.055.Данные о значении данного параметра и степени функционализациинокисленных УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами (D_f, ммоль/г) при различных режимах окисления азотной кислотой представлены в таблице 1.

Анализ представленных данных показывает, что *при соотношении* $m_{УНТ}$:$V_{р\text{-}ра}$*, равном 1:50* окисление 65%-ной азотной кислотой в течение 0.5-1 ч, обеспечивает степень функционализации УНТ ~0.46 ммоль/г при минимальном показателе дефектности. Продолжительность обработки свыше 2 часов не рекомендуется, поскольку при небольшом увеличении D_f начинает значительно повышаться D/G.

Таблица 1. Характеристики полученных УНТ при различных режимных параметрах обработки.

Условия окисления			D_f, ммоль/г	D/Gпл.	Условия окисления			D_f, ммоль/г	D/Gпл.
Соотношение m (УНТ):$V_{р-ра}$ HNO_3	Конц. HNO_3, %мас.	Продолжительность процесса, ч			Соотношение m (УНТ):$V_{р-ра}$ HNO_3	Конц. HNO_3, %мас.	Продолжительность процесса, ч		
1:50	65	0.5	0.459	0.997	1:50	10	3	0.243	1.053
1:50	47	0.5	0.313	1.092	1:40	65	0.5	0.444	1.07
1:50	37	0.5	0.299	0.99	1:40	50	0.5	0.353	1.045
1:50	24	0.5	0.264	0.997	1:40	30	0.5	0.216	1.06
1:50	12	0.5	0.222	1.069	1:40	10	0.5	0.124	1.021
1:50	65	1	0.459	0.965	1:40	65	1	0.494	1.079
1:50	47	1	0.423	1.042	1:40	50	1	0.537	1.094
1:50	37	1	0.254	1.055	1:40	30	1	0.271	1.094
1:50	24	1	0.2	1	1:40	10	1	0.173	1.115
1:50	12	1	0.188	0.962	1:40	65	3	0.681	1.104
1:50	65	2	0.636	1.159	1:40	50	3	0.553	1.012
1:50	41	2	0.457	1.127	1:40	30	3	0.381	1.085
1:50	27	2	0.314	1.127	1:40	10	3	0.173	0.984
1:50	10	2	0.222	1.053	1:20	65	0.5	0.493	1.175
1:50	65	3	0.651	1.209	1:20	10	0.5	0.222	1.029
1:50	51	3	0.517	0.993	1:20	65	3	0.531	0.992
1:50	27	3	0.422	1.14	1:20	10	3	0.244	1.114

При использовании в качестве окисляющего реагента 41 – 47% растворов азотной кислоты в течение 1 ч (D_f= 0.4 ммоль/г) и 3 ч (D_f= 0.5 ммоль/г) отмечается невысокая степень дефектности функционализированных УНТ. Минимум показателя соотношения *D/G* наблюдаетсяпри обработке УНТ 37% и 24 – 27% кислотой в течение 0.5–1 ч.

При всех исследованных концентрациях HNO_3и данном соотношении $m_{УНТ}$:$V_{р-ра}$ наблюдается уменьшение дефектностиУНТ при окислении продолжительностью до 1 ч, что может быть связано с удалением аморфной фазы.Исключение составляет длительная обработка в 41% растворе азотной кислоты, сопровождающаяся снижением значения *D/G*.

При соотношении $m_{УНТ}$: $V_{р-ра}$, равном 1:40, выявлены следующие особенности. При окислении в 65% HNO_3наблюдается линейный рост степени функционализации при весьма незначительном изменении показателя дефектности.

При обработке УНТ в 50% растворе азотной кислоты предельное значение степени функционализации (0.54 ммоль/г) наблюдается уже при

продолжительности процесса, равной 1 ч. Дальнейшего роста D_f не происходит, однако при τ=3ч наблюдается снижение показателя дефектности УНТ. При окислении УНТ в 30% кислоте наблюдается линейный рост степени функционализации почти без изменений дефектности.

Окисление 10% кислотой нецелесообразно ввиду низкой степени функционализации продукта.

При соотношении $m_{УНТ}$:$V_{р\text{-}ра}$, равном 1:20, окисление УНТ 65% кислотой обеспечивает рост степени функционализации на временном отрезке от 0.5 (0.49 ммоль/г) до 3ч (0.53 ммоль/г). При этом минимум степени дефектности наблюдается при τ=3ч.

Таким образом, было изучено влияние режимных параметров жидкофазного окисления УНТ азотной кислотой и определены условия получения функционализированных форм заданного качества.

Исследование проведено в рамках выполнения гранта Российского научного фонда (проект №15-13-10038).

Список литературы:

1. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. Advances in catalysis and related subjects, 1966, Vol. 16, pp. 197-274.

2. Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Балыбина Н.Н. и др. Исследование спектров комбинационного рассеяния функционализированных углеродных нанотрубок // Фундаментальные исследования. – 2015. – Т. 3. – № 9. – С. 444-449.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

PERSPECTIVE METHODS OF GAS-PHASE OXIDATION OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

Nikolaj Chapaksov
Master student
E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru
Yulian Khan
Master student
E-mail: khantermail@gmail.com
Tatyana Dyachkova
DScChem, Associate Professor
E-mail: dyachkova_tp@mail.ru
Evgeniy Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate
E-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Чапаксов Николай Андреевич
магистрант
E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru
Хан Юлиан Александрович
магистрант
E-mail: khantermail@gmail.com
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., доцент
E-mail: dyachkova_tp@mail.ru
Галунин Евгений Валерьевич
Ph.D., с.н.с.
E-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены перспективные методы функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) посредством окисления смесью озона (1 %об.) с кислородом и парами перекиси водорода (37 и 60 %масс.), характеризующиеся эффективностью, экономичностью и отсутствием экологически опасных отходов. Проанализировано изменение степени дефектности графеновых слоев, величины удельной поверхности и степени функционализации кислородсодержащими группами кислотного характера при газофазном окислении УНТ. Показаны возможные области применения фунционализированных посредством данных методов УНТ.

ABSTRACT

Perspective methods of functionalization of carbon nanotubes (CNTs) by oxidation with a mixture of ozone (1% by volume) with oxygen and hydrogen peroxide vapor (37 and 60% by weight) are considered in the article, which are characterized by efficiency, economy and absence of environmentally hazardous waste. The change in the degree of defectiveness of graphene layers, the specific surface area and the degree of functionalization by oxygen-containing groups of acidic character during gas-phase oxidation of CNTs are analyzed. Possible applications of functionalized by means of these CNT methods are shown.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; Таунит; газофазная окислительная функционализация.

Keywords: carbon nanotubes; Taunit; gas phase oxidative functionalization.

При применении углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве модифицирующих наполнителей композитов приходится решать задачи их совмещения с различными матрицами.Для этого УНТ чаще всего подвергают

химической обработке для формирования на их поверхности функциональных групп. Функционализация способствует повышению сродства УНТ к полимерам и растворителям, что, в конечном счете, приводит к увеличению качественных показателей композитов и снижению расходных норм использования наномодификатора.

Наиболее распространены способы жидкофазной окислительной обработки УНТ, когда в качестве реагентов используют азотную и серную кислоты, перманганат калия, персульфаты [1] и т.п. При масштабировании данных методов функционализации возникают проблемы, связанные с утилизацией токсичных газообразных продуктов реакции и иных отходов. Более приемлемой с данной позиции является газофазная функционализация посредством окисления озоном [2] или парами азотной кислоты [3] и перекиси водорода [4]. Кроме того, для УНТ, подвергнутых обработке газофазными реагентами, не требуется дополнительная очистка, нейтрализация и отмывка.

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей окисления УНТ озоном и в парах перекиси водорода для определения рациональных временных режимов данных процессов.

В работе использованы многослойные УНТ «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) двух производственных партий, отличающихся по степени дефектности графеновых слоев. В качестве окислителей использовались пары 37 и 60% (масс.) перекиси водорода (температура 120 °С; продолжительность – от 2 до 10 часов) и озоново-кислородная (1 % об.O_3) смесь (комнатная температура, продолжительность – от 2 до 8 часов). Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исходных и окисленных УНТ снимались на приборе Thermo Scientific DXR Raman Microscope при длине волны возбуждающего лазера 532 нм.

Для количественного определения функциональных групп кислотного характера на поверхности УНТ был использован метод обратного кислотно-основного потенциометрического титрования на приборе Mettler Toledo Easy pH Titrator.

Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) исходных и окисленных УНТ определялось методом БЭТ на анализаторе Quantachrome Autosorb IQ по адсорбции азота при 77 К.

На спектрах КР углеродных нанотрубок (рис. 1) присутствуют пики *D* (~1350 $см^{-1}$), отвечающий за наличие в структуре углерода в состоянии sp^3-гибридизации, и *G*(~1550 $см^{-1}$), характеризующий долю sp^2-гибридизованных атомов углерода[5].Соотношение интегральных интенсивностей данных пиков (*D/G*) является показателем дефектности структуры поверхностных графеновых слоев УНТ. Изменение степени этого параметра при разных способах газофазного окисления показано в таблице 1.

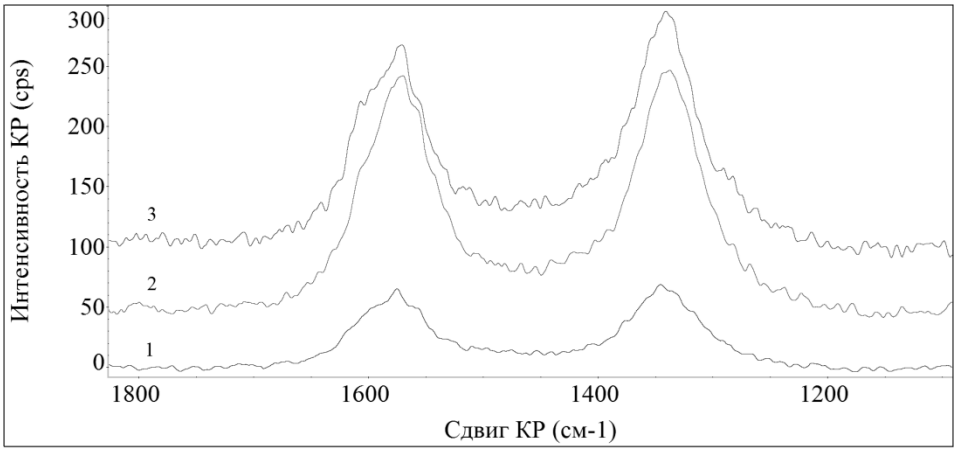


Рис.1. Фрагменты спектров КР исходных (1), окисленных в парах 60% перекиси водорода в течение 10 часов (2) и озоново-кислородной смесью в течение 8 часов УНТ «Таунит-М» партии №1.

Таблица 1. Изменение показателя дефектности (*D/G*) УНТ, рассчитанного по спектрам КР, при газофазном окислении.

Окислитель	№ партии	Значение *D/G* при продолжительности окисления							
		0 ч	2ч	4ч	5ч	6ч	7ч	8ч	10ч
Пары H_2O_2 (60%)	1	1,18	0,88	–	1,05	–	1,07	–	1,07
Пары H_2O_2 (37%)			0,93	–	0,78	–	–	–	0,99
Озоново-кислородная смесь			1,05	0,78	–	0,8	–	1,1	–
	2	0,99	0,99	0,87	–	0,87	–	1,04	–

При обработке УНТ различных партий озоново-кислородной смесью и в парах перекиси водорода на начальных этапах процесса наблюдается снижение степени дефектности УНТ, что обусловлено первоочередным окислением и остаточной аморфной фазы. Затем значение соотношения *D/G* начинает расти, как предполагается, за счет формирования функциональных групп, при этом происходит переход атомов углерода на поверхности УНТ в sp^3-состояние.Пары 37% перекиси водорода являются наиболее щадящим по отношению к структуре поверхности УНТ реагентом. Озоново-кислородная смесь, по данным спектроскопии КР, способствует формированию большего количества функциональных групп.

Структура поверхности УНТ, характеризующихся более высоким показателем соотношения *D/G* (партия №1), подвергаются более быстрым и существенным изменениям при окислении, что связано с повышенной реакционной способностью дефектных участков.

Дополнительные сведения о морфологии УНТ позволяет получить анализ величины их удельной поверхности (табл. 2). Различные партии исходных УНТ характеризуются близкими значениями $S_{уд}$. При этом после окисления озоново-кислородной смесью УНТ партии 1, характеризующейся

изначально более высокой дефектностью, величина удельной поверхности снижается на 13 $м^2/г$, а для УНТ партии №2 – остается практически неизменной.

Таблица 2. Удельная поверхность исходных и окисленных УНТ.

Образец	«Таунит-М» исх. (партия 1)	«Таунит-М» исх. (партия 2)	«Таунит-М» окисл. в парах 37% H_2O_2 10 ч(партия 1)	«Таунит-М» окисл. в парах 60% H_2O_2 10 ч(партия 1)	«Таунит-М» озонированные 8ч (партия 1)	«Таунит-М» озониро-ванные 8ч (партия 2)
Удельная поверхность ($м^2/г$)	282	291	304,289	258,899	269	296

Изменение $S_{уд}$ при окислении в парах перекиси водорода зависит от концентрации окисляющего реагента. При использовании 37% перекиси водорода она растет, а при использовании 60% – снижается, возможно, за счет более эффективного удаления аморфной фазы.

Степень функционализации УНТ кислородсодержащими группами кислотного характера при окислении в парах перекиси водорода находится ниже порога титриметрического обнаружения. Действительно, по данным [4], на поверхности нанотрубок при таком способе обработки практически не формируются карбоксильные группы.

При обработке озоново-воздушной смесью по мере увеличения продолжительности процесса степень функционализации (D_f) растет. При этом существенных различий данного показателя для УНТ «Таунит-М» партий №1 и 2 не наблюдается (рис. 2). Величина D_f после озонирования оказывается ниже, чем после жидкофазного окисления УНТ аналогичного типа [5]. Однако, для ряда применений УНТ именно низкие значения степени функционализации являются наиболее приемлемыми.

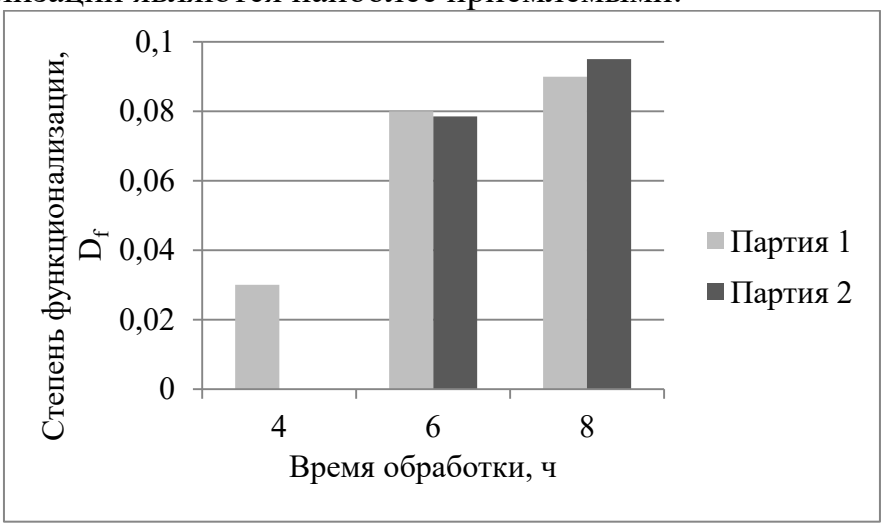


Рис.2. Изменение степени функционализации (D_f) "Таунит-М" партии 1 и 2, группами кислотного характера при окислении озоново-кислородной смесью.

Таким образом, методы газофазной окислительной обработки УНТ являются перспективными и могут быть использованы для получения малодефектных функционализированных форм с невысокой (около 0.1 ммоль/г) степенью функционализации. Эти материалы являются перспективными добавками в композиты с улучшенными проводящими свойствами и способностью к поглощению электромагнитного излучения.

В дальнейшем планируется исследование эффективности применения окисленных при различных режимах парами перекиси водорода и озоново-воздушной смесью УНТ в составе композитов на основе полимерных матриц.

Исследование проведено в рамках выполнения гранта Российского научного фонда (проект №15-13-10038).

Список литературы:

1. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. Carbon, 2008, Vol. 46, pp. 833 – 840.

2. Cataldo F.A. Study on the action of ozone on multiwall carbon nanotubes. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2008, Vol. 16, pp. 1-17.

3. Горский С.Ю., Дьячкова Т.П., Буракова Е.А. Газофазная функционализация углеродных нанотрубок: проблемы реализации метода // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2014. − № 1. – С. 108-112.

4. Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Орлова Н.В., Кондрашов С.В. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты // Вестник ТГТУ. − 2016. − Т. 22. − № 2. − С. 323-333

5. Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Балыбина Н.Н. и др. Исследование спектров комбинационного рассеяния функционализированных углеродных нанотрубок // Фундаментальные исследования. – 2015. − № 9. − С. 444-449

СЕКЦИЯ 3.

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

FUTURE NEED AND DEMAND OF COLUMN OPERATIONS FOR WATER TREATMENT USING NANO MATERIALS

Imran Ali
PhD, FRSC, C Chem
London, UK
Department of Chemistry
Jamia Millia Islamia (Central University)
Jamia Nagar, New Delhi - 110025, India
E-mail: drimran_ali@yahoo.com

ABSTRACT

Since ancient time water is the most important and essential commodity on the earth for the survival of human beings. But the scarcity of fresh water is increasing continuously. This is due to the continuous contamination of our natural water resources. The poor quality of water is not only affecting our health but also other activities such as recreation, fishing, transportation and other commercial activities [1, 2]. It is estimated that the global population will increase up to 7.9 billion in 2020. And because of this, the world may be under great water paucity. If this will be the situation certainly we will be in the great trouble after few decades. More than one thousand inorganic, organic and biological contaminants have been found in various natural water resources. Some are very dangerous for human beings, aquatic life and rest of the earth's ecosystem. Besides, few are lethal and carcinogenic with non-biodegradable natures [3, 4]. Therefore, the Government authorities, scientists and academicians are worried and serious on this issue

Keywords: water treatment; nanotechnology; column operation; pesticide.

To tackle this problem, some methods have been developed for the removal of pollutants from water (water treatment). Among them adsorption is considered as the best one due to its wide range of applications and ease of operation [5, 6]. Literature survey [7] and my experience and observation dictate that the adsorption technology has been used frequently for water treatment in batch modes; with few papers describing columns. Now, it is the time to evaluate the removal of pollutants from water by adsorption column operations to tackle the world real water contamination problem. Initially, activated carbon was used for the removal of pollutants from water, which has been replaced by some cost effective adsorbents. In last two decades, nano materials have been developed and used in batch mode with few papers on column mode. The nano materials are reported as the effective adsorbents. Therefore, there is a great need to develop column operations for water treatment using nano materials.

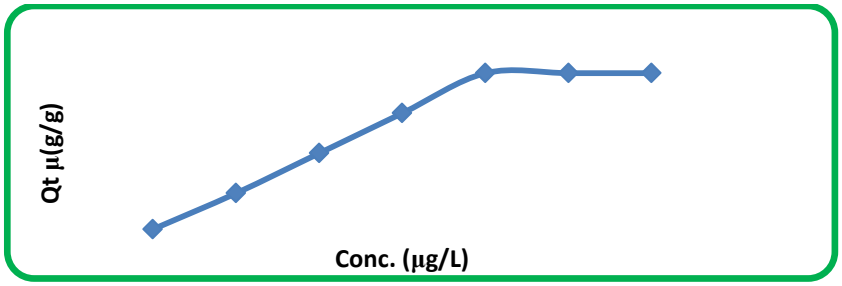


Fig. 1. The standard batch adsorption isotherm.

First of all the nano materials are prepared using different approaches. These are characterized by various techniques such as UV-Vis, FT-IR, XRD, TEM, SEM EXD etc. The water pollutants removal capacities are evaluated by batch mode. Various factors optimized are concentration, contact time, pH, dose and temperature. The standard batch adsorption isotherm is given below.

The adsorption is evaluated by the following models:

Models

Langmuir: Mono layer adsorption.
Freundlich: Multilayer adsorption.
Tempkin: Heats of adsorption.
Dubinin-Kaganer-Radushkevich: Degree of adsorption.

Thermodynamic

$\Delta G^0 = -RT \ln Kc$ (Kc is Langmuir constant Q_0 or Xm)
$\ln Q_0 = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT$

Order of Reaction

First Pseudo Order
$\log (Qe - Qt) = \log Qe - K_1 t/2.303$
Second Pseudo order
$t/Qt = 1/K_2 Qe^2 + t/Qe$ or $t/qt = 1/h + t/qe$

Mechanism of Adsorption

Intra-particle diffusion kinetic model
$Qt = k_{ipd} t^{0.5}$
Liquid film diffusion kinetic model
$\ln(1-F) = - k_{fd} t$, $F = Qt/Qe$

Normally, the batch mode conditions are transferred to column mode (operation). The copper acetate nano material was used to remove o,p-DDT from water. The optimized batch conditions were 10 µg/L concentration, 20 minutes contact time, 5 g/L dose and pH 7.0. These conditions were transferred to column. The SEM and TEM images of copper nano particles are shown below.

Fig. 2. SEM Image.

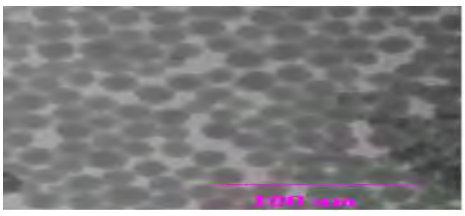
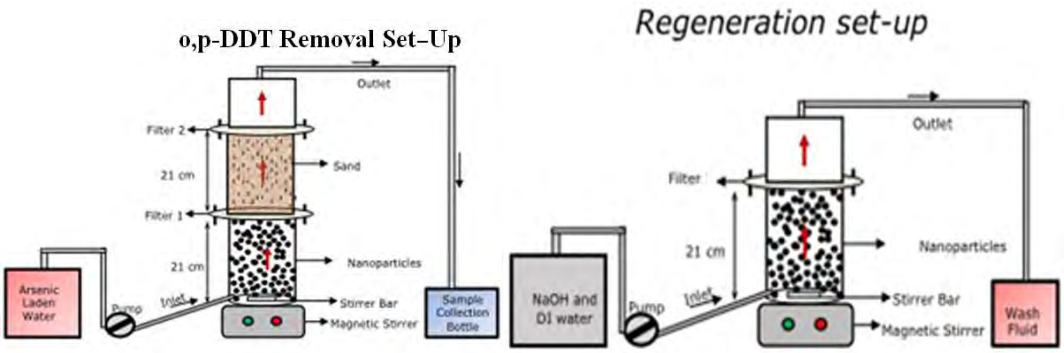


Fig. 3. TEM Image.

The columns set-up was developed using glass columns, polycarbonate point-of-use filters. 60 g of nano material was filled in half column. pH of water was 7.0. 1.0 L/h flow rate removed 100 µg o,p-DDT from 10 L water. The column was regenerated using 0.001 M NaOH solution pumped at a flow rate of 1.0 L/hr for 2 hrs. Two columns were designed i.e. one for removal of o,p-DDT pesticide and another for regeneration of copper nano material. These are shown below.



Removal Column set-up **Regeneration Column set-up**

The conclusions are as follows.

1. Copper nano particles (nano material) were prepared as per the standard method.
2. Copper nano material was characterized by UV-Visb, FT-IR, XRD, TEM, SEM EXD.
3. Adsorption batch mode was developed for the removal of o,p-DDT pesticide.
4. Column operation was developed for the removal of o,p-DDT pesticide.
5. 100.0 µg o,p-DDT pesticide was removed from 10 L water using column operation.
6. Copper nano material was regenerated using 0.001 M NaOH solution.
7. Regeneration was 95 % and the nano material was used for successful removal of o,p-DDT pesticide for consecutive 5 cycles.
8. The developed batch and column modes were successful for the removal of o,p-DDT pesticide.

References:

1. Ali I., Gupta V.K. Advances in water treatment by adsorption technology. Nature Protocol, 2006, Vol. 1, pp. 2661-2667.
2. Ali I. The quest for active carbon adsorbent substitutes: Inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. Separation & Purification Reviews, 2010, Vol. 39, pp. 95-171.
4. Ali I., Aboul-Enein H.Y. Instrumental methods in metal ions speciation: Chromatography, Capillary Electrophoresis and Electrochemistry. Taylor & Francis Ltd., New York, USA, 2006.
5. Ali I. Aboul-Enein H.Y. Chiral pollutants: Distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004.
6. Ali I. New generation adsorbents for water treatment. Chemical reviews (ACS), 2012, Vol. 112, pp. 5073-5091.
7. Ali I. Khan T.A. Asim M. Low cost adsorbents for removal of organic pollutants from wastewater. Journal of Environmental Management, 2012, Vol. 113, pp. 170-183.
8. Ali I. Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level. Separation & Purification Review, 2014, Vol. 43, pp. 175-205.

HYBRID MEMBRANES BASED ON CHITOSAN AND POLY (VINYL) ALCOHOL DOPED WITH GRAPHENE NANOSHEETS

Leticia García-Cruz
Doctor
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: leticia.garcia@ua.com
Vicente Montiel
Professor
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: vicente.montiel@ua.es
Jesús Iniesta
Professor
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: jesus.iniesta@ua.es

ABSTRACT

A simple synthesis of ion exchange membranes (IEMs) based on mixed matrix of chitosan (CS) and poly(vinyl) alcohol (PVA) in a 50:50 wt. % ratio doped with variable loading of graphene nanosheets (GPH) has been developed by casting solution and characterised by physico-chemical techniques as well as electrochemical impedance spectroscopy. The loading of 1.0 wt. % GPH was the most optimal found in terms of ionic conductivity and thermal stability. These results should be subjected to scaling study of the membrane manufacturing process at laboratory for its use in electrochemical devices.

Keywords: chitosan; poly(vinyl) alcohol; graphene nanosheets; carbon materials; ionic exchange membrane.

Ion exchange membranes (IEMs) are the crucial element in electrochemical energy conversion and storage devices as well as in many industrial sectors such as electrodialysis and electrolysis. Physico-chemical and electrochemical properties of IEMs are mostly defined by their composition and their polymer structure. Therefore, their performance can be modified and considerably enhanced by either the blend of different polymeric materials or by altering the chemistry of the pristine polymer [1, 2]. This study is aimed at examining the effect of incorporating new eco-friendly carbon materials into polymer matrix on mechanical, thermal, electrical and barrier properties, and chemical stability for its applications in electrochemical devices.

IEMs preparation consisted of a simple and ecological synthesis based on a mixture of chitosan (CS) and poly(vinyl) alcohol (PVA) -CS:PVA matrix membrane- in a 50:50 wt. % ratio. Graphene nanosheets (GPH) were incorporated ranging between 0.5 and 4.0 wt. % into the CS:PVA mixed matrix polymer structure –GPH(x)/CS:PVA membrane, where x denotes weight percentage of GPH with respect to total polymer weight. A physico-chemical and electrochemical characterisation of pristine and doped CS:PVA membranes was performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), water content (WC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [3, 4].

The results revealed that the morphology of the GPH/CS:PVA membrane is dominated by GPH loading. The crystallinity of the pristine membrane decreased with

GPH content, but a complete loss of the crystallinity of the pristine polymeric blend was not observed. The presence of a middle GPH content led to the reduction of water content and beneficial effect on the thermal stability related to the decomposition of the functional groups of the polymer backbone. Moreover, higher GPH content did not exhibit significant improvements in ionic conductivity values due to stronger GPH electrostatic interactions with polymer matrix, likely hampering the ion mobility through membrane structure. In this sense, a remarkable ionic conductivity was obtained for a GPH percentage of 1.0 wt. %, which is related to surface chemistry of the membrane, water content, crystalline character, and roughness of the membrane topology (see Table 1) [5].

Table.1. Water content and mean specific OH- conductivity (σ_m) of GPH(x)/CS:PVA membranes.

Membrane	**WC / %**	**σ_m (mS·cm^{-1})**
CS:PVA	23.11	0.1520 ± 0.0011 *SD* (*N* = 3)
GPH(0.5)/CS:PVA	18.82	0.1700 ± 0.0003 *SD* (*N* = 3)
GPH(1.0)/CS:PVA	19.97	0.2700 ± 0.0340 *SD* (*N* = 6)
GPH(2.0)/CS:PVA	24.05	0.1580 ± 0.0030 *SD* (*N* = 6)
GPH(4.0)/CS:PVA	25.25	0.1720 ± 0.0006 *SD* (*N* = 3)

The good performance of GPH based membranes should prompt a deeper evaluation of the membrane preparing process at laboratory scale for its use in electrochemical devices [6].

References:

1. Huang A.B., Xia C.Y, Xiao C.B., et al. Composite anion exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cell: Structural and electrochemical characterization. Journal of Applied Polymer Science, 2006, Vol. 100, no. 3, pp. 2248-2251.

2. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. Journal of Membrane Science, 2011, Vol. 377, no. 1-2, pp. 1-35.

3. Garcia-Cruz L., Casado-Coterillo C., Iniesta J., et al. Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media. Journal of Applied Polymer Science, 2015, Vol. 132, pp. 42240-42249.

4. Garcia-Cruz L., Casado-Coterillo C., Iniesta J., et al. Chitosan:poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. Journal of Membrane Science, 2016, Vol. 498, pp.395-407.

5. Yang J.M., Wang S.A. Preparation of graphene-based poly(vinyl alcohol)/chitosan nanocomposites membrane for alkaline solid electrolytes membrane. Journal of Membrane Science, 2015, Vol. 477, pp. 49-57.

6. García-Cruz L., Casado-Coterillo C., Irabien A., et al. High performance of alkaline anion-exchange membranes based on Chitosan/Poly(vinyl) alcohol doped with graphene oxide for the electrooxidation of primary alcohols. Journal of Carbon Research C, 2016, Vol. 2, pp. 10-28.

FORMATE DEHYDROGENASE IMMOBILIZATION ONTO MESOPOROUS CARBONS FOR CO_2 ELECTROCHEMICAL REDUCTION

Naiara Hernández Ibáñez
PhD student
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: naiara.hernandez@ua.es
Alicia Gomis Berenguer
Doctor
CEMHTI CNRS (UPR 3079), Univ. of Orleans
Orléans, France
E-mail: agomisbe@cnrs-orleans.fr
Conchi O. Ania
Professor
CEMHTI CNRS (UPR 3079), Univ. of Orleans
Orléans, France
E-mail: conchi.ania@cnrs-orleans.fr
Vicente Montiel
Professor
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: Vicente.montiel@ua.es
Jesús Iniesta
Professor
Department of Physical Chemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: jesus.iniesta@ua.es

ABSTRACT

In this communication we explore the immobilization of the enzyme formate dehydrogenase (FDH) onto a series of mesoporous carbon materials (MC) to carry out the CO_2 electrochemical reduction towards formic acid. Nanoporous carbon materials were synthetized from sol-gel polycondensation procedures, and then characterized. For the electrochemical reduction of CO_2, 2x2 cm (MC) based electrodes were fabricated for the FDH immobilization. The electrochemical reduction of CO_2 was performed in the absence and presence of the cofactor NADH and a redox mediator under control potential using a divided electrochemical cell.

Keywords: Formate dehydrogenase; mesoporus carbon; carbon dioxide; bioelectrosynthesis and formic acid.

Enzyme immobilization on nanoporous carbons can be an efficient and economical alternative to cope with several changes that those biocatalysts face on, such as increase of enzyme stability and resistance to reaction experimental conditions. In this communication we have synthetized and characterized different mesoporous carbons from sol-gel polycondensation procedures (Tab. 1), and then used as supports for the adsorption of the enzyme formate dehydrogenase from *candida boidinii* (FDH). Pore size influence in the enzyme immobilization was study, together with the optimization of different parameters like the cofactor

amount (NADH) [1] needed by the enzyme or the immobilization of a redox mediator for the cofactor regeneration.

The FDH enzyme catalyzes the CO_2 reduction to formic acid by employing the reduced form of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) as cofactor. For the viability of the process the regeneration of the cofactor is needed. In this communication we will present the regeneration of the cofactor employing a rhodium complex as redox mediator at -0.8 V versus Ag/Ag (3.5 M KCL) using 0.1 M phosphate buffer solution. For the preparation of the biocathode, different parameters about the immobilized FDH like the enzyme concentration, amount of binder or carbon amount have been addressed and optimized, and then linked to the catalytic and electrocatalytic CO_2 reduction towards formic acid upon saturated CO_2 solutions.

Table 1. Nitrogen adsorption desorption isotherms data for the different carbon materials employed.

Carbon smaterials	S_{BET} [m^2/g]	V_{TOTAL} [A] [cm^3/g]	V_{micro} [B] [cm^3/g]	V_{meso} [C] [cm^3/g]
G 100	867	1.15	0.16	0.89
G 200	832	1.47	0.17	1.23
G 200 CB	653	1.26	0.10	1.08
G 200 K	1262	0.81	0.46	0.34
SA-30	1505	1.38	0.62	0.74

[A] Evaluated at relative pressure p/po of 0.99. [B] Evaluated from the Dubinin Raduskevich method. [C] Mesoporous volume obtained from N_2 adsorbed as liquid at p/po = 0.9 minus the adsorbed at p/po = 0.2.

References:

1. Kim S., Kim M.K., Lee S.H., et al. Conversion of CO_2 to formate in an electroenzymatic cell using Candida boidinii formate dehydrogenase. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2014, Vol. 102, pp. 9-15.

THE ELECTROCHEMISTRY OF HALOCYTOSINES AT GRAPHENE MATERIALS TOWARDS EPIGENETIC SENSING

Andrés Martín
PhD student
Institute of Electrochemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: andresno959@gmail.com
Naiara Hernández Ibáñez
PhD student
Institute of Electrochemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: naiara.hbz@gmail.com
Ignacio Sanjuan Moltóz
PhD student
Institute of Electrochemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: nacho.m2004@gmail.com
Vicente Montiel
Professor
Institute of Electrochemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: vicente.montiel@ua.es
Jesus Iniesta
Professor
Institute of Electrochemistry, Alicante University
Alicante, Spain
E-mail: jesus.iniesta@ua.es

ABSTRACT

The participation of radical oxygen and nitrogen species that mediates through inflammatory events of cellular tissues can give rise to the formation of halocytosinesin DNA e.g., 5-chlorocytosine (ClC) and 5-bromocytosine (BrC). The presence of ClC and BrC in DNA mimics the function of methylation, causing a fraudulent effect which leads to an erroneous path of transcription modulation.The aim of this communication isto explore the electrochemical behavior of halocytosines, more specifically ClC and BrC, on different carbon materials.

Keywords: chlorocytosine; bromocytosine; epigenetic; graphene; electrochemical sensors.

Many of the genetic mutations and epigenetic modifications in DNA are strongly linked to the triggering and development of pathophysiological disorders or cancer diseases. Oxidation of nucleic bases such as the formation of oxoguanine or oxoadenine, and methylation of guanine and cytosine are clear examples of the most relevant epigenetic modifications in DNA. More particularly, hypermethylation of DNA has been demonstrated to be normally associated with some diseases [1], including carcinomas, leukemia, and lung cancer, among many others. Even though others epigenetic modifications such as hydroxymethylation or carboxylation of cytosines have emerged recently as novel biomarkers associated with pathological dysfunctions or diseases, the chlorination of DNA, particularly, the formation of chlorocytosine, has attracted the researchers nowadays. In this regard, the participation of radical species that mediates via inflammatory responses of cellular

tissues can give rise to the formation of halocytosine such as chlorocytosine (ClC) [2]or bromocytosine (Br).

The aim of this communication isto explore the electrochemical behavior of halocytosines, more specifically ClC and BrC, on different carbon materials with different nature and surface chemistry using cyclic voltammetry and pulse techniques. Glassy carbon, graphite boron doped diamond and graphene like screen printed electrodes (SPE) are chosen for this study. First, the synthesis of ClC was performed following the procedure described elsewhere [3] and NMR studies determined the high purity of the halogenated nucleic base.The electrochemical response of both halocytosines was explored as a function of pH solution by using cyclic voltammetry and square wave voltammetry. After pH optimization, pH 5.0 was chosen as the optimum value according the maximum current intensity), the electrooxidation of ClC and BrC was explored with concentration and as a function of the anodic or cathodic conditioning of the electrode surfaces of graphite and glassy carbon, respectively. Furthermore, the effect of the halogenated atom (*X*=*F*, Cl and Br) located at the position C-5 of the cytosine entity was examined on the electrooxidation peak at different carbon materials, as depicted in Fig. 1. Finally, the simultaneous determination of ClC in the presence of other nucleic bases, such as guanine, adenine, thymine and cytosine, was also addressed in this work for analytical sensing applications.

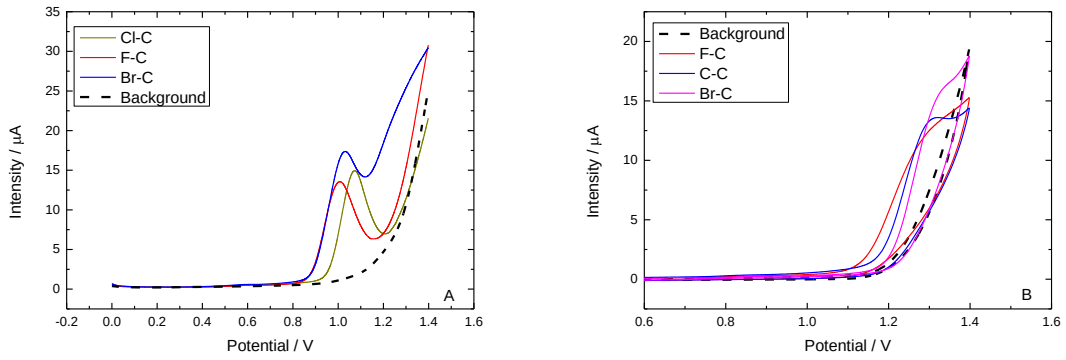


Fig.1. Square wave voltammetry of 1.0mMfluor, chloro and bromocytosine in 0.1 M acetate buffer solution pH 5.0 using graphite-like SPE (plot A) and graphene-like SPE (plot B) Amplitude potential, 50 mV; frequency, 8 Hz and potential step ΔEs, 2 mV.

References:

1. Tao H, Yang J.J.,Shi K.H., et al. DNA methylation in cardiac fibrosis: new advances and perspectives. Toxicology, 2014, Vol. 323, pp. 125-129.

2. Fedeles B.I., Freudenthal B.D., Yau E., et al. Intrinsic mutagenic properties of 5-chlorocytosine: A mechanistic connection between chronic inflammation and cancer. Proceedings of theNational Academy of Sciences, 2015, Vol. 112, no. 33, pp. E4571-E4580.

3. Jansa J., Lycka A., Ruzicka A., et al.Synthesis, structure and rearrangement of iodinated imidazo[1,2-c]pyrimidine-5(6H)-ones derived from cytosine. Tetrahedron, 2015, Vol. 71, no. 1, pp. 27-36.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

MODIFICATION OF POLYVNYLCHLORIDE MATERIALS BY MEANS OF CARBON NANOTUBES

Lyalya Abdrakhmanova
Dr. in Engineering, professor
Kazan State University of Architecture and Engineering
Kazan, Russia
E-mail: laa@kgasu.ru
Bulat Chutaev
Ph.D. Student
Kazan State University of Architecture and Engineering
Kazan, Russia
E-mail: ch-001@mail.ru
Vadim Khozin
Dr. in Engineering, professor, head of faculty
Kazan State University of Architecture and Engineering
Kazan, Russia
E-mail: khozin@kgasu.ru
Rashit Nizamov
Dr. in Engineering, professor, principal
Kazan State University of Architecture and Engineering
Kazan, Russia
E-mail: khozin@kgasu.ru

Абдрахманова Ляйля Абдулловна
д.т.н., профессор, профессор кафедры
Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Казань
E-mail:laa@kgasu.ru
Чутаев Булат Рустэмович
аспирант
Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Казань
E-mail: ch-001@mail.ru
Хозин Вадим Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
Казанский государственный архитектурно-строительный университет»
Россия, г. Казань
E-mail: khozin@kgasu.ru
Низамов Рашит Курбангалиевич
д.т.н., профессор, ректор
Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Казань
E-mail: khozin@kgasu.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены результаты модификации поливинилхлорида и материалов на его основе однослойными и многослойными углеродными нанотрубками, как в виде базового продукта, так и в виде дисперсий в водных и органических средах. Предложены пути совмещения наномодификаторов с компонентами полимерной матрицы.

ABSTRACT

The results of modification of polyvinylchloride and PVC based materials by means of single-walled (SWCNT) and multi-walled (MWCNT) carbon nanotubes have been studied. We have used SWCNT and MWCNT both as ready product and as aqueous dispersion or one in organic medium. The ways ofcompatibilization of nanomodifiers with components of polymer matrix have been proposed.

Ключевые слова: поливинилхлорид; углеродные нанотрубки; полимерный композит.

Keywords: polyvinylchloride, carbon nanotubes, polymer composite.

Полимерные материалы являются наиболее перспективными для целей наномодификации [1]. В строительной индустрии сейчас нет альтернативных полимеров поливинилхлориду (ПВХ) с точки зрения создания большого числа

разнообразных по свойствам материалов. При любом виде модификации ставится цель разработки материалов и изделий с высоким комплексом функциональных свойств, причем высокотехнологичных. Особенности ПВХ-композиций связаны со спецификой строения и структуры полимера, и они могут приводить к повышенной вязкости расплавов и возможной термодеструкции при переработке. Эти проблемы еще в большей степени становятся актуальными при наномодифицировании, так как они усиливаются сложностью статистически равномерного распределения в матрице ПВХ малых количеств нанодобавок, склонных к агрегированию [2-4].

В данной работе представлены сравнительные результаты модификации одно- и многослойными углеродными нанотрубками ПВХ-композиций различного функционального назначения. Проанализированы проведенные авторами исследования использования углеродных нанотрубок в композициях на основе ПВХ в интервале концентраций от 0,001 до 10 % масс [5-7].

Эффект наномодификации рассмотрен на примере следующих видов, занимающих значительное место, а именно высокоэффективных строительных ПВХ-композитов: профильно-погонажных, высоконаполненных древесно-полимерных, композитов с использование морганосиликатов и пластикатов.

Проанализированы возможности применения углеродных нанотрубок: 1) многослойные нанотрубки (МУНТ) типа «свиток» марки «С-100» Graphistrength™ фирмы «Arkema» в виде сухого порошка и стабилизированной водной суспензии; 2) однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) компании ОООООСSiAl (г.Новосибирск) марки TUBALL в виде базового сухого порошка без специальной химической и термической обработки, а также дисперсий в дибутилфталате (0,1%ОУНТ), в 2%-ном водном растворе сульфанола (0,1% ОУНТ) и в эфирах жирных карбоновых кислот (10% ОУНТ).

Проведено сравнение эффективности диспергирования ультрамалых концентраций двух видов нанотрубок в ПВХ-композициях при различных способах их введения в полимерную матрицу: традиционное смешение компонентов в расплаве, приготовление концентрированных премиксов нанотрубок с ПВХ, предварительное распределение нанотрубок в дисперсных наполнителях, совмещение нанотрубок с пластификатором.

Особое внимание уделено изучению изменений структуры под влиянием углеродных нанотрубок, что является определяющим при оценке основных механических характеристик и других функциональных свойств композитов. На рис.1 в качестве примера приведены данные, полученные на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin компании CarlZeiss. ОУНТ в структуре ПВХ-матрицы находятся виде пучков разной длины, ориентированных перпендикулярно к поверхности незатронутых модификацией областей полимера или имеющих искривленные скопления.

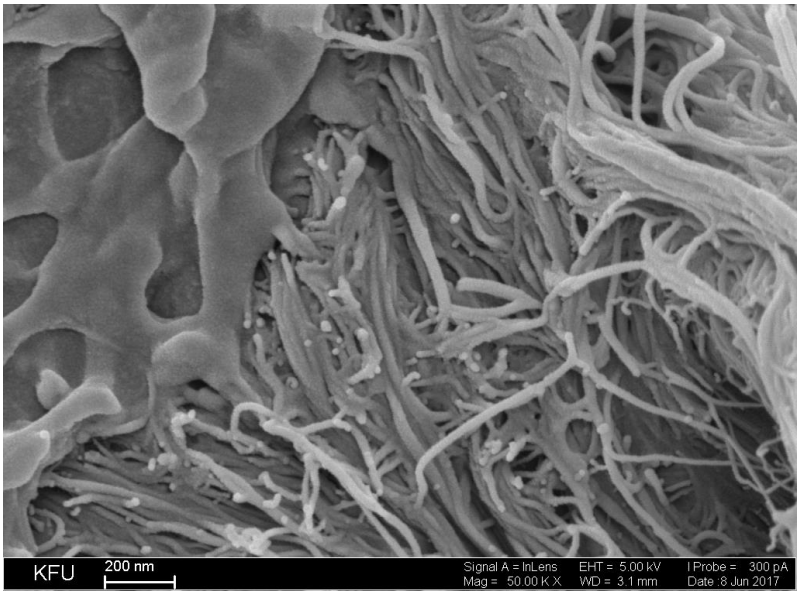


Рис.1. Микрофотографии поверхности хрупкого скола экструдатов жестких ПВХ-образцов, содержащих 0,1 м.ч. ОУНТ (скол сделан в направлении экструдирования)

Подтверждается мнение, что нанотрубки локализуются в межструктурных дефектных зонах полимерного композита, гетерогенность на микроуровне не наблюдается, что, однако, не является препятствием для достижения высоких технических показателей.

Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимерные материалы. - 2009. - № 8. - С. 33-35.

2. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы // Российский химический журнал. - 2002.- Т. XLVI. - С. 50 – 56.

3. Cochet M., Maser W.K., Benitor A., et al. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: ~~in~~-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction // Chemical Communications, 2001, pp. 1450-1451.

4. Zou Y., Feng Y., Wang L., et al. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. Carbon, 2004. - Vol. 42, pp. 271–277.

5. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Особенности модификации поливинилхлорида наночастицами различной природы //Высокие технологии и фундаментальные исследования: сборник трудов, Санкт-Петербург. - 2010. - Т. 3. - С. 176–181.

6. Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Низамов Р.К. и др. Наномодификация древесной муки кремнезолями // Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве». - 2012. - № 3. - С. 56-67. http://www.nanobuild.ru (дата обращения 16.09.2017).

7. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // Строительные материалы. - 2015. - № 2. - С.25-33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

INVESTIGATION OF THEPHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE POLYCONDENSATION PRODUCT OF HEXAMETHYLENETETRAMINE

Alexander Melezhik
PhD in Chemistry, Senior Researcher
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Olga Alekhina
PhD in Chemistry, Senior Researcher
E-mail: o.alehina@mail.ru
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Professor
Head of Department TTMN
E-mail: nanotam@yandex.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Мележик Александр Васильевич
к.х.н., старший научный сотрудник
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Алехина Ольга Владимировна
к.х.н., старший научный сотрудник
E-mail: o.alehina@mail.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТТПН
E-mail: nanotam@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Показано, что в безводной серной кислоте протекает процесс поликонденсации гексаметилентетрамина. Предложен механизм протекающих превращений и структура образующихся продуктов. Исследованы спектральные свойства полученных продуктов. Показаны возможные направления применения растворимого продукта («аминокумулена»).

ABSTRACT

It is shown that the process of polycondensation of hexamethylenetetramine proceeds in anhydrous sulfuric acid. The mechanism of the proceeding transformations and the structure of the products formed are proposed. The spectral properties of the obtained products are investigated. The possible directions of application of a soluble product (aminocumulene) are shown.

Ключевые слова: карбин; кумулены; углеродные нанотрубки; графен.
Keywords: carbine; cumulus; carbon nanotubes; graphene.

Известны полимерные вещества с кумулированными двойными и чередующимися тройными и одинарными углерод-углеродными связями. Такое строение характерно и для карбина – новой аллотропной модификации углерода [1, 2]. Подобные соединения, в зависимости от метода синтеза, содержат концевые группы, например, водородные, галогеновые, кислородные. Недостатком известных соединений с кумулированными связями C=C=C=… является их нерастворимость в большинстве растворителей, в том числе в воде, что затрудняет их переработку. Кроме того, предложенные способы получения подобных соединений сложны в исполнении, требуют специальных условий и применения дорогостоящих и нестабильных реагентов, которые не выпускаются промышленностью.

Целью настоящей работы является разработка нового метода синтеза полимерных соединений, предположительно карбино-подобной структуры (техническое название «аминокумулен» (АК), преимуществом которого

является применение недорогих доступных реагентов и возможность масштабирования. Возможная область применения: диспергатор углеродных наноматериалов и полианилина.

Эта задача решается тем, что для синтеза карбино-подобных веществ применяют реакцию поликонденсации гексаметилентетрамина (ГМТА) в серной кислоте, не содержащей свободной воды.

Основываясь на химических свойствах ГМТА, серной кислоты и аналогичных систем, можно предложить следующий механизм превращений.

1) протонирование ГМТА серной кислотой:

$$>N\text{-}CH_2\text{-}N< + H^+ \rightarrow >N\text{-}CH_2\text{-}NH^+<$$

(здесь $>N\text{-}CH_2\text{-}N<$ обозначает фрагмент циклической структуры ГМТА)

2) отщепление аммониевой группы с образованием карбена:

$$>N\text{-}CH_2\text{-}NH^+< \rightarrow >N\text{-}CH: + NH_2^+<$$

3) димеризация карбена: $2>N\text{-}CH: \rightarrow >N\text{-}CH=CH\text{-}N<$

4) протонирование димера серной кислотой:

$$>N\text{-}CH=CH\text{-}N< + H^+ \rightarrow >N\text{-}CH=CH\text{-}NH^+<$$

5) отщепление аммониевой группы от протонированногодимера с образованием карбена:

$$>N\text{-}CH=CH\text{-}NH^+< \rightarrow >N\text{-}CH=C: + NH_2^+<$$

6) димеризация карбена:

$$2 >N\text{-}CH=C: \rightarrow >N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}N<$$

Далее процессы (4), (5) и (6) могут повторяться, что приводит к росту кумуленовой цепочки. При разбавлении реакционной смеси водой происходит кислотный гидролиз не вступивших в реакцию фрагментов $>N\text{-}CH_2\text{-}N<$, что приводит к образованию протонированных концевых аминогрупп:

$$>N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}N<+2H^+ + H_2O \rightarrow {}^+H_3N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}NH_3^+ \ (+nCH_2O)$$

Благодаря протонированию аминогрупп, образующиеся олигомерные продукты растворяются в воде при кислом pH. Добавление аммиака приводит к депротонированию аминогрупп и образующийся аминокумулен теряет растворимость в воде:

$${}^+H_3N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}NH_3^+ + 2NH_3 \rightarrow H_2N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}NH_2 + 2NH_4^+$$

Таким образом, фактически происходит поликонденсация ГМТА в среде безводной серной кислоты. Ранее такой процесс не был известен.

Определение элементного состава методом **энергодисперсионного анализа** с использованием двухлучевого сканирующего электронно-микроскопического комплекса Neon 40, Carl Zeiss показало, что в среднем атомное соотношение растворимого продукта поликонденсации C:N:O=4,64:2:0,817. Наиболее близко к экспериментальному составу соответствует смесь следующих олигомеров в равных мольных долях (сера присутствует в примесном количестве):

$$H_2N\text{-}CH(OH)\text{-}CH=C=C=C=CH\text{-}NH_2, \quad =C_6H_8N_2O$$
$$H_2N\text{-}CH(OH)\text{-}CH=C=CH\text{-}NH_2, \quad =C_4H_8N_2O$$
$$H_2N\text{-}CH=C=C=CH\text{-}NH_2, \quad =C_4H_6N_2$$

Полученное в результате поликонденсации вещество с техническим названием «аминокумулен» (АК), очевидно, представляет собой смесь олигомеров разного строения.

Электронный спектр поглощения АК в уксуснокислом водном растворе в области 400 – 800 нм дает широкую полосус максимумом при 465 нм. В общем, наблюдаемый спектр подобен электронным спектрам поглощения карбиноподобных веществ, приведенным в работах [3, 4].

В спектре комбинационного рассеяния АК видны два интенсивных накладывающихся пика при 1350 и 1548 $см^{-1}$, характерные для малоупорядоченных форм углерода (обычно обозначаемые соответственно *D* и *G*), и широкая полоса с максимумом при 2800 $см^{-1}$, которую в данном случае можно отнести к колебаниям связей N-H.

В ИК спектре АК присутствует полоса с максимумом при 1613 $см^{-1}$, что соответствует указанному в [1] диапазону для поликумуленов.

Также наблюдаемые **РФЭС спектры** АК для атомов углерода, азота и кислородане противоречат предполагаемой структуре продуктов поликонденсации ГМТА. Вместе с тем, нельзя исключать, что в продуктах реакции присутствуют и другие соединения, так что отнесение спектральных данных нельзя считать 100% однозначным.

Возможные направления применения аминокумулена:

- экспериментально показано,что растворимый АК является эффективным диспергатором и стабилизатором дисперсий углеродных нанотрубок и графеновых материалов. Так, например, максимально достижимая концентрация УНТ при ультразвуковом диспергировании в водном растворе на 2 порядка больше, чем при использовании традиционных ПАВ;
- установлено, что полианилин при ультразвуковой обработке в уксуснокислом растворе АК образует стабильные прозрачные коллоидные растворы, при высушивании которых также можно получать однородные пленки.

Список литературы:

1. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. М.. Наука, 2003. 151 с.

2. Климовский И.И. К вопросу общности процессов, связанных с фазовым переходом графит-карбин и протекающих в различных углеграфитовых материалах при их нагревании до температур плавления карбина // Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - Т. 54. - № 10 - С. 32-36.

3. Cataldo F. A study on the structure and electrical properties of the fourth Carbon allotrope: Carbyne. Polymer International, 1997, Vol. 44, pp. 191-200.

4. Kastner J., Kuzmany H., Kavan L., et al. Reductive preparation of carbyne with high yield. An in situ Raman scattering study. Macromolecules, 1995, Vol. 28, pp. 344-353.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАРБОКСЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ АДГЕЗИВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

EFFECTS OF ADDING CARBOXYLATED CARBON NANOTUBES ON PERFORMANCE OF POLYVINYL ACETATE ADHESIVES FOR WOOD

Andrey Baranov
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: barr2@yandex.ru
Danila Chugay
Undergraduate Student
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Galina Novikova
Undergraduate Student
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Oleg Novikov
Undergraduate Student
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Alexey Pyatigorsky
Undergraduate Student
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Баранов Андрей Алексеевич
к.т.н., доцент
E-mail: barr2@yandex.ru
Чугай Данила Игоревич
магистрант
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Новикова Галина Александровна
магистрант
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Новиков Олег Игоревич
магистрант
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Пятигорский Алексей Игоревич
магистрант
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние карбоксилированных углеродных нанотрубок на свойства адгезивов на базе поливинилацетатной дисперсии. Выполнен необходимый комплекс экспериментальных исследований для получения наномодифицированных ПВА композиций с улучшенными эксплуатационными параметрами для склеивания деревянных изделий и материалов.

ABSTRACT

The influence of adding carboxylated carbon nanotubes on the properties of polyvinyl acetate adhesives was studied. The necessary complex of experimental researches for obtaining nanomodified PVA composites with improved operational parameters for gluing wood products and materials was completed.

Ключевые слова: карбоксилированные углеродные нанотрубки; поливинилацетатные адгезивы; образцы склеенной древесины.

Keywords: carboxylated carbon nanotubes; polyvinyl acetate adhesives; glued wood samples.

Для приготовления наномодифицированных клеевых композиций на базе ПВА дисперсии первого сорта ДФ 51/15ВП (ГОСТ 18992-80) использовались углеродные нанотрубки серии «Таунит»: «Таунит» и «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), подвергнутые жидкостному карбоксилированию. Исследовалось влияние малых добавок карбоксилированных углеродных нанотрубок в диапазоне 0,05 – 0,1 мас. %, т.е. 0,5 – 1 г на 1000 г ПВА дисперсии.

С использованием различных рецептур наномодифицированных клеевых композиций были получены образцы склеенной древесины из бука с влажностью 7 ± 2 %. (рис. 1).

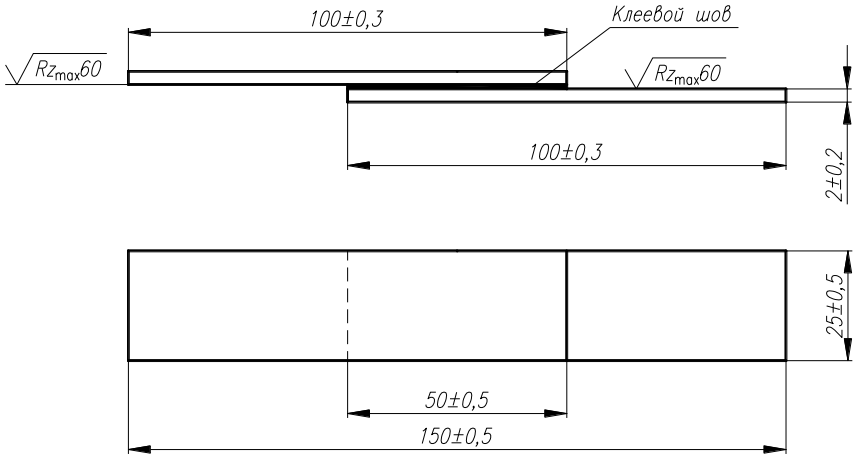


Рис.1. Форма и размеры образцов склеенной древесины.

Технология склеивания заключалась в нанесении с помощью кисти на одну из склеиваемых заготовок равномерного слоя клеевых композиций различной рецептуры. Во всех образцах расход клея обеспечивался в пределах 128 – 130 г/м^2. При этом обеспечивалась толщина шва ~ 0,05 мм. Склеенные пакеты образцов подвергали зажиму в станочных тисках, обеспечивая усилие зажима 250 Н или давление прессования ~ 2 кг/см^2. Образцы склеенной древесины выдерживались в нагруженном состоянии в течение суток.

Испытания прочности клеевого соединения проводили на установке Testometric 500, обеспечивая нагружение в соответствии ГОСТ 14759-69 – Клеи. Метод определения прочности при сдвиге.

Статистически обработанные результаты серии испытаний образцов, склеенных различными рецептурами модифицированных ПВА дисперсий, а также контрольных образцов (склеенных без нанодобавок) приведены в таблице 1.

Анализ данных таблицы 1 и графиков с установки Testometric показывает, что при использовании клеевых композиций, модифицированных карбоксилированными материалами «Таунит» и «Таунит-М» с обработкой ультразвуком суспензии связующее-модификатор, не только повышается прочность при сдвиге, но и меняются параметры деформации клеевого соединения, в частности, наблюдается увеличение деформации на 2 мм, при котором происходит разрыв.

Когезионное разрушение по древесине при использовании клеевых рецептур *Р4* и *Р5* свидетельствует о том, что прочность клеевого шва выше прочности древесины, а адгезия связующего к древесине не ниже прочности древесины в направлении действия нагрузки.

В механизме улучшения параметров склеивания ПВА дисперсиями с равномерно распределенными карбоксилированными углеродными нанотрубками, по нашему мнению, имеет значение несколько факторов. Равномерное распределение модификатора, соизмеримого по размерам с дисперсной фазой базового компонента за счет воздействия ультразвука, приводит не только к деагломерации связок из карбоксилированных углеродных нанотрубок, но и позволяет обеспечить хорошее межфазное взаимодействие в «дружественной» среде по отношению к модификатору. Ультразвуковое воздействие также позволяет сориентировать трубки и внедрить отдельные их концы в базовый полимер, при этом оставив активные свободные окончания для адгезионного внедрения в материал, подлежащий склеиванию. В данных

условиях между макромолекулами и частицами нанодобавки образуется большое число физических (сил Ван-дер-Ваальса, дисперсионных, ориентационных и т.д.) и химических связей различного типа. Вероятность одновременного разрыва всех связей очень мала, и это дает возможность предположить, что именно сравнительно слабые, но многочисленные физические связи обеспечивают прочное крепление, как между соседними глобоидами поливинилацетата, так и между адгезивом и склеиваемыми поверхностями. Также не следует забывать об армирующем действии протяженных углеродных наноструктур в клеевой матрице, обеспечивающем прочность отвержденного связующего.

Таблица 1. Прочность склеивания древесины.

Рецептура клея	Особенности модифицирования	Средняя разрушающая нагрузка при сдвиге P, Н	Среднее разрушающее напряжение при сдвиге τ, МПа	Упрочнение, % $\frac{(\tau-\tau_0)}{\tau_0}100$	Характер разрушения клеевого слоя
ПВАД ДФ 51/15ВП	-	2812	2,2496		когезионное (по клеевому слою)
P1	0,05 мас. % карбоксилированного материала «Таунит», УЗ обработка растворителя с диспергатором НФ	2373	1,8984	-15,612	когезионное (по клеевому слою)
P2	0,1 мас. % карбоксилированного материала «Таунит», механическое перемешивание	2373	1,8984	-15,612	когезионное (по клеевому слою)
P3	0,1 мас. % карбоксилированного материала «Таунит-М», механическое перемешивание	2374	1,8992	-15,576	когезионное (по клеевому слою)
P4	0,1 мас. % карбоксилированного материала «Таунит», механическое перемешивание + УЗ обработка	3911	3,1288	39,083	смешанное, преимущественно когезионное по древесине
P5	0,1 мас. % карбоксилированного материала «Таунит-М», механическое перемешивание + УЗ обработка	4040	3,232	43,670	смешанное, преимущественно когезионное по древесине

Примечание. Объем обрабатываемой пробы ~ 100 мл. Механическое перемешивание проводилось с помощью гомогенизатора HG-15A (DAIHAN) на скорости 1500 об/мин в течение 5 минут насадкой HT1008. Ультразвуковая обработка проводилась на установке ИЛ100-6/4 с интенсивностью подводимой ультразвуковой энергии W = 707 кН/(м^2·с) в течение 5 минут.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В СРЕДЕ АРГОНА

SIMULATION OF THERMAL BEHAVIOR OF FULLERENE C_{60} IN ARGON

Vasiliy Dan
postgraduate,
Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia,
Ekaterinburg, Russia
E-mail: DanVP_92@mail.ru
Nick Barbin
DSc in Ttechnical Sciences, Full Professor,
head of department,
Ural State Agrarian University
Ekaterinburg, Russia
The Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia,
Ekaterinburg, Russia
E-mail: NMBarbin@mail.ru
Dmitriy Terentiev
PhD in TtechnicalSciences, professor, associate Professor,
The Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia,
Ekaterinburg, Russia
Sergey Alekseev
PhD in Chemistry, professor, Senior Researcher,
The Ural Institute of State Fire Service of Emercom of Russia,
Ekaterinburg, Russia

Дан Василий Петрович
адъюнкт,
ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г. Екатеринбург
E-mail: DanVP_92@mail.ru
Барбин Николай Михайлович
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
ФГБОУ ВО Уральский государственный
аграрный университет,
Россия, г. Екатеринбург
ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г. Екатеринбург
E-mail: NMBarbin@mail.ru
Терентьев Дмитрий Иванович
к.т.н., доцент, доцент кафедры,
ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г. Екатеринбург
Алексеев Сергей Геннадьевич
к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник,
ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г.Екатеринбург

АННОТАЦИЯ

Методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса TERRA изучено поведение фуллерена C_{60} при нагревании в среде аргона в условиях атмосферного давления. Начальная температура – 473 К, конечная – 4273 К. Определен температурный интервал термической стабильности фуллерена C_{60}. Построен график баланса углерода в системе C_{60}–Ar; описаны процессы, протекающие в системе с ростом температуры.

ABSTRACT

The method of thermodynamic modeling by using the program complex TERRA studied the behavior of C_{60} fullerene when heated in argon at atmospheric pressure. the initial temperature of 473 K, the end – 4273 K. Temperature interval of thermal stability of C_{60} was determined. The graph of the carbon balance in the system C_{60}–Ar; was built the processes occurring in the system with increasing temperature were described.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование; фуллерен; баланс углерода; C_{60}–Ar; термическая стабильность.

Keywords: thermodynamic modeling; fullerene; carbon balance; C_{60}–Ar; thermal stability.

В работе методом термодинамического моделирования изучалось поведение фуллерена C_{60} при нагреве в среде аргона [1-4].

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный

термодинамический анализ). Расчет проводился с использованием программного комплекса TERRA, представляющего собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA[5].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных [6-9].

Расчетным методом определен температурный интервал термической стабильности фуллеренов C_{60}.

Результаты термодинамического эксперимента приведены на рис. 1.

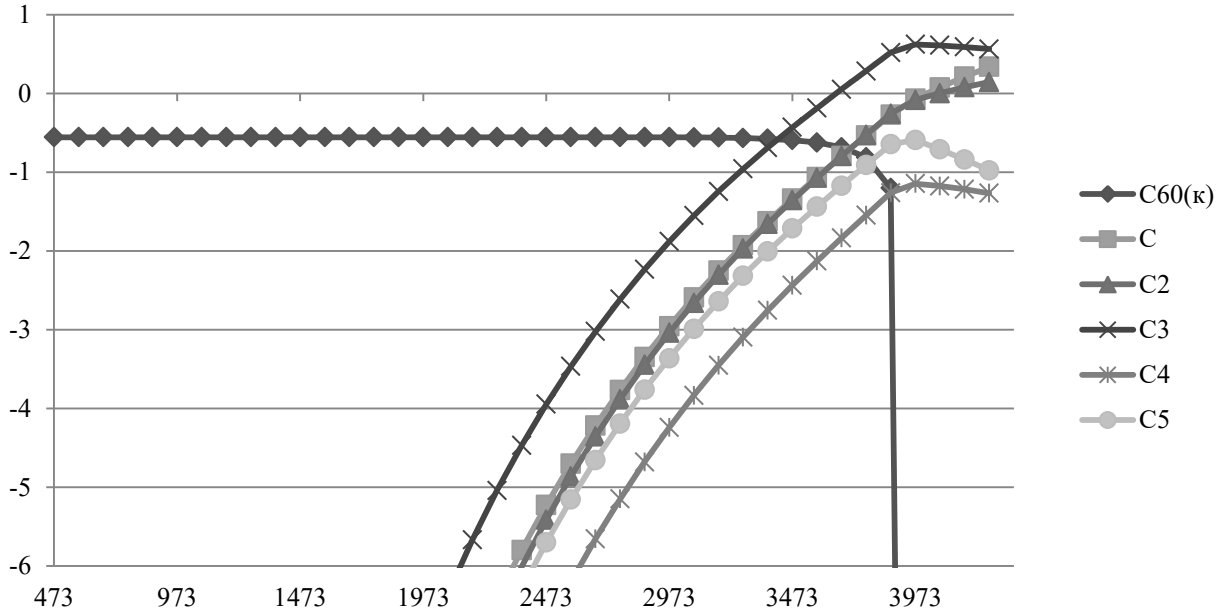


*Рис.1.*Баланс углерода в системе C_{60}–Ar.

В температурном интервале от 473 К до 2273 К содержание конденсированного C_{60} в системе C_{60}–Ar остается неизменным и составляет 0,277 моль/кг. В интервале температур от 2373 К до 3273 К содержание конденсированного C_{60} уменьшается до 0,271 моль/кг. Это вызвано началом протекания процесса сублимации конденсированного компонента системы и появлением газообразных C, C_2, C_3, C_4, C_5. В промежутке от 3373 К до 3873 К содержание конденсированного C_{60} уменьшается параболически до 0,063 моль/кг. При температуре 3773 К наблюдается точка перегиба. Дальнейшее повышение температуры приводит к линейному уменьшению содержания конденсированного C_{60}.

Содержание пара C_3 в интервале температур от 2273 К до 3873 К увеличивается параболически и достигает 3,304 моль/кг. При температуре 3873 К наблюдается точка перегиба. В температурном интервале от 3873 К до 3973 К интенсивность увеличения содержания пара C_3 уменьшается; содержание газообразного C_3 достигает максимального значения – 4,194 моль/кг. Повышение температуры до 4273 К приводит к линейному уменьшению содержания пара C_3 до 3,650 моль/кг.

В промежутке температур от 2273 К до 3973 К содержание газообразных C и C_2увеличивается параболически до 0,855 моль/кг и 0,825 моль/кг. При температуре 3973 К наблюдается точка перегиба кривых зависимостей содержания газообразный C и C_2 от температуры. Это связано со

стремительным уменьшением содержания конденсированного C_{60}, а также уменьшением содержания газообразных C_3, C_4, C_5 в системе C_{60}–Ar. Повышение температуры от 3973 К до 4273 К приводит к уменьшению интенсивности увеличения содержания паров С и C_2; максимальное значение достигается при температуре 4273 К – 2,178 моль/кг и 1,391 моль/кг соответственно.

Содержание паров C_4 и C_5 в интервале температур от 2273 К до 3973 К увеличивается параболически и достигает 0,072 моль/кг и 0,256 моль/кг. При температуре 3973 К на графиках зависимости концентраций газообразных C_4 и C_5 наблюдается точка перегиба, что обусловлено сокращением содержания конденсированного C_{60} и увеличению концентраций газообразных С и C_2. В интервале температур от 3973 К до 4273 К содержание паров C_4 и C_5 линейно уменьшается до 0,054 моль/кг и 0,105 моль/кг соответственно.

Согласно результатам компьютерного эксперимента, фуллерен C_{60} сохраняет термическую устойчивость вплоть до температуры, превышающей 3773 К.

Список литературы:

1. Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Мухгалин В.В. и др. Термическая стабильность фуллеренов C_{60} // Химия и химические технологии. – 2013. – Т. 56. – №5. – С. 57-60.

2. Бородин В.И., Трухачева В.А. О температурной стабильности фуллеренов // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – №1. – С. 82-84.

3. Бородин В.И., Трухачева В.А. Термическая устойчивость фуллеренов // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 14. – С. 53-55.

4. Никонова Р.М., Поздеева М.А., Ладьянов В.И. и др. О влиянии температуры на устойчивость фуллеренов/фуллеритов // Вестник Удмуртского университета. – 2007. – №4. – С. 58-63.

5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352с.

6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Компьютерное моделирование образования различных конденсированных форм углерода // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – №8. – С. 1366-1370.

7. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка термодинамических свойств ряда конденсированных углеродных соединений // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – №3. – С. 424-428.

8. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – №2. – С. 217-220.

9. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных конденсированных «малых» самоассоциатов углерода и некоторых металлов // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 392. – №5. – С. 653-656.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ЕГО НАГРЕВЕ ОТ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 300 °С

ON THE CHANGES OFA COMPOSITION OF GRAPHEN OXIDE AEROGEL AT HEATING FROM ROOM TEMPERATURE TO 300 °C

Sergey Baskakov
PhD in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Problems of Chemical Physics RAS
Chernogolovka, Moscow Region, Russia
E-mail: sabaskakov@gmail.com
Yulia Baskakova
PhD in Chemistry, Junior Researcher
Institute of Problems of Chemical Physics RAS
Chernogolovka, Moscow Region, Russia
E-mail: ybaskakova@yandex.ru
Yury Shulga
PhD in Chemistry, Head of the Laboratory
Institute of Problems of Chemical Physics RAS
Chernogolovka, Moscow Region, Russia
E-mail: yshulga@gmail.com

Баскаков Сергей Алексеевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Институт проблем химической физики РАН
Россия, Московская область, г. Черноголовка
E-mail: sabaskakov@gmail.com
Баскакова Юлия Владимировна
к.х.н., младший научный сотрудник
Институт проблем химической физики РАН
Россия, Московская область, г. Черноголовка
E-mail: ybaskakova@yandex.ru
Шульга Юрий Макарович
к.х.н., и.о. зав. лабораторией
Институт проблем химической физики РАН
Россия, Московская область, г. Черноголовка
E-mail: yshulga@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Получен аэрогель оксида графена и методами оптической фотографии, ИК спектроскопии и элементного анализа исследовано влияние отжига на воздухе на его свойства.

ABSTRACT

An aerogel of graphene oxide was obtained. Optical photography, IR spectroscopy and elemental analysis have been used to study the effect of annealing in air on its properties.

Ключевые слова: аэрогель из оксида графена; нагрев на воздухе; элементный анализ; ИК спектроскопия.

Keywords: Aerogel from graphene oxide; heating in air; element analysis; IR spectroscopy.

Аэрогели оксида графена, восстановленного оксида графена и композитов на их основе широко исследуются [1-5]. Перспективность этих материалов, прежде всего, связывают с их малым удельным весом (вплоть до 0.16 мг/см^3 [1]) и высокой удельной поверхностью (вплоть до 960 м^2/г [2]). Специальные обработки и/или введение модифицирующих добавок позволяют получать достаточно прочные аэрогели с хорошей проводимостью [3-5] (вплоть до 500 См/м [5]). Область возможного применения модифицированных аэрогелей достаточно широкая: катализаторы, адсорбенты тяжелых металлов, масел и красителей, электроды батарей и суперконденсаторов, сенсоры, и т.д.

Задача настоящего исследования заключалась в изучении влияния низкотемпературного нагрева на состав и строение аэрогеля из оксида графена (АОГ). Понятно, что АОГ получить легче, чем аэрогель из восстановленного оксида графена (АВОГ). При этом возникает естественный вопрос – можно ли восстановить АОГ, не разрушая его. Очевидно, что восстановления с использованием водных растворов восстановителя исключено, поскольку АОГ при контакте с водой моментально смачивается, теряет свою форму и превращается в

жидкую субстанцию черно-серого цвета. В настоящем докладе мы описываем влияние низкотемпературного отжига на состав и строение АОГ. Отжиг проводили на воздухе. Тем не менее уже при температуре 170° С происходит резкое увеличение концентрации углерода в аэрогеле, т.е. происходит его карбонизация, которую в некоторых аспектах можно считать также и восстановлением.

Методика приготовления гранулированного аэрогеля состояла в следующем: суспензию оксида графена концентрацией 15 мг/мл медленно прикапывали с помощью шприца-дозатора в стеклянный сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. После замерзания, капли в виде гранул опускаются на дно сосуда. Замороженные гранулы сушили лиофильным методом.

На рис. 1 представлены фотографии гранул АОГ до и после отжига. Из представленных фотографий видно, что отжиг несколько меняет цвет АОГ – с темно-коричневого на черный.

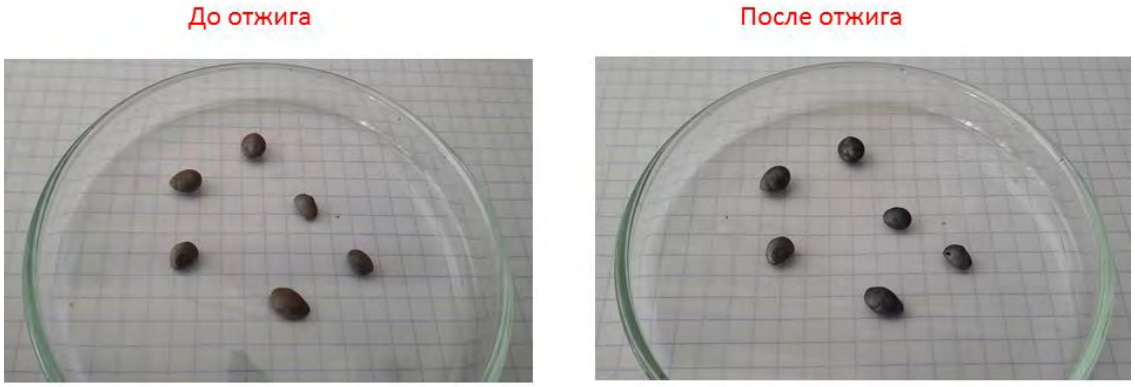


Рис.1. Фотографии гранул АОГ до и после отжига при 250° С на воздухе.

Форма гранул в первом приближении при таком отжиге практически не меняется.

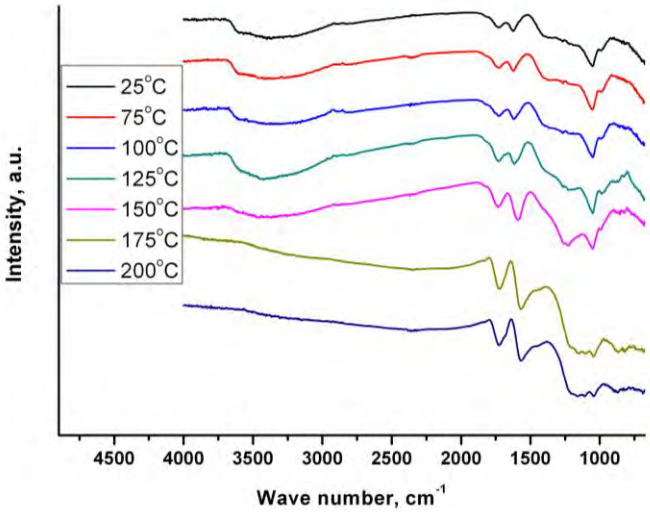


Рис.2. НПВО ИК спектры АОГ после отжига на воздухе при разных температурах.

ИК спектры (рис.2) однозначно указывают на уменьшение содержания ОН групп (широкая полоса поглощения в области 3700–310 $см^{-1}$) в АОГ в результате отжига.

На рис. 3 представлен график зависимости содержание углерода в АОГ, определенного методом элементного анализа, от температуры нагрева. Видно, что уже при 75° С происходит заметное увеличение содержание углерода в АОГ.

Наиболее интенсивно процесс карбонизации АОГ происходит в температурном интервале 150–175°C. Из литературы известно, что в процессе нагрева при низких температурах в атмосферу выделяются в основном такие газы, как H_2O и CO_2 [6]. Выделение этих молекул приводит к увеличению содержания углерода в АОГ, а образование молекулы CO_2 из двух эпоксидных групп можно считать процессом восстановления АОГ.

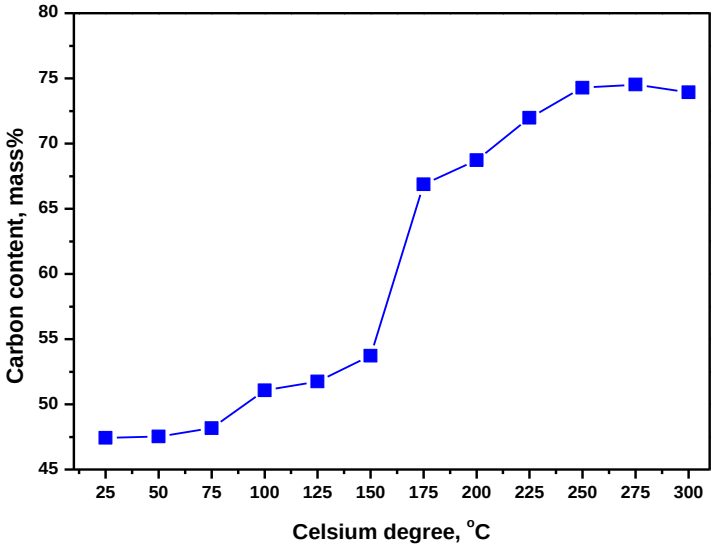


Рис.3. Зависимость содержания углерода в АОГ от температуры нагрева в атмосфере воздуха.

Отметим также, что после отжига выше 175 °C аэрогель перестает растворяться в воде даже при ультразвуковом облучении.

Работа поддержана проектом РНФ № 15-13-00166.

Список литературы:

1. Sun H., Xu Z., Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. Advanced Materials, 2013, Vol. 25, pp. 2554–2560.

2. Zhang L., Shi G. Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol. 115, pp. 17206–17212.

3. Worsley M.A., Pauzauskie P.J., Olson T.Y., et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol. 132, pp. 14067–14069.

4. Zhang X., Sui Z., Xu B., et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, pp. 6494-6497.

5. Pham H.D., Pham V.H., Cuong T.V., et al. Synthesis of the chemically converted grapheme xerogel with superior electrical conductivity. Chemical Communications, 2011, Vol. 47, pp. 9672–9674.

6. Shulga Y.M., Martynenko V.M., Muradyan V.E., et al. Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide. Chemical Physics Letters, 2010, Vol. 498, pp. 287-291.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ИЗДЕЛИЯХ ВООРУЖЕНИЯ, ВОЕННОЙ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ (ВВСТ)

THE POSSIBILITY OF USING CARBON NANOSTRUCTURES IN PRODUCTS OF WEAPONS, MILITARY AND SPECIAL EQUIPMENT

Sergey Blinov
PhD in technical sciences
Associate Professor at the Department of Chemistry and ecological engineering
Federal State Institution of Higher Education «Russian University of Transport»
Moscow, Russia
E-mail: blinov-tambov@yandex.ru
Ekaterina Blinova
Postgraduate at the Department of Social and general psychology
Russian State Social University
Russia, Moscow
E-mail: ekaterina_blinov@bk.ru

Блинов Сергей Валентинович
к.т.н., доцент кафедры «Химия и инженерная экология»
ФГБОУ ВО «Российский университет транспорта» (МИИТ)
Россия, г. Москва
E-mail: blinov-tambov@yandex.ru
Блинова Екатерина Юрьевна
аспирант кафедры «Социальная и общая психология»
Российский государственный социальный университет
Россия, г. Москва
E-mail: ekaterina_blinov@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены некоторые области применения углеродных наноструктурных материалов при разработке образцов вооружения, военной и специальной техники.

ABSTRACT

Some areas of application of carbon nanostructured materials in the development of weapons, military and special equipment are considered.

Ключевые слова: графен; углеродные нанотрубки.
Keywords: grapehene; carbon nanotubes.

Характерной особенностью развития ведущих экономически развитых стран является переход к инновационной экономике, внедрение перспективных разработок, принципиально новых высоких технологий во все сферы деятельности человека. Одним из приоритетных направлений развития научно-технического прогресса в мире являются нанотехнологии. При этом данное направление зачастую рассматривается как рычаг, способный обеспечить политическое, финансовое и военное превосходство.

Исследования, направленные на обеспечения национальной безопасности, играют особую роль в укреплении обороноспособности страны. Научные организации армий ведущих государств активно поддерживают прорывные фундаментальные исследования в области создания новых материалов.

США является лидером в военных нанотехнологических разработках. Нанонаука и нанотехнологии были внесены в число шести стратегических направлений исследований оборонного значения этой страны еще в 1996 году. Рассмотрим некоторые проекты, финансируемые Министерством обороны этой страны.

Одним из основных направлений исследований института BiMaT (Biologically Inspired Materials Institute), который был создан как единое виртуальное исследовательское пространство для реализации долгосрочной программы NASA в области наук о материалах, является создание материалов со способностью самостоятельно восстанавливать повреждения. Основным кандидатом на роль вещества с автоматическим воссозданием структуры учѐные называют графен. Описан процесс спонтанного схлопывания дефектных участков за счѐт взаимодействия между соседними атомами углерода. Эффект наблюдался при комнатной температуре и успешность закрытия дефекта напрямую зависела от его размера. Данная работа интересна как для оптимизации технологии синтеза графена, так и в целях разработки новых самовосстанавливающихся материалов.

Во время войн в Ираке и Афганистане армия США потеряла несколько тактических беспилотников из-за их обледенения. Компания Battle предложила покрыть поверхность летательного аппарата нагревающимся слоем, созданным на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Материаловед компании Эми Хейнц разработала покрытие для поверхностей, подверженных обледенению [1]. Общая толщина покрытия поверхности самолета составляет 0,51 мм и состоит из 5 слоев, включая слой с УНТ. Испытания созданного покрытия (рис. 1), проведенные в климатической камере, показали эффективность работы УНТ, как нагревательных элементов.

Рис.1. Элемент крыла с покрытием.

В ходе выполнения программы CERA (Carbon Electronics for Radio Frequency Applications) для военных электронных систем была разработана технология получения графеновой пленки и ее применение для создания транзисторов (рис. 2) [5]. Проведенные исследования показали, что подвижность носителей в условиях полевого эффекта достигает 6 000 см^2, что в 6 – 8 раз выше, чем у современных полупроводниковых полевых транзисторов.

Применение наноструктур при создании новых материалов является наиболее перспективным направлением. Ведущие экономические державы ежегодно инвестируют в нанотехнологии для военных целей. США являются лидером по объемам инвестиций. В табл. 1 представлена обобщенная

информация по финансированию правительством США нанотехнологичных проектов Министерства обороны США (Department of Defense USA) [2].

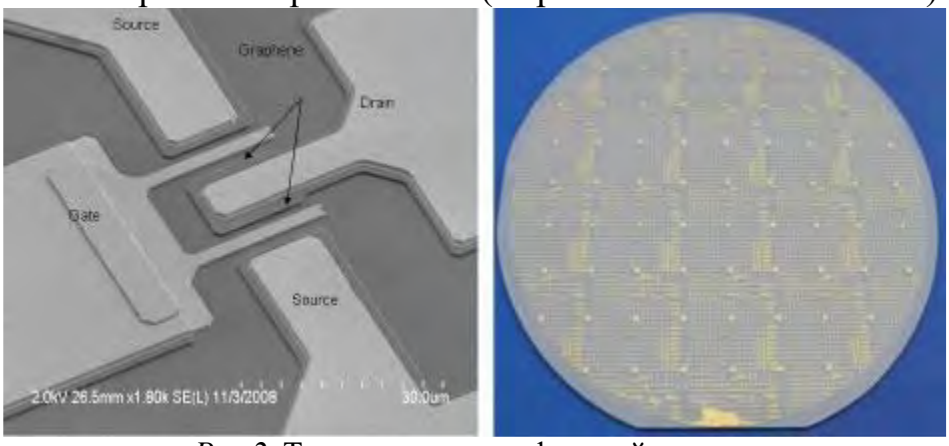


Рис.2. Транзистор на графеновой пленке.

Таблица 1.

Наименование программы	Объем финансирования, тыс. дол. США		
	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Наномасштабные / биоиндустриальные и метаматериалы	22 140	17 210	21 300
Основы наноразмерных эффектов	16 543	14 100	20 045
Наноматериалы in vivo	14 500	9 765	-

Комплексное использование нанотехнологий в оборонной промышленности способно кардинально изменить характер ведения боевых действий, характер современной войны. Отечественные и зарубежные военные эксперты сходятся во мнении, что их применение является одним из прорывных направлений развития систем вооружения, связи, элементов экипировки военнослужащих, средств радиационной, биологической, химической разведки и военной медицины.

Список литературы:

1. Peck, M. De-icing with nanotubes / M. Peck // Aerospace America. – 2016. – July/August Bulletin, – P. 12-14.

2. Fiscal Year (FY) 2017 Preside nt’s Budget Submission / U.S. Departament of Defense. – Washington, 2016. – 356 p.

3. Breakthrough Technologies for National Security / DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency). Arlington VA, 2015. – 41 p.

4. Review of DARPA FY 2015 Research Programs / DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency). Arlington VA, 2014. – 94 p.

5. Defense Nanotechnology Research and Development Program / U.S. Departament of Defense. – Washington, 2009. – 54 p.

6. Альтман, Ю Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений / Ю. Альтман; пер. с англ. А.В. Хачояна. – М.: Техносфера, 2006. – 424 с.

7. Final Technical Report / DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency). Arlington VA, 2005. – 14 p.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ САЖЕЙ

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MULTIBINDER POLYMER COMPOSITE FILLED WITH NANOSIZED CARBON BLACK

Igor Burmistrov
PhD, Dep. of Chemistry and Chemical Technology of Materials
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: glas100@yandex.ru
Nikolay Gorshkov
PhD, Dep. of Chemistry and Chemical Technology of Materials
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: navigator03@rambler.ru
Sergey Anshin
engineer
NUST "MISiS"
Moscow, Russia
E-mail: asm51@bk.ru

Бурмистров Игорь Николаевич
д.т.н., профессор
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: glas100@yandex.ru
Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., доцент
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: navigator03@rambler.ru
Аншин Сергей Михайлович
инженер
НИТУ «МИСиС»
Россия, г. Москва
E-mail: asm51@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию влияния многокомпонентного полимерного связующего на электропроводность композитов на основе наноструктурной углеродной сажи. Композиты были приготовлены на 2-валковом смесителе. При исследовании структуры композитов методом электронной микроскопии было показано присутствие различных областей в объеме связующего с различным характером распределения сажи. Для серии материалов показано увеличение электропроводности на 5 порядков при изменении отношения термопласта и эластомера в составе связующего (при постоянном содержании электропроводного наполнителя). Получена зависимость проводимости композита от содержания сажи и рассчитан порог перколяции, составляющий 2,9 % об.

ABSTRACT

The results on the investigation of the effect of a multicomponent polymer binder composition on the electrical conductivity of composites filled with carbon black are reported. Composites were prepared using a twin-roller mixer. The presence of various regions in the bulk of the binder and different distributions of carbon black in different binders regions was investigated by scanning electron microscopy. An increase in the electrical conductivity by 5 orders of magnitude when the ratio of the thermoplastic to the elastomer in the binder changed (at a constant CB content) was found. The dependence of the carbon black content on the conductivity of composites was also obtained and the percolation threshold (2.9 % vol.) was determined.

Ключевые слова: углеродная сажа; полимер; композит; проводимость; перколяция.

Keywords: carbon black; polymer; composite; conductivity; percolation.

Электропроводящие полимерные композиты находят широкое применение в различных областях техники, например для производства: резистивных нагревателей, электромагнитной защиты от помех, датчиков температуры и давления и т. д. Существует множество различных наполнителей для улучшения электропроводности полимера. К ним относятся металлические порошки, графит и графен, углеродные волокна, сажа (CB) [1], углеродные нанотрубки (CNT) и т. д. [2 – 4]. Нанодисперсные наполнители показывают лучшие характеристики с точки зрения высоких электрических проводимостей при низких порогах перколяции [5 – 7]. Среди них технический углерод является наиболее часто используемым проводящим наполнителем в полимерных композитах в связи высокой проводимостью и низкой стоимостью. В настоящей работе мы исследовали влияние состава многокомпонентной матрицы на электропроводность композитов, наполненных наноструктурной сажей.

В качестве матрицы композита использовали смесь термопласта - полипропилена (ПП) с эластомером – смеси стирол-этилен-бутилен-стирольного каучука (SEBS) с индустриальным маслом (И40). Состав экспериментальных образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав композитов на основе смеси ПП и SEBS/И40, наполненной сажей Printex XE 2-B.

Номер образца	Состав композита, масс. %		
	ПП	SEBS/И40 = 10/8	Printex XE 2-B
1	5	85	10
2	15	75	10
3	30	60	10
4	50	40	10
5	60	30	10
6	80	10	10

Равномерность распределения сажи в матрице композита различна для составов с разным соотношением термопласта (ПП) и эластомера (SEBS/И40). При низкой концентрации ПП (образец 1) сажа образует крупные агрегаты, плохо соприкасающиеся друг с другом (рис. 1, C).

Увеличение содержания ПП (образец 3) приводит к улучшению однородности распределения сажи в композите (рис. 2, D), однако, когда его содержание составляет более 50 масс. % (образец 4), в композите наблюдается образование отдельных областей, почти свободных от сажи (рис. 2, E), а электрическая проводимость увеличивается. Скорее всего, области, почти свободные от сажи – это выделившийся в отдельную фазу ПП.

Когда содержание ПП увеличивается до 80 % (рис. 2, F), распределение сажи становится визуально более однородным, но при более внимательном рассмотрении можно видеть, что материал также содержит фракцию связующего без частиц сажи, но она распределена аналогично взаимопроникающим сеткам в смеси взаимонерастворимых полимеров.

Схематическое изображение механизма влияния состава связующего на проводимость приведено на рис. 1 (B и H).

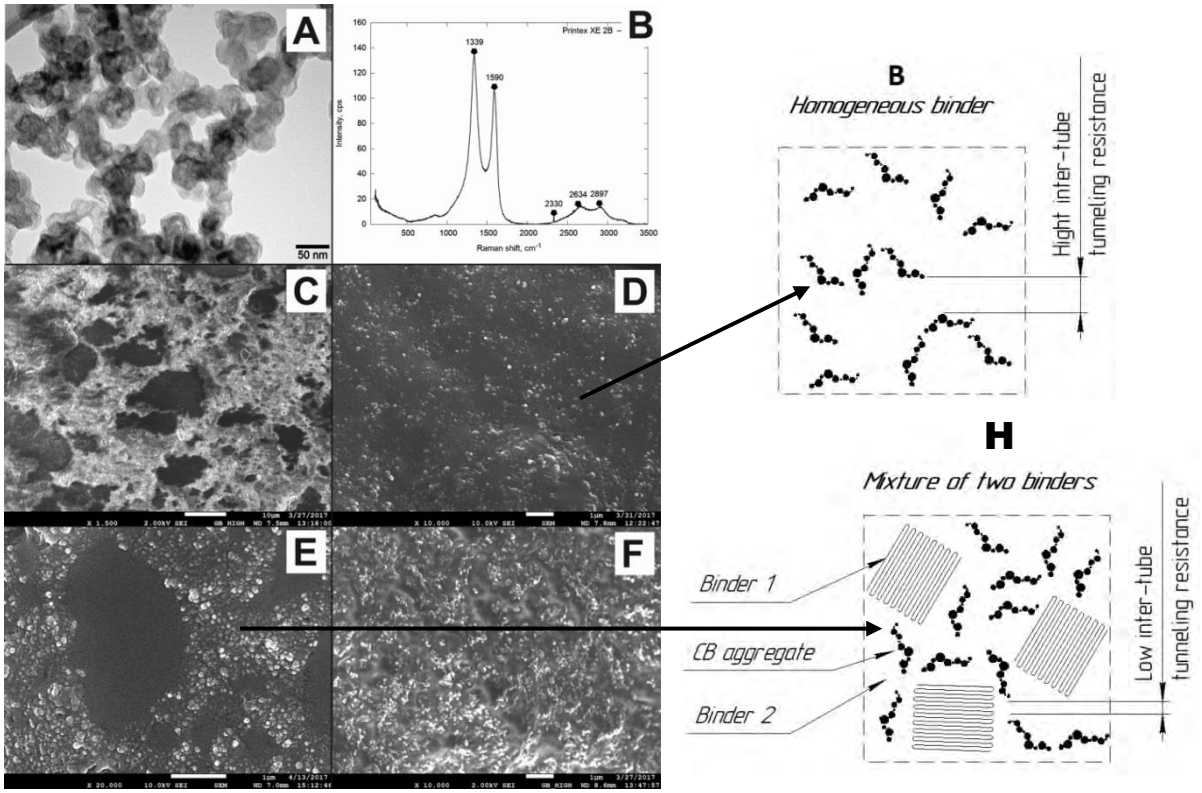


Рис.1. A – Структура (A) и спектр комбинационного рассеяния сажи Printex XE 2-B (B), структура композитов на основе полипропилена и сажи: PP-S-85 (C), PP -S-60 (D), PP-S-40 (E), PP-S-10 (F); схематическое представление механизма влияния смеси двух связующих на формирование перколяционной сети в гомогенном (G) и мультифазном (H) связующем.

Исследование влияния концентрации сажи на проводимость и расчет порога перколяции [1, 8] для образца со составом связующего, соответствующим образцу № 6 (табл. 1), представлено на рис. 2.

График log (σ_{dc}) – log (f-f_c) для концентраций выше порога перколяции показан на рис. 2. Из этой линейной зависимости был найден порог перколяции f_c = 2,8 об. % и критическая постоянная t = 1,18.

В работе показано существенное влияние состава и структуры связующего на проводимость композитов, получены термопластичные композиты на основе сажи с порогом перколяции 2,9 % об. Существенное влияние соотношения компонентов в связующем на проводимость объясняется локализацией электропроводящего наполнителя в эластомерной фазе, что обеспечивает формирование в композите проводящей сетки с существенно более высоким содержанием наполнителя и более низким сопротивлением между его частицами.

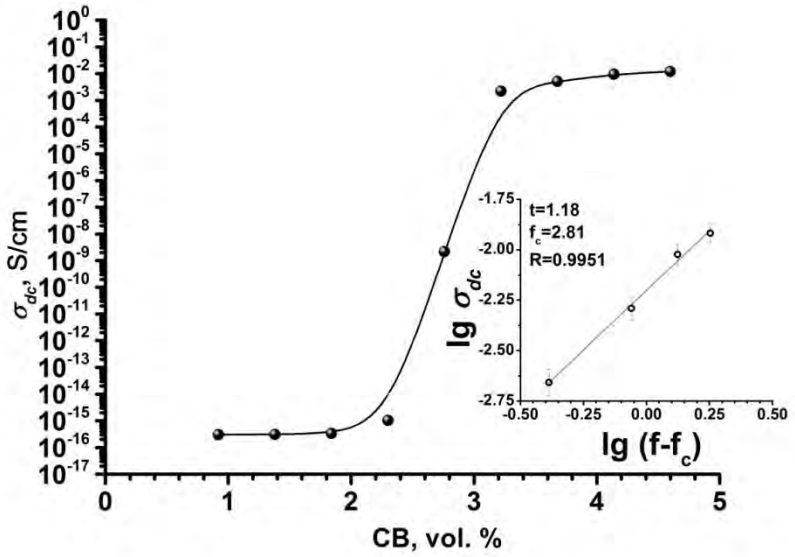


Рис.2. Влияние содержания наполнителя (для связующего состава ПП-S-60) на проводимость постоянного тока композитов и перколяции в сплошной линии (вставка: lg-lg –график для определения критического показателя *t*).

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.1434.2017/4.6

Список литературы:

1. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., et. al. Mechanical and electrical properties of ethylene-1-octene and polypropylene composites filled with carbon nanotubes. Composites Science and Technology, 2017, Vol. 147, pp. 71-77.

2. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., et. al. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT, Composites Science and Technology, 2016, Vol. 129, pp. 79-85.

3. Schüler R., Petermann J., Schulte K., et. al. Percolation in carbon black filled epoxy resin. Macromolecular Symposia, 1996, Vol. 104, pp. 261-268.

4. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in-Iron particles loaded-polymer composites. Composites Part A., 2003, Vol. 34, pp. 1187-1198.

5. Thostenson E.T., Li C., Chou T.W. Nanocomposites in context. Composites Science and Technology, 2005, Vol. 65, pp. 491-516.

6. Sumfleth J., Buschhorn S.T., Schulte K. Comparison of rheological and electrical percolation phenomena in carbon black and carbon nanotube filled epoxy polymers. Journal of Materials Science, 2011, Vol. 46, pp. 659-669.

7. Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. MRS Bulletin, 2007, Vol. 32, pp. 348-353.

8. Abazine K., Anakiou H., Hasnaoui M. E., et al. Electrical conductivity of multiwalled carbon nanotubes/polyester polymer nanocomposites. Journal of Composite Materials, 2016, Vol. 50, pp. 3283-3290.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И РЕГУЛИРУЕМОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

ALUMINUM-CARBON NANOTUBES COMPOSITE MATERIAL WITH HIGH STRENGTH AND ADJUSTABLE HEAT CONDUCTIVITY

Aleksei Vozniakovskiy
PhD student
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Alexey_inform@mail.ru
Tatiana Koltsova
PhD
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: annelet@yandex.ru
Sergey Kidalov
PhD
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru
Aleksandra Skvortsova
leading specialist
CRISM "Prometey"
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: hlobystic@mail.ru

Возняковский Алексей Александрович
аспирант
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Alexey_inform@mail.ru
Кольцова Татьяна Сергеевна
к. т. н.
ФГАОУ ВО "СПбПУ"
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: annelet@yandex.ru
Кидалов Сергей Викторович
к. ф.-м. н.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru
Скворцова Анна Николаевна
ведущий специалист
ФГУП ЦНИИ КМ "Прометей"
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail:hlobystic@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Нами был получен композиционный материал состава алюминий-углеродные нанотрубки (УНТ) с твердостью в 60 НВ и теплопроводностью 45 – 150 Вт/(м*К) и плотностью 2,7 г/см^3. Для достижения такого результата мы использовали CCVD метод синтеза УНТ на поверхности частиц порошка алюминия с последующей компактацией методом горячего прессования. Было установлено, что ключевым параметром, влияющим на свойства материала, является температура во время компактирования. Полученный композит может использоваться в качестве конструкционного материала во множестве отраслей в т.ч. и в металлических 3D принтерах.

ABSTRACT

We have obtained composite material aluminum-carbon nanotubes (CNT) with a hardness of 60 HB and a thermal conductivity of 45– 150 W/(m*K) and a density of 2,7 g/cm^3. To achieve this result, we used the CCVD method of CNT synthesis on the surface of aluminum powder particles followed compacting by hot-pressing method. It was found that the key parameter affecting the properties of the material is the temperature during hot-pressing. The resulting composite can be used as a structural material in a variety of industries, including and in metal 3D printing.

Ключевые слова: алюминий; углеродные нанотрубки; композиционный материал; твердость; теплопроводность.

Keywords: aluminum; carbon nanotubes; composite material; hardness; thermal conductivity.

Алюминий является одним из самых распространѐнных конструкционных материалов в промышленности за счет его низкого удельного веса и дешевизны. Однако, как и любой материал, он не лишен недостатков, а именно, алюминий имеет низкую твердость. Также алюминий обладает высокой теплопроводностью (237 Вт/(м*К)), что может быть как достоинством (теплоотвод), так и недостатком (теплоизолятор). Часто для решения конкретной задачи требуется обеспечивать тот или иной уровень теплопроводности материала. В данной работе мы предлагаем подойти к проблеме повышения характеристик алюминия с точки зрения композиционных материалов.

В качестве исходного материала нами был взят порошок алюминия марки ПА-4. После пробоподготовки путем вакуумной термообработки на порошок алюминия был нанесен металл-катализатор в виде нитрата никеля. Нитрат никеля был восстановлен до чистого металла последовательным разложением до оксида никеля, с восстановлением последнего в атмосфере водорода. Концентрация металла-катализатора составила 0,02 масс. %. После нанесения металла-катализатора на поверхности частиц алюминия были выращены многостенные углеродные нанотрбуки (МУНТ) методом CCVD.Результаты СЭМ исследований представлены на рис 1.

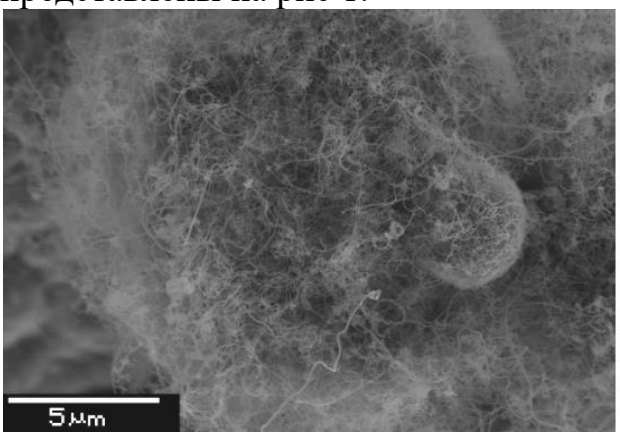


Рис.1. СЭМ фотография алюминиевых частиц с выращенными на поверхности МУНТ.

Концентрация МУНТ составила 1 масс. %. После синтеза МУНТ полученный порошок композита алюминий-МУНТ спекался в прессе ДА 0040 в диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при давлении 2 – 5 ГПа, температуре 400–1600℃ и времени выдержки 15–600 секунд. Далее композиционный материал алюминий-УНТ будет для краткости обозначаться ALT. Плотность композита после спекания составляла 2,7 ± 0.05 г/см^3, что было показано методом гидростатического взвешивания. На рис. 2 представлены зависимости твердости (A) и теплопроводности (B) от температуры спекания при 2,5 и 5 ГПа в течение 60 секунд.

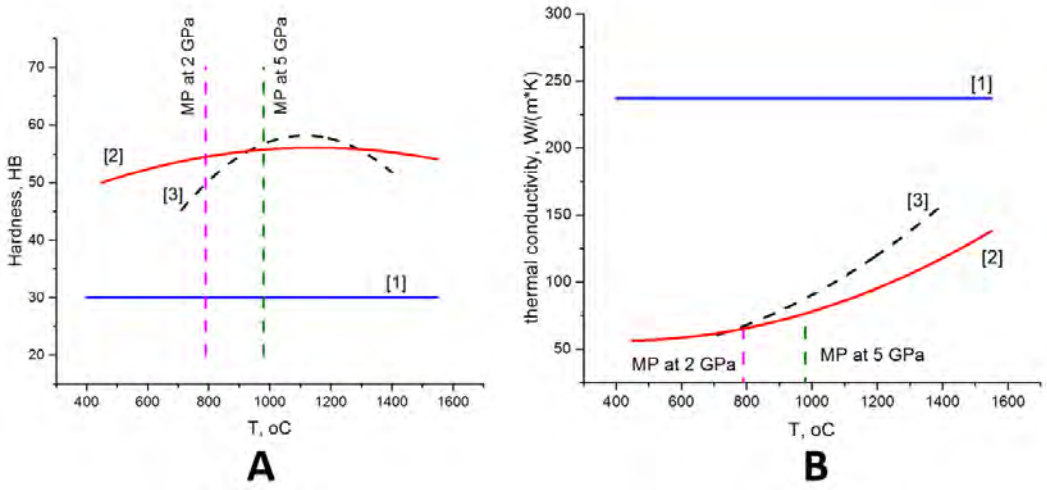


Рис.2. A – зависимость твердости образца от температуры спекания;
B – зависимость теплопроводности образца при 20°Cот температуры спекания.
1– чистый алюминий, 2 – ALT при давлении 5 ГПа, 3–ALT при давлении 2,5 ГПа,
MP–температура плавления при соответствующем давлении.

Как видно из рис.2, нам удалось повысить твердость алюминия с 30 до 58–60 HB т.е. до 2 раз. Рост твердости до момента образования Al_3C_4 (720°C для образцов, спеченных при 5 ГПа) хорошо описывается соотношением Холла-Петча потому, что УНТ препятствуют росту зерна алюминия [1]. Однако, при повышении температуры начинает образовываться новая фаза – Al_3C_4 (что было подтверждено методом РФЭС), которая сначала приводит к росту твердости за счет улучшения связи между алюминием и УНТ через тонкий слой Al_3C_4, что было отмечено в работе [2], с последующим падением твердости, когда слишком большая доля УНТ переходит в карбид алюминия. Рост теплопроводности обуславливается постепенным разрушением УНТ и образованием Al_3C_4. Наши предположения относительно влияния Al_3C_4 на теплофизические и прочностные свойства образцов ALT были экспериментально подтверждены исследованием зависимости свойств композита от времени выдержки, результаты которых представлены на рис. 3.

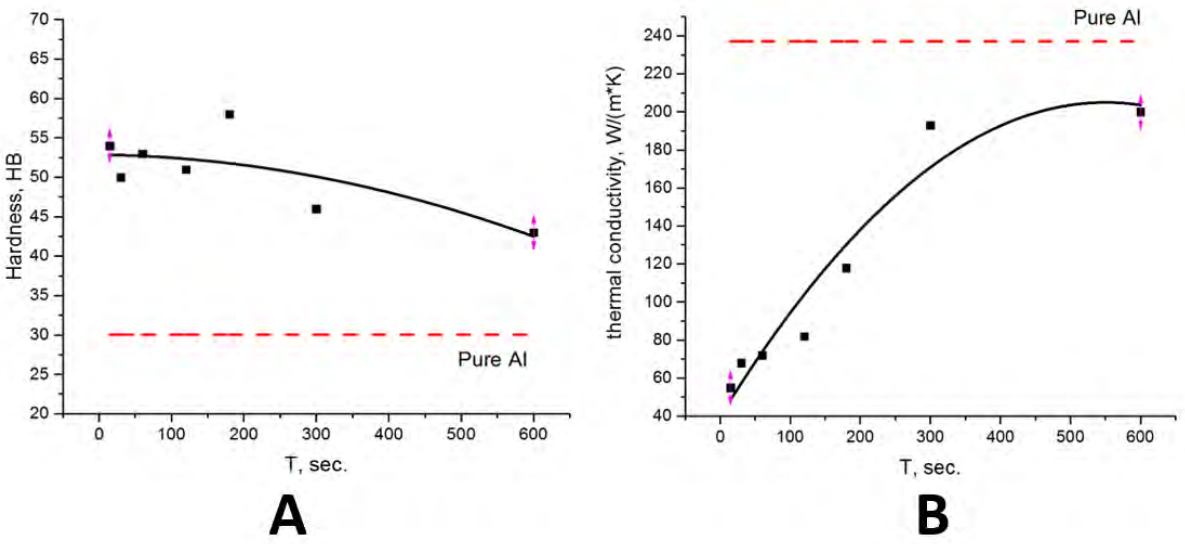


Рис.3. Зависимость твердости (А) и теплопроводности (В) от времени выдержки при спекании при 1000°С и давлении 2 ГПа.
Пунктиром представлены значения чистого алюминия.

Нами был получен композиционный материал алюминий – УНТ с 1 масс. % УНТ с помощью CCVD метода с последующим компактированием методом горячего прессования. Полученный композит имел плотность 2,7±0,05 г/см^3, что свидетельствует о высокой степени взаимодействия между матрицей и УНТ. Было установлено, что, регулируя температурное воздействие во время горячего прессования, можно получать композит алюминий-УНТ с твердостью до 60 НВ и теплопроводностью 45 – 150 Вт/(м*К). Было установлено, что, регулируя температурное воздействие во время горячего прессования, можно задавать скорость образования Al_3C_4, который играет ключевую роль в свойствах композита алюминий-УНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-01084.

Список литературы:

1. Скворцова, А.Н., Лычева, К.А., Возняковский, А.А. и др. Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов с углеродными нановолокнами // Физика и механика материалов. – 2016. – Т. 25. – С. 30-36.

2. Bakshi S.R., Agarwal A. An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. Carbon, 2011, Vol. 49, no. 2, pp. 533-544.

СИНТЕЗ ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА. ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

SYNTHESIS OF HYBRID NANOMATERIAL DETONATION NANODIMONDS-CARBON NANOTUBES. OBTAINING AND PROPERTIES

Aleksei Vozniakovskiy
PhD student
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Alexey_inform@mail.ru
Tatiana Koltsova
PhD
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: annelet@yandex.ru
Sergey Kidalov
PhD
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru
Alexandr Voznyakovskii
DSci Chem, Head of the Laboratory
Research Institute for Synthetic Rubber
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: voznap@mail.ru

Возняковский Алексей Александрович
аспирант
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Alexey_inform@mail.ru
Кольцова Татьяна Сергеевна
к. т. н.
ФГАОУ ВО "СПбПУ"
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: annelet@yandex.ru
Кидалов Сергей Викторович
к. ф.-м. н.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru
Возняковский Александр Петрович
д.х.н., заведующий сектором
ФГУП НИИСК
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: voznap@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Нами впервые был получен и охарактеризован гибридный углеродный наноматериал состава детонационные наноалмазы-углеродные нанотрубки (TDND) в виде порошка CCVDметодом. Исследования различными методами (SEM, TEM, X-RAY)показали успешность роста нанотрубок на поверхности агрегатов наноалмазов. Также нам удалось получить обратимую устойчивую водную суспензиюTDNDбез использования ПАВ с размером частиц 50 – 60 нм. Полученный гибрид может использоваться как добавка в композиционные материалы, как материал суперконденсаторов и как основа водной наножидкости.

ABSTRACT

We first obtained and characterized a hybrid carbon nanomaterial detonation nanodiamonds-carbon nanotubes (TDND) in the form of a powder using CCVD method. Studies by various methods (SEM, TEM, X-RAY) have shown the success of nanotube growth on the surface of nanodiamond aggregates. We also managed to obtain a reversible stable aqueous suspension of TDNDwith a particle size of 50–60 nm without using a surfactant. The obtained hybrid can be used as an additive in composite materials, as a material of supercapacitors and as a basis of an aqueous nanofluid.

Ключевые слова: гибридный материал; детонационные наноалмазы; углеродные нанотрубки.

Keywords: hybrid material; nanodiamonds; carbon nanotubes.

В настоящее время помимо исследования различных углеродных наноматериалов, таких как нанотрубки (УНТ), и различных форм алмаза, таких как алмазные пленки и детонационные наноалмазы (ДНА), активизировались работы по получению, исследованию и применению гибридных углеродных наноматериалов. Авторы этих работ объясняют свою мотивацию желанием получить новый материал, сочетающий в себе достоинства УНТ и алмаза, в частности, высокие прочностные свойства, высокую теплопроводность [1]. Однако, почти все полученные на данный момент гибридные материалы состава алмаз-УНТ представляют из себя пленки, что не позволяет использовать их во множестве отраслей, например, в качестве добавки в композиты. В представленном исследовании описаны способы создания и свойства гибридного материала состава ДНА-УНТ в виде порошка.

Для решения задачи получения гибридного материала состава ДНА-УНТ в виде порошка мы использовали хорошо известный CCVD метод роста УНТ на покрытой металлом-катализатором поверхности частиц порошков металлов [2]. В данной работе в качестве основы для роста УНТ использовался порошок промышленного ДНА марки ТАН производства СКТБ «Технолог" который покрывался кобальтом, служащим металлом-катализатором для роста УНТ. Прирост УНТ составил 30 масс. %. На рис. 1 представлены результаты СЭМ и ТЭМ исследований полученного гибрида (TDND).

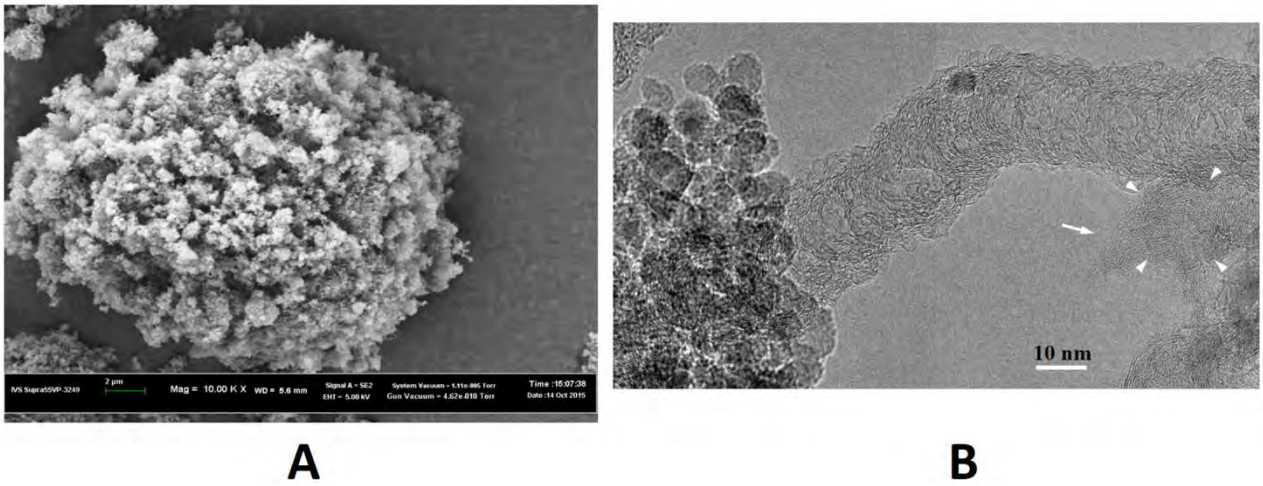


Рис.4. Фотографии гибридного материала TDND. A – СЭМ фотография, зеленый маркер – 2 мкм; B – ПЭМ фотография, белый маркер – 10 нм.

Использование CCVD метода позволило обеспечить высокую гомогенность материала за счет равномерного роста УНТ на поверхности агрегатов ДНА. Плотность гибрида, измеренная методом газовой пикнометрии, составила 2,504 г/см^3 при плотности исходного ДНА 3,1354 г/см^3. Измерения удельной поверхности и пористости образца показали, что

удельная площадь поверхности материала по теории БЭТ составляет 225 $м^2/г$. Полученная путем УЗ обработки устойчивая водная суспензия представлена на рис. 2.

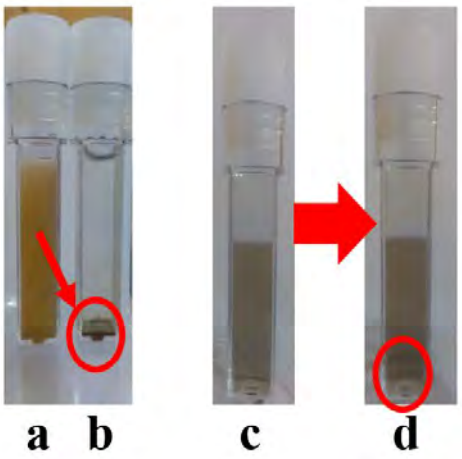


Рис.5. Суспензии гибридного материала TDND и сходного ДНА:
a – суспензия ДНА после 5 мин УЗ обработки, b – суспензия ДНА после 100 часов отстаивания (хорошо виден осадок), c–суспензияTDND после 5 мин УЗ обработки, d– суспензия TDND после 100 часов отстаивания (осадок отсутствует).

Измерения дисперсности частиц водной суспензии TDND методом DLS представлены на рис. 3.

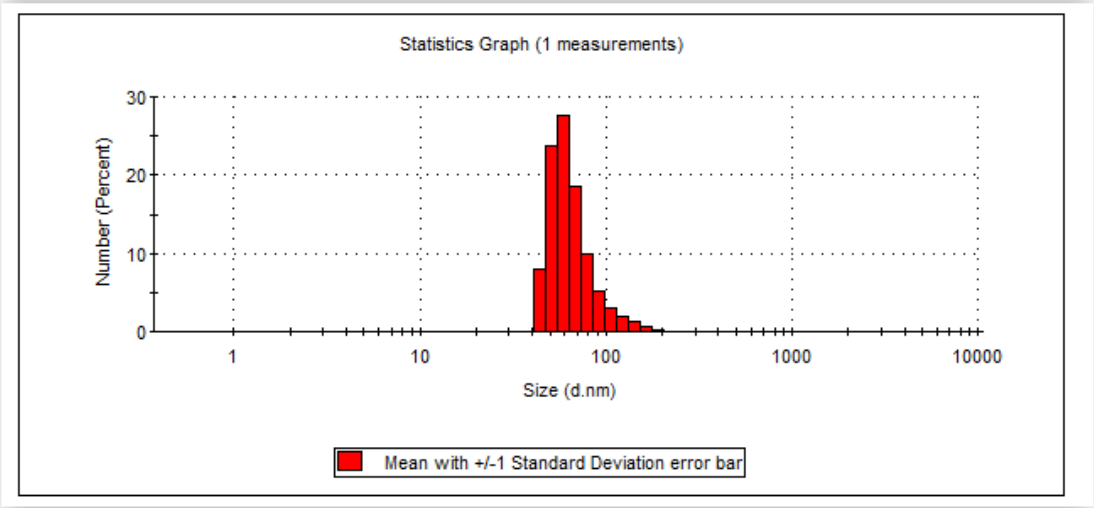


Рис.6. Дисперсность водной суспензии TDND (по количеству частиц).
Средний размер частиц составляет 50–60 нм.

Стабильность суспензии была подтверждена измерением дзета-потенциала на том же приборе (ZetasizernanoZS). Измеренный дзета-потенциал составил +40,3 мВ. Измеренная электропроводность суспензии TDND составила 0,00625 мСм/см, что на 1 порядок выше электропроводности исходной дистиллированной воды.

В работе впервые получен новый гибридный углеродный порошковый наноматериал состава ДНА-УНТ. Показано, что использованный технологический подход обеспечивает равномерный рост УНТ на ДНА, что позволяет получать высокую степень гомогенности материала.

Высокая гомогенность материала была достигнута за счет равномерного роста УНТ на агломератах ДНА. Плотность полученного гибридного материала составила 2,504 г/см^3, удельная поверхность гибрида составляет 225 м^2/г что типично для агрегатов ДНА. Была получена устойчивая водная суспензия TDND, что было подтверждено измерением дзета-потенциала, который составил +40,3 мВ. Размер частиц водной суспензии TDND составил 40–60 нм, что соответствует размерам агломератов ДНА.

Свойства полученных гибридных наночастиц были разными по сравнению с его отдельными компонентами. Результаты показывают полезность разработанных подходов CCVD метода для прямого синтеза порошковых наноструктурированных гибридов, в частности детонационные наноалмазы-углеродные нанотрубки.

Полученный наноматериал представляет собой порошок, получаемый по масштабируемой технологии. Это позволит использовать его в качестве добавки в композиционные материалы как в виде порошка, так и в виде водной суспензии, что открывает широкие возможности по созданию новых композитов на металлической и полимерной основе, а также наножидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-01084.

Список литературы:

1. Choudhary N., Hwang S., Choi W. Carbon nanomaterials: a review. In Handbook of Nanomaterials Properties, Springer Berlin Heidelberg. 2014, pp. 709-769.

2. Kol’tsova T.S., Shakhov F.M., Voznyakovskii A.A., et al. Fabrication of a compacted aluminum-carbon nanofiber material by hot pressing. Technical Physics, 2014, Vol. 59, no. 11, pp. 1626-1630.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИЛЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ

CARBONIFEROUS NANOSTRUCTURAL MATERIALSFOR THE DETOXICATION OF SOILS OF FARMLANDS

Yury Spiridonov
RAS Academician, Doctor of Biology, Prof.,
Head of the Department
FSBSI ARRI of Phytopathology
Golitsyno, Russia
Viktor Mukhin
Doctor of Technics, Prof., Acad. MANEB,
Head of the Laboratory
JSC "Neorganica"
Elektrostal, Russia
Nikolay Bogdanovich
Doctor of Technics, Prof., Chair of Chemistry and Chemical Technology Department
Northen (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov
Arkhangelsk, Russia
E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru
Nadezhda Voropaeva
Doctor of Chemistry, Prof., Acad. MANEB,
Chief researcher
All-Russian Rapeseed Research Institute
Lipetsk, Russia
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Vladimir Karpachev
Doctor of Agricultural Sciences, RAS corr. member, Prof., akad. MANEB
FSBSI ARRI of Rapeseed
Lipetsk, Russia
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Vladimir Gorshkov
Candidate of Agricultural Sciences,
Head of the Laboratory
FSBSI ARRI of Rapeseed
Lipetsk, Russia
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Gennady Travin
Candidate of Agricultural Sciences, Acting Director
FSBSI ARRI of Rapeseed
Lipetsk, Russia
E-mail: bionanotex_l@mail.ru

Спиридонов Юрий Яковлевич
Академик РАН, д.б.н., профессор,
заведующий отделом
ФГБНУ ВНИИ фитопатологии
Россия, г. Голицино
Мухин Виктор Михайлович
Д.т.н., профессор, академик МАНЭБ,
зав. лабораторией
ОАО «ЭНПО «Неорганика»
Россия, г.Электросталь
Богданович Николай Иванович
Д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии и химических технологий
ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова»
Россия, г. Архангельск
E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru
Воропаева Надежда Леонидовна
Д.х.н., профессор, академик МАНЭБ,
главный научный сотрудник
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса»
Россия, г. Липецк
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Карпачев Владимир Владимирович
Д.с.-х.н., член-корреспондент РАН, профессор, академик МАНЭБ,
ФГБНУ «ВНИИ рапса»
Россия, г. Липецк
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Горшков Владимир Иванович
К.с.-х.н., Заведующий лабораторией,
ФГБНУ «ВНИИ рапса»
Россия, г. Липецк
E-mail: bionanotex_l@mail.ru
Травин Геннадий Николаевич
к.с.-х.н., Врио Директора
ФГБНУ «ВНИИ рапса»
Россия, г. Липецк
E-mail: bionanotex_l@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены вопросы получения из первичных ежегодно возобновляемых углеродсодержащих сельхозостатков (соломы масличных капустных культур) наноструктурных материалов на основе активных углей для предотвращения загрязнения почвы токсикантами.

ABSTRACT

In article questions of prevention of pollution of the soil by toxicant with use of nanostructural materials on the basis of the active coals received from primary annually renewable carboniferous agricultural remains (straw of oil-bearing cabbage crops) are considered.

Ключевые слова: наноструктурные материалы; активные угли; детоксикация почв сельхозугодий от остаточных количеств пестицидов; экологизация сельского хозяйства.

Keywords: nanostructural materials; active coals; a detoxication of soils of farmlands from residual amounts of pesticides; greening of agriculture.

Как известно, активные угли (АУ) имеют более 200 сфер применения в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и др.Источником их полученияявляется самое разнообразное углеродсодержащее сырье, в том числе и огромное количество отходов растительного происхождения, в частности, ежегодно возобновляемые и неисчерпаемые сельхозостатки.

Целью данной работы является получение различными методами активных углей АУ из соломы масличных капустных культур (РАУ) для разработки новых функциональных (нано)материалов со специфическими свойствами сельскохозяйственного назначения.

Полученные активные угли из растительных сельхозостатков методами парогазовой (РАУ) и термохимической (АУ) активации [1] исследованы комплексом физико-химических, структурных и текстурных характеристик, оценена их адсорбционная способность и другие физико-химические показатели, которые приведены в табл. 1, 2. Как следует из приведенных в таблицах данных, полученные АУ и РАУ имеют различные физико-химические, структурные и текстурные характеристики.

Полученные данные сравнительных испытаний активных углей марки РАУ, полученных переработкой первичных растительных сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур парогазовой активацией, и АУ марок «Агросорб СО» и «DarcoGrowsafe M-1858», являющихся российским и международным стандартами активных углей (АУ), используемых в качестве детоксикантов почвы, по снятию пестицидной (в частности, гербицидной) нагрузки на примере гербицида Зингер, СП на тест - растениях ярового рапса в дозах 100и 200 кг/га показали, что в защите растений рапса от действия гербицида наивысшая эффективность установлена при применении активных углей марок «РАУ-рапс» (2,8% и 30,6% в дозах 100 и 200 кг/га), «РАУ-рыжик» (8,3% в дозе 200 кг/га), «РАУ-горчица» (22,5% в дозе 200 кг/га); «Агросорб СО» (27,8% в дозе 200 кг/га). Следует отметить, что наиболее эффективными из всех изученных марок оказались активные угли «РАУ-рапс» в дозах 100 и 200 кг/га, которые превосходили «Агросорб СО». При этом все испытанные РАУ в дозе 200 кг/га стимулируют рост тест-растений рапса на контрольных вариантах без внесения гербицида Зингер, СП от 16,7% («РАУ- редька»); 19,4% («РАУ-рыжик»); и 25,0% «РАУ-горчица») до 41,7% («РАУ-рапс»).

При анализе полученных данных таких же сравнительных испытаний активных углей АУ в дозах 100 и 200 кг/га, полученных переработкой первичных растительных сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур (рапса, горчицы, рыжика, редьки) термохимической активацией, выявлено, что эффективными оказались активные угли «АУ-рапс» (16,7% и 22,2% в дозах 100 и 200 кг/га), «АУ-рыжик» (22,2% в дозе 200 кг/га), «АУ-горчица» (5,6% в дозе 200 кг/га). Следует отметить, что наиболее эффективнымив защите растений рапса от действия гербицида из всех

изученных АУ оказались активные угли «АУ-рапс» в дозах 100 и 200 кг/га, а также «АУ-рыжик» в дозе 200 кг/га. При этом все испытанные АУ в дозе 200 кг/га способствовали стимулированию роста тест-растений рапса сорта Ратник в вариантах без внесения гербицида Зингер, СП от 5,6% («АУ-рыжик» и «АУ-горчица») до 27,8% («АУ-рапс») за исключением «АУ-редька» (0%).

Таблица 1. Характеристика активных углей «РАУ».

Образец соломы	Суммарный объѐм пор, $см^3/г$	Объѐм сорбцион-ного пространства, $см^3/г$	Насыпная плотность, $г/дм^3$	Адсорбцион-ная способность по:		Зола общая, %
				йоду, %	МГ, мг/г	
Рапс	4,14	0,28	135	39	87	16,5
Рыжик	2,435	0,69	140	23	29	15,6
Редька	2,55	0,20	131	31	69	26,2
Горчица	2,81	0,57	111	56	67	27,3

Таблица 2. Характеристика активных углей «АУ».

Образец	Средняя ширина пор, нм	Суммарный объѐм пор по БЭТ, $см^3/г$	Объѐм микропор по БЭТ, $см^3/г$	Доля микропор, %	Удельная поверхность, $м^2/г$
Рапс	1,12	0,210	0,160	76,2	314
Рыжик	1,12	0,080	0,060	75,0	130
Горчица	1,13	0,270	0,160	59,3	313
Редька	1,12	0,024	0,015	62,5	35

Таким образом, выявлена различная детоксикационная эффективность активных углей, полученных методами парогазовой и термохимической активации, при применении в качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП.

Часть исследований проведена в рамках задания на выполнение НИР 0634-2014-0019 «Создать новые адаптивные сорта и гибриды масличных капустных культур, сочетающие высокий потенциал продуктивности и качества с устойчивостью к основным биотическим и абиотическим факторам среды»; и НИР 0634-2014-0016 «Разработать инновационную технологию получения новых функциональных (нано) материалов для АПК из ежегодно возобновляемых сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур».

Список литературы:

1. Spiridonov J.J., Mukhin V.M., KarpachevV.V., et al. Soil detoxication by the means of activated carbon in breeding process. International Letters of Natural Sciences, 2017, Vol. 62,pp. 28-34.

2. Mukhin, V.M., Voropaeva, N.L., Tkachev, A.G., et al. Vegetable waste as perspective raw materials for the production of carbon adsorbents. Inzynieria Mineralna, 2016, Vol. 17, no 2, pp. 241-245.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧЕРНИЛ

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING STABLE CONCENTRATED DISPERSIONS OF CARBON NANOTUBES FOR OBTAINING NANOINK

Alexander Melezhik
PhD in Chemistry, Engineer
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Olga Alekhina
PhD in Chemistry, Associate Professor
G.R. Derzhavin Tambov State University
Tambov, Russia
E-mail: o.alehina@.mail.ru
Alyona Gerasimova
Ph.D. Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

Мележик Александр Васильевич
к. х. н., инженер
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Алехина Ольга Владимировна
к. х.н., доцент
Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина»
Россия, г. Тамбов
E-mail: o.alehina@.mail.ru
Герасимова Алѐна Владимировна
Аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

АНОТАЦИЯ

Вопрос получения и улучшения качественных характеристик такого материала, как наночернила, в настоящее время весьма актуален. Одним из способов получения таких наночернил является использование в качестве основного компонента углеродных наноматериалов (УНМ). Проблема данного способа заключается в нестабильности коллоидных растворов УНМ при высоких концентрациях углеродных наночастиц. В качестве технологического решения предложен эффективный диспергатор и стабилизатор дисперсий УНМ под техническим название «аминокумулен». Проведен ряд экспериментов, доказывающих, что использование аминокумулена, позволяет получить стабильные концентрированные растворы УНМ.

ABSTRACT

The issue of obtaining and improving the quality characteristics of such material as nanoink is currently very relevant. One of the ways of obtaining such nanoink is the use, as the main component, of carbon nanomaterials (CNM). The problem of this method lies in the instability of colloidal solutions of CNM at high concentrations of carbon nanoparticles. As the technological solution, an effective dispersant and a stabilizer of CNM dispersions is proposed, under the technical name "aminocumulene". A number of experiments have been carried out, proving that the use of aminocumulene allows us to get stable concentrated solutions of CNM.

Ключевые слова: наночернила; аминокумулен; углеродные наноматериалы; углеродные нанотрубки; гексаметилентетрамин.

Keywords: nanoink; aminocumulene; carbonnanomaterials; carbonnanotubes; hexamethylenetetramine.

В последние годы особую важность и популярность в области печати и широкоформатной печати получил такой материал, как наночернила. Наночернила – коллоидный раствор наночастиц в дисперсионной среде (наносуспензия), пригодный для создания наноструктурированных покрытий с заданной топологией и функциональными характеристиками [1]. В состав чернил входит большое число компонентов, каждый из которых имеет свою функцию. В качестве основного компонента зачастую выступают углеродные наноматериалы. Отсутствие активного диспергатора и стабилизатора, позволяющего исключить агрегационную нестабильности дисперсий УНМ в органических и неорганических средах в широком диапазоне концентраций, является важнейшей проблемой данного метода. Поэтому в качестве такого поверхностно-активного вещества нами предложено использование новейшего материала с техническим названием «аминокумулен», полученного путем поликонденсации гексаметилентетрамина.

В качестве исходных материалов для получения дисперсии использовали: углеродные нанотрубки (УНТ) Таунит-М, механохимически окисленные УНТ Таунит-М производства ООО НаноТехЦентр, полученный в результате поликонденсации гексаметилен тетрамин ааминокумулен. В качестве поверхностно-активного вещества использовалидистиллированную воду.

В экспериментах и анализе применялосьследующее оборудование: ультразвуковая установка, фотоэлектрический колориметр КФК-3.

На рисунке 1 показана зависимость концентрации нативных УНТ в растворе после ультразвуковой обработки от навески исходных УНТ. Пунктиром показана теоретическая прямая, которая должна была бы наблюдаться, если бы все исходные УНТ перешли в раствор.

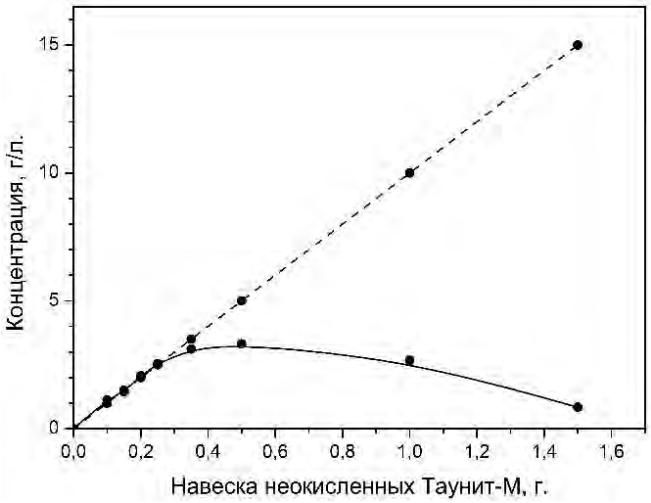


Рис. 1. Зависимость концентрации не окисленных УНТ в растворе от навески исходных УНТ на 100 мл смеси. Концентрация аминокумулена – 2,5 г/л, уксусной кислоты – 7,5 г/л.

На рисунке 2 показана зависимость концентрации окисленных УНТ в растворе от навески исходных УНТ с такой же концентрацией аминокумулена.

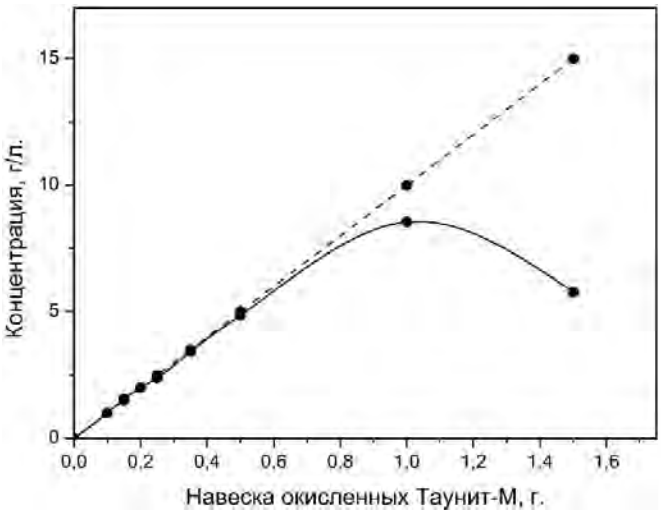


Рис. 2. Зависимость концентрации окисленных УНТ в растворе от навески исходных УНТ на 100 мл смеси. Концентрация аминокумулена– 2,5 г/л, уксусной кислоты – 7,5 г/л.

Как видно из рисунков, на начальном участке УНТ практически на 100% переходят в раствор (наблюдаемая концентрация совпадает с расчетной), после чего концентрация УНТ достигает своего максимума и дальше падает.

Следует отметить что не окисленные нанотрубки диспергируются значительно хуже, чем окисленные, при этом преобладающая часть не окисленных УНТ находится в осадке.

В отношении максимально достигаемой концентрации УНТ аминокумулен близок к фенолформальдегидной смоле (ФФС) [3, 4], однако при высушивании дисперсий УНТ, стабилизированных ФФС, не удается получить однородные пленки на поверхности.Нами было также экспериментально доказано, что аминокумулен является эффективным стабилизатором для получения стабильных коллоидных растворов полианилина, при высушивании которых также можно получать однородные пленки.

Свойства аминокумулена как эффективного диспергатора проявляются и при ультразвуковой эксфолиации графита в водном растворе. Использование аминокумулена при расщеплении графитовых материалов ультразвуком позволяет получить стабильные дисперсии малослойных графеновых нанопластинок.

Список литературы:

1. Бенда А.Ф. Нанолитография. Нанотехнологиии материалы нанотехнологий в полиграфии: учеб. пособие. М: МГУП имени Ивана Федорова, 2014. 220 с.

2. Герасимова А.В., Маянский М.О. Фенолформальдегидная смола как диспергатор для уг-леродных нанотрубок //Сборник научных статей магистрантов ТГТУ. – 2015. - № 39. – С. 80–82.

3. Burakova E.A., Gerasimova A.V., Melezhyk A.V., et al. New way of developing nanocomposites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. Nanopages 11 (2016), pp. 1–11.

СИНТЕЗ N-ДОПИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

SYNTHESIS OF N-DOPED GRAPHENE FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

Elena Gorenskaia
engineer
Baikal Institute of Nature Management
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia
E-mail: gorenskaia.elena@mail.ru
Bato Kholkhoev
PhD in Chemistry, Researcher
Baikal Institute of Nature Management
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia
E-mail: holh_bat@mail.ru
Vitaliy Burdukovsky
DScChem, Deputy Director
Baikal Institute of Nature Management
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia
E-mail: burdvit@mail.ru

Горенская Елена Николаевна
инженер
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: gorenskaia.elena@mail.ru
Холхоев Бато Чингисович
к.х.н., научный сотрудник
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: holh_bat@mail.ru
Бурдуковский Виталий Федорович
д.х.н., заместитель директора
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: burdvit@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Получен новый *N*-допированныйграфеновый материал на основе оксида графена (ОГ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО). Методом ИК-спектроскопииподтверждено образование бензимидазольных фрагментов на поверхности графена. Графеновые материалы продемонстрировали высокое содержание азота (до 13.8 %), а также отличные емкостные характеристики (до 330 $Фг^{-1}$).

ABSTRACT

A new *N*-doped graphene material based on graphene oxide and 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl oxide was obtained. The formation of benzimidazole fragments on the surface of the graphene was confirmed by IR-spectroscopy. Graphene materials demonstrated a high mass content of the nitrogen (up to 13.8%), as well as excellent capacitance (up to 330 F g^{-1}).

Ключевые слова: графен; бензимидазольные циклы; redox-активность; псевдоемкость;суперконденсаторы.

Keywords: Graphene; benzimidazole cycles; redox-activity; pseudocapacitance; supercapacitors.

Суперконденсаторы (СК), также известные как ультраконденсаторы или ионистрыв последние годы привлекают все большую популярность вследствие их высокой плотности мощности, высокой скорости зарядки,

длительного времени эксплуатации и безопасности. Однако широкое применение СК ограничивает их низкая емкость (гораздо более низкая, чем у литий-ионных аккумуляторов) и электрохимическая стабильность [1].В этой связи разработка новых материалов и подходов к получению суперконденсаторов с высокой удельной емкостью и длительной стабильностью является важной и актуальной задачей. Графен, характеризующийся высочайшими электропроводностью и удельной площадью поверхности, рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для электродов суперконденсаторов [2].Однако, на сегодняшний день большинство графеновых материалов демонстрируют невысокую емкость, что обусловлено существенным уменьшением удельной площади поверхности ввиду агломерации отдельных графеновых листов.

В настоящей работе для предотвращения агломерации графеновых листов предлагается подход, заключающийся в ковалентной модификации ОГ молекулами ТАДФО, сопровождающейся восстановлением кислородсодержащих групп, а также образованием трехмерных сеток (ОГ-ТАДФО). Выбор ТАДФО в качестве модификатора обусловлен его растворимостью в воде при повышенных температурах, а также формированием в результате взаимодействия с ОГ бензимидазольных циклов, которые могут увеличивать емкость суперконденсатора за счет участия в обратимых фарадэевских процессах [3].

Получение целевых материалов осуществляли в одну стадию с использованием экологобезопасного и высокоэффективного гидротермального метода. Для сравнения в аналогичных условиях был получен образец восстановленного оксида графена (ВОГ) без использования ТАДФО. Полученные материалы были охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Согласно данным элементного анализа в результате взаимодействия ОГ и ТАДФО происходит значительное уменьшение массового содержания кислорода, при этом содержание азота в полученном материале составляет 13.75%. Эти данные указывают на успешное протекание реакции между кислородсодержащими функциональными группами ОГ и ТАДФО. Необходимо отметить, что наряду с этим, также происходит частичное восстановление ОГ, что подтверждается меньшим содержанием кислорода в ВОГ.

Для выявления характера взаимодействия ОГ и ТАДФО использовали метод ИК-спектроскопии. В спектре ОГ наблюдается характеристическая полоса поглощения связей C=O карбоксильных групп при 1730 $см^{-1}$, тогда как после модификации данный пик исчезает. В спектре ОГ-ТАДФО наблюдаются новые пики при 1640 и 1430 $см^{-1}$, которые можно отнести к связям C=N и C-N бензимидазольных циклов. На рентгенограммах полученного ОГ-ТАДФО присутствует лишь широкое гало в районе 11 – 25° и отсутствует рефлекс при ≈12°, характерный для оксида графита. Данные наблюдения позволяют

сделать вывод о том, что в результате ковалентной модификации ОГ удалось избежать рестэкингграфеновых листов.

Для установления перспективности полученного материала для применения в качестве электрода суперконденсатора были исследованы его электрохимические характеристики с использованием стандартного метода циклической вольт-амперометрии (ЦВА). Удельная емкость ОГ-ТАДФО составляет 330 Ф $г^{-1}$ при скорости развертки 2 мВ $с^{-1}$, тогда как для ВОГ – 169 Ф $г^{-1}$, что также подтверждает основной вклад в емкость окислительно-восстановительных процессов бензимидазольных циклов. Благодаря сшитой трехмерной структуре, а также наличию redox-активных бензимидазольных циклов, формируемый материал характеризуется превосходной электрохимической эффективностью, что делает его перспективным для создания высокоемкостных суперконденсаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта16-33-00218мол_а).

Список литературы:

1. Huang Y., Liang J., Chen Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. Small, 2012, Vol. 12, pp. 1805-1834.

2. Miller J.R., Outlaw R.A., Holloway B.C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. Science, 2010, Vol. 329, pp. 1637-1639.

3. Ai W., Zhou W., Du Zh., et al. Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, pp. 23439-23446.

ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ МУНТ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ

MWCNT BASED THERMO-ELECTROCHEMICAL CELLS FOR LOW-GRADE WASTE HEAT HARVESTING

Nikolay Gorshkov
PhD, Associate Professor
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: navigator03@rambler.ru

Denis Artyukhov
student
SSTU named after Gagarin Yu.A.
Saratov, Russia
E-mail: mr.tokve@gmail.com

Nikolay Kiselev
student
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: nikokisely12345@gmail.com

Igor Burmistrov
PhD, Professor
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: glas100@yandex.ru

Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., доцент
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: navigator03@rambler.ru

Артюхов Денис Иванович
студент
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: mr.tokve@gmail.com

Киселев Николай Витальевич
студент
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: nikokisely12345@gmail.com

Бурмистров Игорь Николаевич
д.т.н., профессор
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: glas100@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследована гибкая термоэлектрохимическая ячейка с полимерными электродами, покрытыми окисленными многостенными углеродными нанотрубками и электролитом на основе $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Показано, что при низких температурных градиентах (ΔT = 50 К) плотности тока на разработанных ячейках достигают 13 А/м^2, а удельная мощность – 140 мВт/м^2. На основе температурных зависимостей напряжения разомкнутой цепи рассчитан гипотетический коэффициент Зеебека, который составляет 1 мВ/К.

ABSTRACT

The thermoelectrochemical cell with polymer electrodes coated by oxidized multi-walled carbon nanotubes and the electrolyte based on $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ has been investigated. The current density values developed by cells more than 13 A/m^2 and a specific power of 140 mW/m^2 have been shown. Hypothetical Seebeck coefficient equal to 1 mV/K based on the temperature dependencies of the open circuit voltage was calculated.

Low-grade waste heat flexible thermoelectrochemical convertor with based on multiwalled carbon nanotubes nanocomposite electrodes was created. The current and power density was measured. The hypothetical coefficient of Seebeck of 1.5 mV/K was calculated from the experimental date of temperature gradient dependences of the open-circuit voltage.

Ключевые слова: термоэлектрохимическая ячейка; альтернативная энергетика; углеродные нанотрубки; нанокомпозит.

Keywords: thermoelectrochemical cell; sustainable energy sources; carbon nanotubes; nanocomposite.

Низкопотенциальные тепловые источники (температура ниже 150 °C), широко представлены в большинстве технологических (отработанные теплоносители, дымоходы, экзотермические химические аппараты и др.) процессов и в окружающей нас природе (солнечная и геотермальная энергия океанические тепловые градиенты, ферментация биомасса и др.) и являются перспективным альтернативным энергоресурсом. Одним из наиболее перспективных средств для сбора низкопотенциальной тепловой энергии являются термоэлектрохимические (или термогальванические ячейки) преобразователи [1 – 3].

Термоэлектрохимические преобразователи (ТЭП) для генерации электрический энергии используют температурную зависимость электродного потенциала (рис. 1 А). Коэффициент Зеебека ТЭП определяется, главным образом, термодинамическими свойствами окислительно-восстановительной системы [4], для пары ($Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$) в водном растворе теоретический предел составляет 1,4 мВ/К, [5, 6].

В представленной работе была исследована ячейка ТЭП с электродами из окисленных МУНТ марки Таунит-М (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), конструкция которой представлена на рис. 1 Б. В качестве электролита использовали водный раствор ферри/ферроцианидов ($Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$).

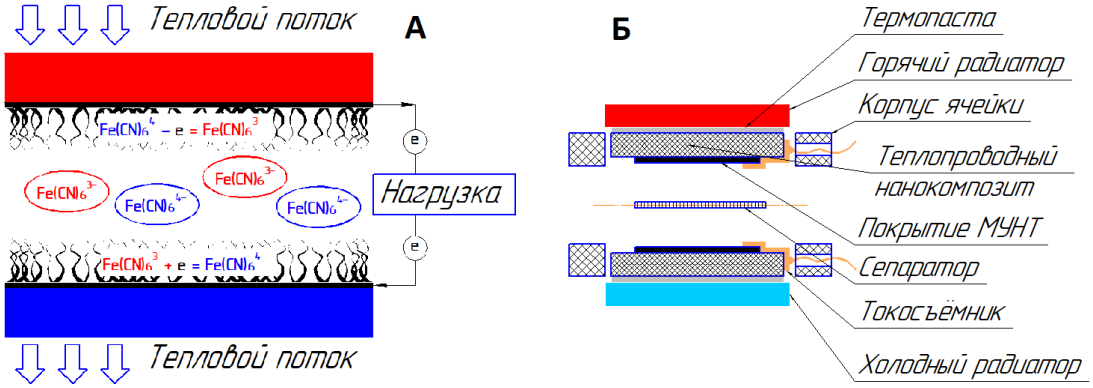


Рис.1. Схематическое изображение работы ТЭП на основе $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ (А); конструкция ТЭП (Б).

Электрофизический свойства ТЭП представлены на рис. 2. Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) ТЭП показало, что при температурном градиенте в 50 К может быть достигнута плотность тока короткого замыкания до 13 А/м^2 и потенциал разомкнутой цепи до 40 мВ. При снижении температурного градиента приведенные показатели закономерно уменьшаются.

По полученным данным температурной зависимости напряжения разомкнутой цепи может быть рассчитан гипотетический коэффициент Зеебека, который возрастает при повышении значения ΔT от 0,5 для $\Delta T = 20$ К, до 1 для $\Delta T = 50$ К.

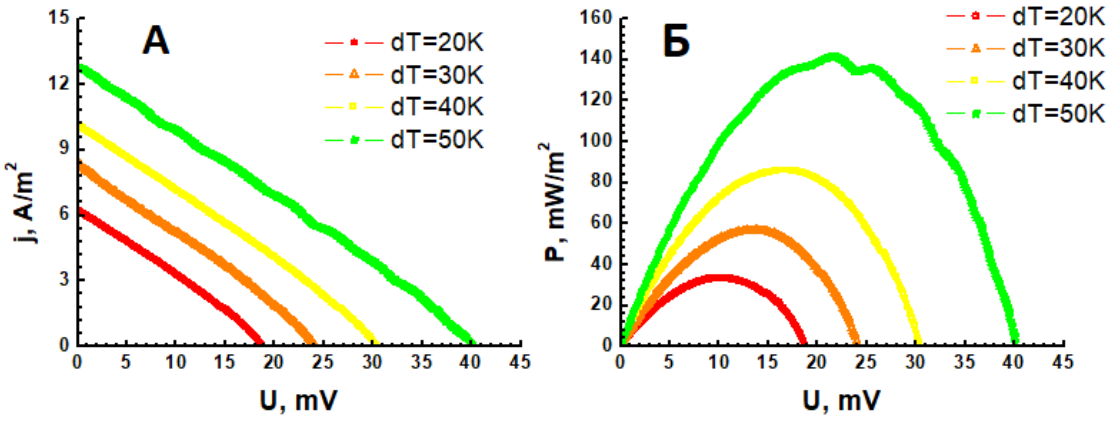


Рис.2. А – ВАХ ТЭП при различных ΔT; Б – зависимость удельной мощности от ΔT.

В работе установлено, что сочетание теплопроводящего полимерного композита с электродом из окисленных МУНТ позволяет получить высокие значения мощности ТЭП при низких температурных градиентах (ΔT = 50 К). При этом значения гипотетического коэффициента Зеебека являются сравнительно низкими для выбранной системы, что может быть связано с наличием карбоксильных групп на поверхности наноструктурного электрода (окисленных МУНТ), экранирующих поверхность нанотрубок от отрицательных ионов $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №10.1434.2017/4.6

Список литературы:

1. Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. Science, 2008, Vol. 321, pp. 1457-1461.

2. Quickenden T.I., Mua Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. Journal of the Electrochemical Society, 1995, Vol. 142, no. 11, pp. 3985-3994.

3. Gunawan A., Lin C.-H., Buttry D. A., et al. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 2013, Vol. 17, no. 4, pp. 304-323.

4. Dupont M.F., MacFarlane D.R., Pringle J.M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives. Chemical Communications, 2017, Vol. 53, pp. 6288-6302.

5. Hu R., Cola B.A., Haram N., et al. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell. Nano Letters, 2010, Vol. 10, pp. 838–846.

6. Kang T.J., Fang S., Kozlov M.E., et al. Electrical power from nanotube and graphene electrochemical thermal energy harvesters. Advanced Functional Materials, 2012, Vol. 22, no. 3, pp. 477–489.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

RESEARCH ON THE SORPTION CAPACITY OF PROMISING CARBON NANOTUBES-MODIFIED SORBENTS

Anastasia Gorshkova
master
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Maria Moskova
master
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

Горшкова Анастасия Рустемовна
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Москова Мария Михайловна
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведены экспериментальные исследования и математическое моделирование процесса сорбции перспективных сорбентов, модифицированных углеродными нанотрубками.

ABSTRACT

Experimental researches and mathematical modeling of the sorption process of promising carbon nanotubes-modified sorbents were conducted.

Ключевые слова: перспективный материал; сорбенты; углеродные нанотрубки; математическая модель.

Keywords: promising material; sorbents; carbon nanotubes; mathematical model.

Различные отрасли современной промышленности широкоиспользуют такие сорбенты, как активированный уголь, силикагель, цеолит и глину. Однако они не всегда отвечают в полной мере предъявляемым к ним требованиям, поэтому вопрос о создании перспективных сорбентов является всегда актуальным. Разработка новых сорбентов может осуществляться двумя путями: созданием принципиально новых сорбирующих материалов, что экономически не всегда выгодно, и улучшением уже известных, хорошо освоенных промышленностью и потребителем сорбентов, в том числе, модифицированием углеродными нанотрубками (УНТ).

На кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» ТГТУ в рамках разработки перспективных материалов были проведены исследования модифицированных УНТ сорбентов. За основу были взяты распространенные сорбенты – цеолиты марок *CaA* и *NaX.*

Разработка любого перспективного материала подразумевает проведение обширных исследований его свойств. Это позволяет определить его физико-механические и физико-химические характеристики, уточнить эффективные

области применения, граничные условия, наметить направления для модернизации. Важным этапом анализа модифицированных сорбентов является их проверка на сорбционную емкость.

Для оценки полученных экспериментальных данных было проведено математическое моделирование с построением изотерм сорбции, позволившее уточнить природу процессов, протекающих в модифицированных сорбентах. Для анализа данных были использованы следующие уравнения построения изотерм сорбции:

а) уравнение Фрейндлиха:

$$\mathrm{C_{сорб}} = K_F * \mathrm{C_{равн}}$$

б) уравнение Ленгмюра:

$$C_{\mathrm{сорб}} = \frac{b * K_L * C_{\mathrm{равн}}}{1 + K_L * C_{\mathrm{равн}}}$$

в) уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха (1 центр сорбции):

$$\mathrm{C_{сорб}} = \frac{b * (K_{L-F} * C_{\mathrm{равн}})^n}{1 + (K_{L-F} * C_{\mathrm{равн}})^n}$$

г) уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха (2 центра сорбции):

$$\mathrm{C_{сорб}} = \frac{b * (K_{L-F1} * C_{\mathrm{равн}})^{n1}}{1 + (K_{L-F1} * C_{\mathrm{равн}})^{n1}} + \frac{b * (K_{L-F2} * C_{\mathrm{равн}})^{n2}}{1 + (K_{L-F2} * C_{\mathrm{равн}})^{n2}}$$

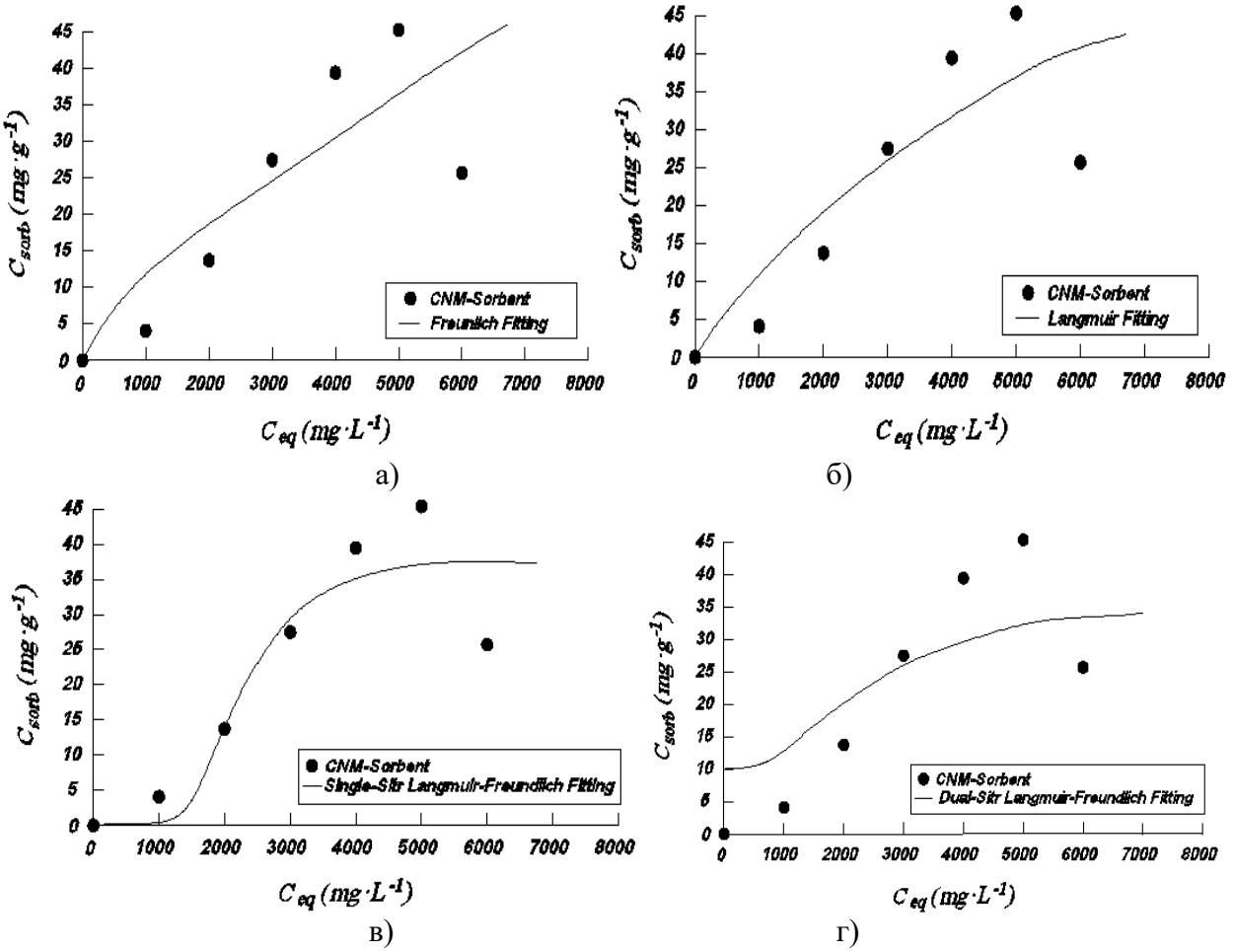


Рис.1. Графики изотерм сорбции: а) модель Фрейндлиха; б) модель Ленгмюра; в) модель Ленгмюра-Фрейндлиха для одного центра сорбции; г) модель Ленгмюра-Фрейндлиха для двух центров сорбции

Полученные результаты, представленные на рис.1, позволили установить физическую природу сорбции и подобрать наиболее адекватную модель сорбции.

Из всех рассмотренных моделей наиболее точную картину дает уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха для одного вида центров сорбции (R^2 = 0,8806), далее – уравнение Ленгмюра (R^2 = 0,7553), Ленгмюра-Фрейндлиха для двух видов центров (R^2 = 0,7404) и уравнение Фрейндлиха (R^2 = 0,7228). Все уравнения дополняют друг друга по тому или иному параметру сорбции.

Сорбция УНТ имеет физическую природу, энергия связи между УНТ и сорбентом весьма малая, сорбент имеет почти однородную поверхность (один сорбционный центр). Максимальная сорбционная емкость сорбента тоже невелика, поэтому сорбционный максимум наблюдается только при 2,5% УНТ, а максимальный коэффициент распределения – при 2% УНТ.

Полученные в результате моделирования изотермы сорбции позволяют в первом приближении провести оценку процессов, протекающих в модифицированных сорбентах, установить их природу и определить наиболее адекватную модель, применимую в данном случае.

Список литературы:

1. Гурова Т.В. Анализ сорбционной емкости модифицированного УНМ сорбента // Материалы VI Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» - Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2014. – С. 226 – 227.

2. Гурова Т.В. Исследование сорбционной емкости модифицированного УНМ сорбента // Материалы II Международной научно-практической конференции «Научные дискуссии: Современные технологии и технический прогресс» - Воронеж: Изд-во ООО «ВЭЛБОРН», 2015. – С. 44-47.

3. Попова А.А., Попов А.И. Использование достижений нанотехнологий в агропромышленном комплексе // Формирование организационно-экономических условий эффективного функционирования АПК: сборник научных статей 8-й Международной научно-практической конкуренции. – Минск: Изд-во Белорусский государственный аграрный технический университет, 2016. – С. 208-212.

4. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Попова А.А. Энергосберегающие материалы на основе модифицированных веществ углеродными наноструктурами // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник науч. тр. по материалам международная заочно научно-практическая конференция «Современные материалы и технологии их создания». – Воронеж: Изд-во ФГБОУ ВПО «ВГЛТА», 2014. – С. 136-139.

5. Шубин И.Н., Попова А.А., Глушкова А.А. Особенности инновационного менеджмента в сфере высоких технологий // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: сборник статей VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2016. – С. 401-403.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ «БУСОФИТ» ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

MODIFIED GRAPHITE MATERIAL "BUSOFIT" FOR ENERGY STORAGE

Vladimir Goffman
DScChem, Professor
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: vgoff@rambler.ru
Alexandr Gorokhovsky
DScChem, Full Professor, Director of the Institute
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: algo54@mail.ru
Vladimir Sleptsov
Doctor of Technical Sciences, Professor
Moscow Aviation Institute
(National Research University)
Moscow, Russia
E-mail: 08fraktal@inbox.ru
Natalia Kovyneva
Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: k.natasha_86@bk.ru
Nikolay Gorshkov
Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: gorshkov.sstu@gmail.com
Natalia Nikitina
Master's Degree student
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: natashenka_vitalevna@mail.ru

Гоффман Владимир Георгиевич
д.х.н., профессор
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: vgoff@rambler.ru
Гороховский Александр Владиленович
д.х.н., профессор, директор физико-технического института
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: algo54@mail.ru
Слепцов Владимир Владимирович
д.т.н., профессор
Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
Россия, г. Москва
E-mail: 08fraktal@inbox.ru
Ковынева Наталья Николаевна
к.т.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: k.natasha_86@bk.ru
Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: gorshkov.sstu@gmail.com
Никитина Наталья Витальевна
магистрант
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов
E-mail: natashenka_vitalevna@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан метод модификации углеродного материала «бусофит» для накопителей энергии. Исследованы макеты суперконденсаторов на основе полученного материала. Показано положительное влияние модификации углеродного материала на электрохимические параметры суперконденсаторов.

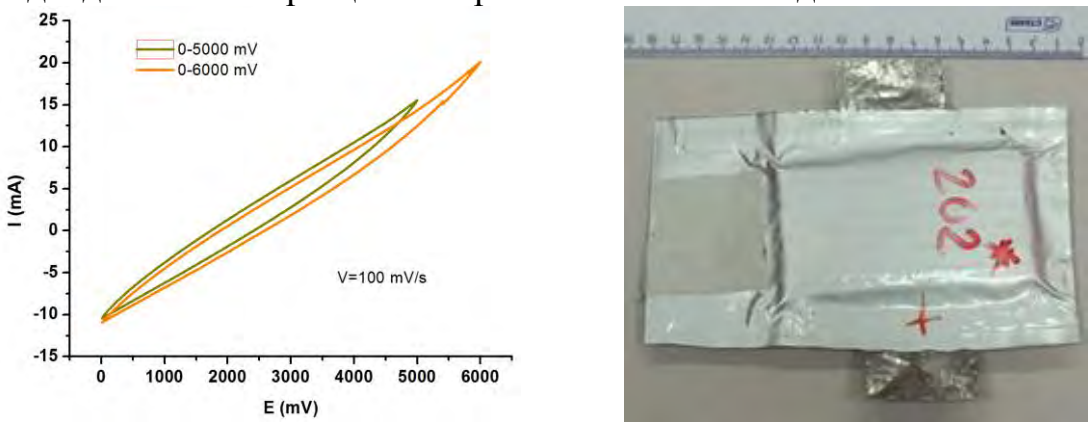
ABSTRACT

It was developed the method of modifying a carbon material "busofit" for energy storage. The experimental models of supercapacitors based on the material studied were researched. Positive effect modification of carbon material in the electrochemical parameters of supercapacitors is shown.

Ключевые слова: бусофит; суперкондедсатор; полититанат калия.
Keywords: busofit; super capacitor; potassium polytitanate.

Одним из основных направлений в области разработки и исследования накопителей энергии является поиск новых и совершенствование уже известных электродных материалов. Модифицирование углеродного волокнистого материала марки «бусофит» путѐм магнетронного напыления плѐнки титана толщиной 6 – 8 мкм позволило существенно повысить электрохимические характеристики макетных суперконденсаторов малой ѐмкости (максимальное рабочее напряжение составляло 4,5 В). Дальнейшее модифицирование поверхностной плѐнки титана последовательной обработкой в растворах кислоты и щѐлочи (КОН) повысило рабочее напряжение до 6 В (рис. 1а). При этом признаков разложения жидкого электролита на основе перхлората лития в пропиленкарбонате замечено не было. Вероятно, в результате последовательной обработки в кислоте и в щѐлочи на поверхности плѐнки титана образуется тонкий слой титаната калия, обладающего слоистой структурой и высокой удельной эффективной площадью.

Макетный суперконденсатор средней ѐмкости (до 1000 Ф) с эффективными размерами 10х5х0,5 см представлен на фото (рис. 1б). Токоподводы такого образца были рассчитаны на токи до 5 А.

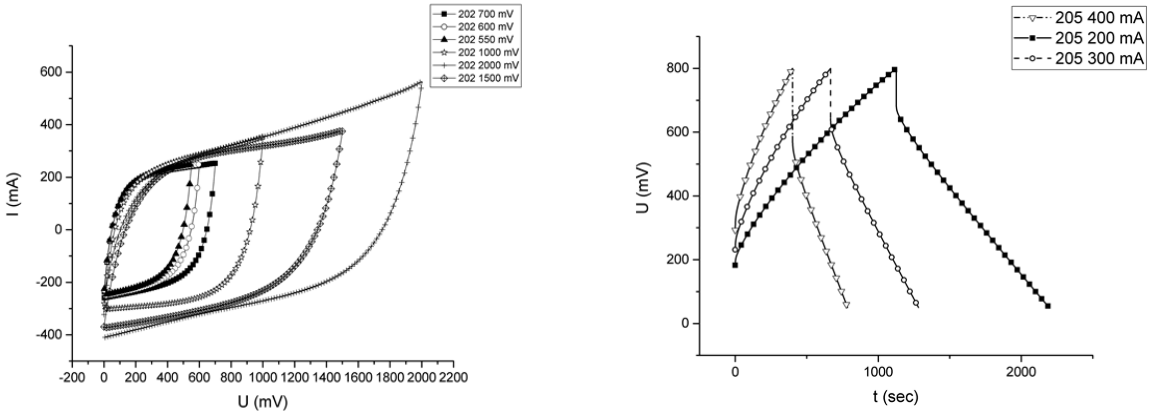


а б

Рис.1. Типичные циклические вольтамперограммы макетного суперкон-денсатора малой емкости, полученные при скорости изменения потенциала 100 мВ/с (а); фотография макетного суперконденсатора средней емкости (б).

Типичные циклические вольтамперограммы при скорости развѐртки потенциала 100 мВ/с представлены на (рис. 2а). Рассчитанные значения ѐмкости составили от 300 до 600 Ф в зависимости от скорости изменения потенциала от 100 до 1 мВ/с. Рабочее напряжение суперконденсаторов средней ѐмкости оказалось меньше, чем у конденсаторов малой ѐмкости, и не превысило 4,5 В.. Удельные значения ѐмкости, рассчитанные из циклических зависимостей, составили 20 – 35 Ф/см^3. Совершенствование конструкции суперконденсаторов, защита токоподводов от прямого контакта с

электролитом, по-видимому, будет способствовать увеличению рабочего напряжения до значений, полученных на макетных образцах малой ѐмкости.



а б

Рис.2. Типичные циклические вольтамперные зависимости при разных конечных значениях потенциала (а); гальваностатические зарядно-разрядные зависимости макетных суперконденсаторов № 202 и № 205 при значениях тока от 200 до 400 мА (б).

Анализ гальваностатических зарядно-разрядных зависимостей (рис. 2б) показал равенство ѐмкостных значений, определѐнных при заряде и разряде постоянным током.

Значения запасѐнной энергии для макетных суперконденсаторов лежат в интервале от 30 до 60 Вт·ч/кг, что превосходит энергию свинцовых аккумуляторов, для которых значение максимальной энергии составляет 40 Вт·ч/кг.

Эффективная ѐмкость макетных суперконденсаторов зависит от скорости развѐртки потенциала. Данное явление, вероятнее всего, связано с эффектом псевдоѐмкости, которая в нашем случае обусловлена как электрохимическими процессами в слоистой структуре полититаната калия, так и диффузионными процессами, протекающими в плѐнке полититаната калия в процессе заряда конденсатора.

Работа выполнена в рамках проекта N 14.577.21.0275.

СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ ПРЯМОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ

PROPERTIES OF DIRECT EXFOLIATION-DERIVED FEW-LAYERED GRAPHENE TRANSPARENT COATINGS

Egor Danilov
Deputy Head of Department
JSC "NIIgraphit"
Moscow, Russia
E-mail: danilovegor1@gmail.com
Valentina Dmitrieva
2nd year M.Sc. Student
JSC "NIIgraphit"
Moscow, Russia
E-mail: dmitrievavalya1309@mail.ru
Anastasia Nikolaeva
PhD in Engineering, senior staff research fellow
JSC "NIIgraphit"
Moscow, Russia
E-mail: anikolaeva@niigraphit.org
Vladimir Samoilov
Dr.Eng., Head of Department
JSC "NIIgraphit"
Moscow, Russia
E-mail: vsamoylov@niigraphit.org

Данилов Егор Андреевич
Заместитель начальника отдела
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: danilovegor1@gmail.com
Дмитриева Валентина Сергеевна
Магистрант 2-го года
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
E-mail: dmitrievavalya1309@mail.ru
Николаева Анастасия Васильевна
к.т.н., старший научный сотрудник
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: anikolaeva@niigraphit.org
Самойлов Владимир Маркович
д.т.н., начальник отдела
АО «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: vsamoylov@niigraphit.org

АННОТАЦИЯ

В работе описаны основные электрофизические и оптические свойства прозрачных покрытий на основе малослойных графеновых частиц, полученных методом прямой жидкофазной эксфолиации. Покрытия получали по модифицированной методике Ленгмюра-Блоджетт. Показаны высокие (поверхностное сопротивление менее 200 Ом/кв. при коэффициенте пропускания около 0,9) эксплуатационные свойства покрытий, делающие их перспективным материалом прозрачных электродов.

ABSTRACT

In the present study we describe some electrical and optical properties of transparent coatings derived from few-layered graphene particles obtained via direct liquid-phase exfoliation. The coatings were obtained via modified Langmuir-Blodgett technique. The as-obtained coatings demonstrated high properties (sheet resistance below 200 Ω/sq. at ~ 90 % transparency) which makes them attractive for transparent electrode applications.

Ключевые слова: графен; прозрачные электроды; методика Ленгмюра-Блоджетт; прозрачные неорганические пленки.

Keywords: graphene; transparent electrodes; Langmuir-Blodgett technique; transparent inorganic films.

Оксид индия-олова (ITO) является наиболее распространенным в промышленности материалом прозрачных проводящих покрытий. В тоже время, ITO обладает рядом серьезных недостатков: хрупкостью, недостаточно высокими оптическими свойствами (высокий коэффициент отражения, высокое поглощение в ИК-области). Кроме того, разведанные запасы индия стремительно истощаются, что вынуждает исследователей искать новые перспективные материалы прозрачных проводящих покрытий, в первую очередь, на основе металлических и углеродных наночастиц. К наиболее перспективным заменителям ITO в последнее время относят пленки на основе графена, как непосредственно выращенные на металлических подложках методом CVD, так и полученные по различным вариантам тонкопленочных технологий. К преимуществам прозрачных электродов на основе графена относят гибкость (возможность многоциклового изгиба без деградации свойств), хорошие оптические свойства, химическую инертность, потенциальную дешевизну. Вместе с тем, эксплуатационные свойства описанных в литературе пленок (поверхностное электросопротивление, прозрачность) пока остаются на недостаточном для конкуренции с ITO уровне.

Методика Ленгмюра-Блоджетт, традиционно применяемая для создания высокоплотных нанопленок ПАВ и полимерных материалов, может быть адаптирована для получения покрытий и на основе твердых частиц. Так, в литературе описано несколько вариантов получения пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе оксида графена, в т.ч. с последующим восстановлением их до графеновых частиц [1]. В настоящей работе описывается получение прозрачных проводящих покрытий на диэлектрических подложках суспензий малослойных графеновых частиц, полученных методом эксфолиации водной суспензии термоочищенного природного графита в присутствие ПАВ по методике, описанной в [2]. Полученные суспензии малослойных графеновых частиц (с примесью измельченного графита) общей концентрацией 6 мг/мл подвергались центрифугированию для отделения многослойных частиц, и полученные прозрачные суспензии использовались для получения пленок Ленмюра-Блоджетт XY-типа в ванне Ленгмюра LT-111 (субфаза – бидистиллированная вода). Полученные пленки высушивались на воздухе при комнатной температуре и затем под вакуумом (остаточное давление менее 1 мм.рт.ст.) при 120°C. Для каждой пленки определялось поверхностное электросопротивление и коэффициент пропускания при 540 нм. Для отдельных пленок снимался оптический спектр в интервале длин волн 300 – 1050 нм.

На рис. 1 представлена зависимость поверхностного сопротивления и коэффициента пропускания (λ = 540 нм) полученных пленок от числа нанесенных слоев.

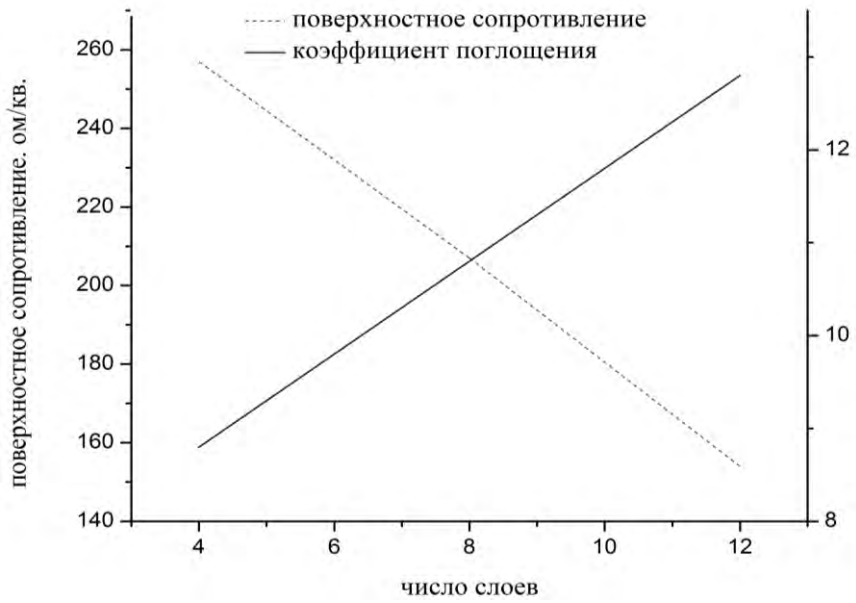


Рис. 1. Основные эксплуатационные свойства полученных пленок.

Видно, что нанесение 8 слоев пленки из прозрачной суспензии позволяет получать покрытия с низкими значениями поверхностного электросопротивления (около 140 Ом/кв.), заметно превосходящими опубликованные в литературе данные для графеновых пленок, полученных различными методами [1, 3, 4], и приближающиеся к уровню свойств ITO [5], что обусловливает широкие перспективы полученных покрытий, как материалов прозрачных электродов.

Работа выполнена в рамках проекта ФИОП (Соглашение №223/4997-Д от 26.11.2015).

Список литературы:

1. Zheng Q., Ip W.H., Lin X., et al. Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. ACS Nano, 2011, Vol. 5, No. 7, pp. 6039-6051.

2. Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V., et al. Formation of graphene aqueous suspensions using fluorinated surfactant-assisted ultrasonication of pristine graphite. Carbon, 2015, Vol. 84, pp. 38-46.

3. Cai W., Zhu Y., Li X. et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. Applied Physics Letters, 2009, Vol. 95, pp. 123115.

4. Wu J., Agrawal M., Becerril H.A., et al. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. ACS Nano, 2010, Vol. 4, No. 1, pp. 43–48.

5. Exarhos G.J., Zhou X.D. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. Thin Solid Films, 2007, Vol. 515, pp.7025-7052.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

HYDROTHRMEAL SYNTHESIS OF LUMINESCENT CARBON DOTS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Marfa Egorova
Laboratory assistant
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: mn.egorova@s-vfu.ru
Aleksandra Tomskaya
Engineer
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail:ae.tomskaya@s-vfu.ru
Svetlana Smagulova
PhD in Physics and Mathematics, head of laboratory
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: smagulova@mail.ru
Alybert Kapitonov
Leader researcher
M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: kapitonov1944@mail.ru
Aleksandr Alekseev
PhD in Biology,Associate professor,M.K. Ammosov North-eastern federal university
Yakutsk, Russia
E-mail: aa.alekseev@s-vfu.ru

Егорова Марфа Никитична
лаборант
Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: mn.egorova@s-vfu.ru
Томская Александра Евгеньевна
инженер
Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: ae.tomskaya@s-vfu.ru
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф-м.н.,зав.лаб.
Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: smagulova@mail.ru
Капитонов Альберт Николаевич
научный сотрудник
Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: kapitonov1944@mail.ru
Алексеев Александр Алексеевич
к.б.н., доцент
Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
Россия, г.Якутск
E-mail: aa.alekseev@s-vfu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен синтез углеродных точек (УТ) методом гидротермальной обработки глюкозы, сажи и лимонной кислоты. С помощью сканирующего электронного микроскопа измерено распределение латеральных размеров углеродных точек, средние размеры лежат в интервале 10 – 12 нм в УТ из глюкозы, 18 – 24 нм в УТ из сажи и 15 – 18 нм в УТ из лимонной кислоты. Исследованы спектры люминесценции и поглощения UV-VISводных суспензий УТ. Обнаружено, что синтезированные УТ люминесцируют в фиолетовой области спектра, причем длина волны излучения зависит от длины волны возбуждения. Показано, что интенсивность люминесценции зависит от размеров углеродных точек и от наличия кислородсодержащих функциональных групп на их поверхности. УТ, синтезированные из глюкозы, сажи и лимонной кислоты являются экологически чистыми, обладают хорошей биосовместимостью и имеют большие перспективы для дальнейшего развития и применения в области биомедицины.

ABSTRACT

Herein, we report a facile synthesis of carbon dots (CDs) from glucose, carbon black and citric acid by the hydrothermal method. The average diameter of these carbon dots was 10 – 12 nm for glucose, 18 – 24 nm for carbon black and 15 – 18 nm for citric acid. The as-prepared carbon dots were characterized by UV-Vis absorption, fluorescence spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM).

The carbon dots are found to be luminescent in the violet region and the wavelength of the radiation depends on the excitation wavelength. It is shown that the luminescence intensity depends on the carbon dots dimensions and on the presence of oxygen-containing functional groups on their surface. Carbon dots, synthesized from glucose, carbon black and citric acid are environmentally friendly, have good biocompatibility and have great prospects for further development and application in the field of biomedicine.

Ключевые слова: глюкоза; сажа; лимонная кислота; углеродные точки; люминесценция; гидротермальный синтез.

Keywords: glucose; carbon black; citric acid; carbon dots; luminescence; hydrothermal synthesis.

В последние 10 лет наблюдается всѐ более растущий интерес к квантовым точкам. На данный момент наиболее распространенными являются полупроводниковые квантовые точки. Они представляют большой интерес в области биоимиджинга и биомедицины в связи с их высоким квантовым выходом и новыми оптическими свойствами. Тем не менее, их более широкое применение сильно ограничено из-за их высокой токсичности, стоимости, низкой биосовместимости, низкой химической инертности, плохой растворимости/биодоступности в водном растворе [1]. На этом фоне, все более выигрышно смотрятся квантовые точки на основе углерода. Углеродные точки – класс нульмерных углеродных наноматериалов, которые содержат sp^2 углеродные структуры и функциональные группы. Они превосходят традиционные полупроводниковые квантовые точки с точки зрения низкой токсичности, высокой биосовместимости, хорошей химической инертности и растворимости [2]. Также могут работать в качестве эффективных носителей лекарственных средств из-за небольшого размера и биосовместимости [3]. Кроме того, их отличные фото- и электро-каталитические характеристики также позволяют применение в области энергосбережения и охраны окружающей среды [4, 5].

Синтез углеродных точек проводили гидротермальным методом, который заключается в следующем: 1 г глюкозы растворили в 15 мл дистиллированной воды, добавили 6 мл водного раствора аммиака, перемешали. Перенесли раствор в политетрафторэтиленовый автоклав. Поместили автоклав в универсальный сушильный шкаф на 4 ч при температуре 180^{o}C. Полученную коричневую суспензию профильтровали через 100 нм трековую мембрану, затем подвергли диализу в диализном мешке с размером пор 3,5 кДа в течение

12 часов. Те же самые операции применялись и для синтеза из сажи березовой коры и лимонной кислоты. Люминесцентные свойства определяли с помощью спектрометра PerkinElmer LS 50B (США). Абсорбционные свойства были определены с помощью спектрофотометра UNICO UV-VIS 2804 (РФ). Структурные исследования были проведены на инфракрасном спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (США).

Полученные растворы углеродных точек окрашены в коричневый цвет при комнатном освещении и демонстрируют зеленую люминесценцию при возбуждении лазером (λ=420 нм) и зеленовато-синее свечение под УФ-светом (λ=325 нм) (рис.1)

а б в

Рис.1. Раствор УТ из глюкозы при дневном освещении (а), под лазером (λ=420 нм) (б) и под УФ-светом (λ=325 нм) (в).

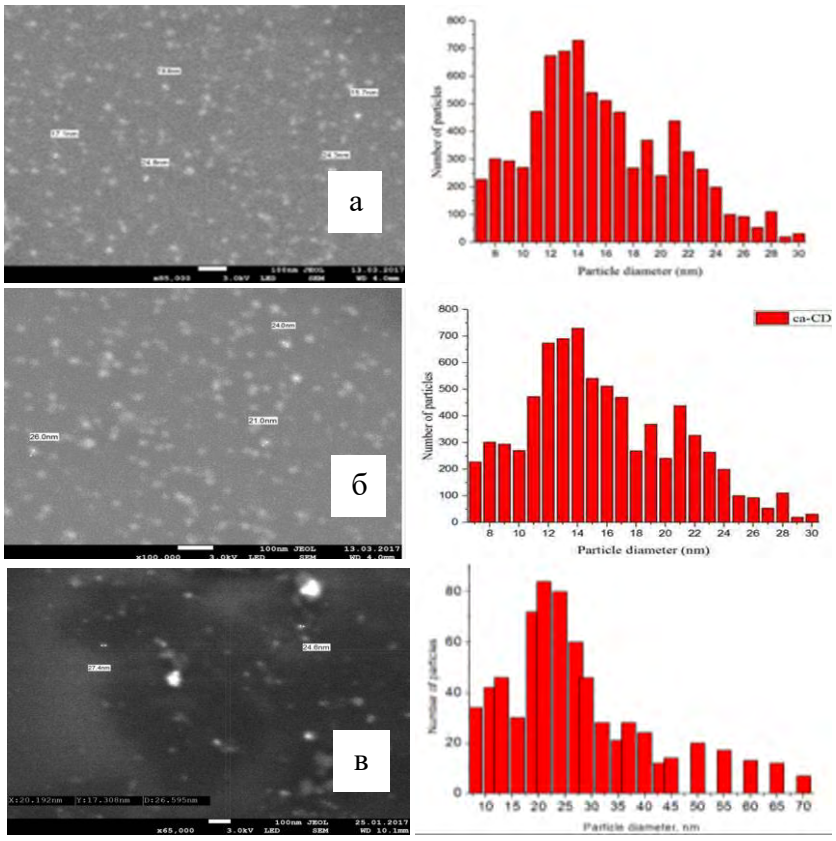
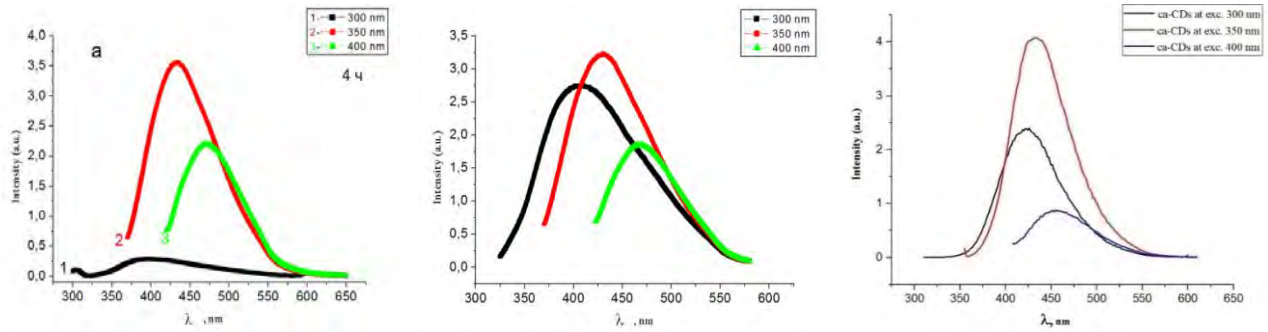


Рис.2. СЭМ-изображение углеродных точек и распределение по размерам: а) из глюкозы, б) лимонной кислоты, в) сажи; длительность гидротермальной обработки 4 часа.

Распределение по латеральным размерам УТ из глюкозы и лимонной кислоты является близким к гауссовскому и имеет максимум при величинах 12 – 14 и 15 – 17 нм, соответственно. Для УТ из сажи распределение по размерам асимметричное и средний размер УТ находится в пределах от 18 – 24 нм.



а б в

Рис. 3. Спектры люминесценции УТ из глюкозы, лимонной кислоты и сажи

На рис.3 представлены спектры люминесценции УТ из глюкозы, сажи и лимонной кислоты (а, б, в) при 4 ч гидротермальной обработки. Спектры люминесценции сдвигаются в длинноволновую область в зависимости от длины волны возбуждения. Это связано с энергетическим состоянием поверхностных дефектов углеродных наночастиц.

Список литературы:

1. Merian J., Gravier J., Navarro F., et al. Molecules, 2012, no. 17, pp. 5564-5591.

2. Dong Y., Pang H., Yang H.B., et al. Carbon-based dots co-doped with Nitrogen and Sulfur for high quantum yield and excitation independent emission. Angewandte Chemie International Edition, 2013, Vol. 52, no. 30, pp. 7800-7804.

3. Dimos K. Carbon quantum dots: Surface passivation and functionalization. Current Organic Chemistry, 2016, Vol. 20, no. 6, pp. 682-695.

4. Tang L., Ji. R., Cao X., et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. ACS Nano, 2012, Vol. 6, no. 6, pp. 5102-5110.

5. Wang X., Qu K., Xu B., et al. Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. Journal of Materials Chemistry, 2011, Vol. 21, no. 8, pp. 2445-2450.

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

FUNCTIONAL MODIFICATION OF CARBON ELECTRODES OF ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

Alexandra Ermakova
postgraduate student
Voronezh State University
Voronezh, Russia
E-mail: ermakova1408@yandex.ru
Mikhail Chayka
Ph.D., Leading Researcher
"GLOBAL SO" Ltd.
Khimki, Russia
E-mail: mychaika@mail.ru
Vladislav Gorshkov
Ph.D., Senior Researcher
"GLOBAL SO" Ltd.
Khimki, Russia
E-mail: vgorsh88@gmail.com
Tamara Kravchenko
DScChem, Professor of the Department of Physical Chemistry
Voronezh State University
Voronezh, Russia
E-mail: krav280937@yandex.ru

Ермакова Александра Сергеевна
аспирант
Воронежский государственный университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: ermakova1408@yandex.ru
Чайка Михаил Юрьевич
к.х.н., ведущий научный сотрудник
ООО «ГЛОБАЛ СО»
Россия, г. Химки
E-mail: mychaika@mail.ru
Горшков Владислав Сергеевич
к.х.н., старший научный сотрудник
ООО «ГЛОБАЛ СО»
Россия, г. Химки
E-mail: vgorsh88@gmail.com
Кравченко Тамара Александровна
д.х.н., профессор кафедры физической химии
Воронежский государственный университет,
Россия, г. Воронеж
E-mail: krav280937@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В качестве перспективного метода улучшения емкостных характеристик электрохимических конденсаторов изучен метод допирования углеродных электродов оксидом марганца. Определено влияние углеродного состава электрода и времени осаждения MnO_2 на удельную емкость в 1 М растворе Na_2SO_4.

ABSTRACT

A method for doping carbon electrodes by manganese oxide has been studied as a promising method for improving the capacitance of electrochemical capacitors. The influence of the carbon composition of the electrode and the time of precipitation of MnO_2 on the specific capacitance of the electrodes in a 1 M solution of Na_2SO_4 is investigated.

Ключевые слова: активный уголь; технический углерод; оксид марганца, псевдоемкость.

Keywords: active carbon, carbon black, manganese oxide, pseudocapacity.

Окислительно-восстановительная модификация углеродных материалов направлена на формирование активных редокс-центров, способных участвовать в фарадеевских реакциях, увеличивая емкость. Перспективным методом модификации является осаждение оксида марганца вследствие его высокой теоретической емкости, которая составляет 1380 Ф/г [1]. Однако известные способы модификации имеют сложное техническое оформление:

процессы протекают при повышенных давлении и температуре [2], вследствие чего необходим поиск более простого метода допирования оксида марганца в углеродную структуру.

Для формирования нанокомпозитных электродов оксид марганца осаждали на смеси активного угля Norit DLC Supra 30 (Нидерланды) и технического углерода СН210 (Омск, Россия), при этом их массы относились друг к другу как 3:1, 2:2, 1:3, 0:4. Время осаждения составило 40 минут. Осаждение вели в условиях мягкого вакуума из перманганата калия. Процесс описывается уравнением

$$4MnO_4^- + 3C + H_2O \rightarrow 4MnO_2 + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- . \quad (1)$$

Для удобства нами введены обозначения: активный уголь Norit – «N», техуглерод СН210 – «С», доля каждого компонента указана рядом с буквой, его обозначающей, число после тире указывает время осаждения оксида марганца.

Электрохимические характеристики изучали методом циклической вольтамперометрии в 1 М растворе сульфата натрия в качестве электролита. Наибольшая емкость достигается на электроде $N1C3/MnO_2$ и составляет 59 Ф/г при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с, при 20 мВ/с в секунду эта величина снижается до 28 Ф/г вследствие нарастающих диффузионных ограничений. Увеличение содержания технического углерода приводит к снижению емкости вследствие уменьшения площади поверхности электрода (рис. 1а).

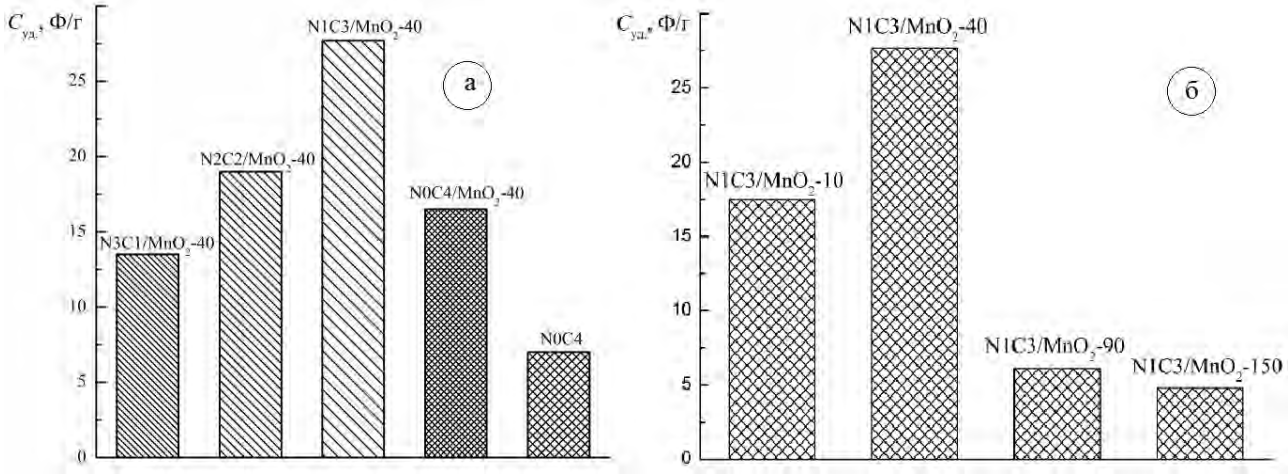


Рис.1. Удельная емкость электродов в 1 М растворе Na_2SO_4 при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с: а – зависимость емкости от состава электрода; б – зависимость емкости электрода от количества оксида марганца.

Проведено исследование зависимости емкости электрода от времени осаждения оксида марганца: MnO_2 осаждали в течение 10, 40, 90 и 150 мин. На основе полученных композитов были изготовлены электроды $N1C3/MnO_2$-10, $N1C3/MnO_2$-40, $N1C3/MnO_2$-90 и $N1C3/MnO_2$-150, где цифра после тире означает время осаждения в минутах. Показано, что увеличение времени реакции более чем на 40 минут, не меняет количества осажденного MnO_2.

Следовательно, оптимальное время осаждения оксида марганца из раствора на поверхность углерода составляет 40 минут (рис. 1б).

Выполнено сравнительное исследование электрохимического поведения немодифицированного N1C3/- и модифицированного электродов N1C3/MnO_2-40 для оценки вклада двойнослойной и фарадеевской составляющих в суммарную емкость электрода. При введении оксида марганца в электрод ток и удельная емкость возрастают (рис. 2). Поскольку углеродный электрод N1C3 не содержит оксида марганца, его емкость определяется только емкостью ДЭС. При этом емкость электрода N1C3/MnO2-40 представляет собой сумму двойнослойной и фарадеевской емкостей.

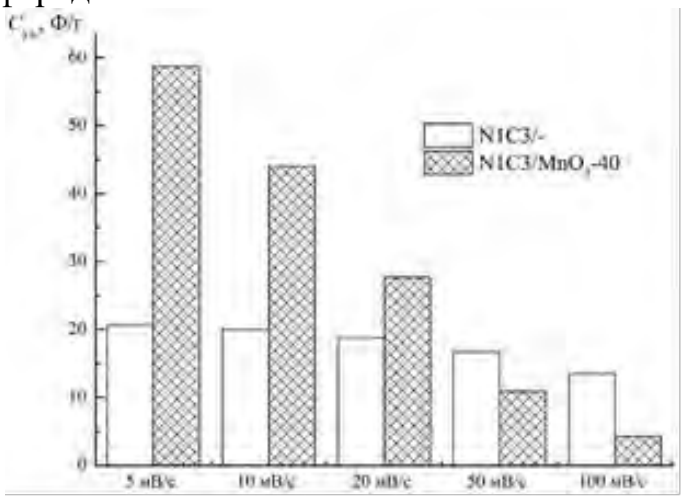


Рис.2. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования потенциала для немодифицированного и модифицированного электродов.

Таким образом, допирование оксида марганца в углеродный электрод приводит к увеличению суммарной емкости электрода почти в 3 раза за счет одновременного протекания фарадеевского процесса и заряда двойного электрического слоя. Оптимальный состав электрода – N1C3 и время осаждения оксида марганца – 40 минут. За это время осаждается достаточно много электроактивного компонента (MnO_2), при этом поверхность пор угля остается доступной для электролита.

Список литературы:

1. Zolfaghari A., Naderi H.R., Mortaheb H.R. Carbon black/manganese dioxide composites synthesized by sonochemistry method for electrochemical supercapacitors. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, Vol. 697, pp. 60-67.

2. Brousse K., Huang P., Respaud M. et al., Electrochemical behavior of high performance on-chip porous carbon films for micro-supercapacitors applications in organic electrolytes. Journal of Power Sources, 2016, Vol. 328, pp. 520-526.

СИНТЕЗ, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА MnO_2@C ДЛЯ ЭЛЕКТРОДА ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА

SYNTHESIS, COMPOSITION, SURFACE MORPHOLOGY AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MnO_2@C COMPOSITE MATERIAL FOR AN ELECTRODE PSEUDOCAPACITOR

Aleksandra Ivanova
PhD in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Silicate Chemistry
Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: agp-13@inbox.ru

Oleg Zagrebelnyy
Researcher
Institute of Silicate Chemistry
Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: zagrebelnyy.oa@iscras.ru

Vladimir Ermolaev
Researcher
LLC "EM"
St. Petersburg, Russia
E-mail: Ermolaev_1946@bk.ru

Olga Shilova
DScChem, Professor Head of the Laboratory
Institute of Silicate Chemistry
Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: olgashilova@bk.ru

Иванова Александра Геннадьевна
к.х.н., старший научный сотрудник
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: agp-13@inbox.ru

Загребельный Олег Анатольевич
научный сотрудник
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: zagrebelnyy.oa@iscras.ru

Ермолаев Владимир Константинович
Научный сотрудник
ООО «ЭМ»
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Ermolaev_1946@bk.ru

Шилова Ольга Алексеевна
д.х.н., профессор, заведующая лабораторией
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: olgashilova@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Получен электроактивный материал электрода псевдоконденсатора на основе MnO_2 и MnO_2@C. Исследованы состав и морфология поверхности этих материалов. Разработаны технологические приемы изготовления композитного электрода псевдоконденсатора. Проведены тестовые испытания электродов в модельном электрохимическом устройстве.

ABSTRACT

Electrode electroactive material of pseudocapacitor based on MnO_2 and MnO_2@C was obtained. The composition and morphology of the surface of these materials were studied. Manufacturing technological methods of a composite electrode of pseudocapacitor have been developed. Test tests of electrodes in model electrochemical device were carried out.

Ключевые слова: оксид марганца (IV); композит; электроактивные материалы; углеродный материал; псевдоконденсатор.

Keywords: Manganese (IV) oxide; composite; electroactive materials; carbon material; pseudocapacitor.

Как известно, псевдоконденсаторы (ПК) – это электрохимические устройства, которые запасают свою энергию, в основном, за счет быстрых обратимых окислительно-восстановительных реакций, протекающих на

границе раздела электрод/электролит [1]. Такие быстрые обратимые реакции возможны благодаря наличию в составе электрода ПК электроактивного материала (ЭМ). Преимущественно к ЭМ относят материалы, состоящие из оксидов переходных металлов (MnO_2, Co_2O_3, Ni_2O_3и т.д.) и/или проводящих полимеров (политиофен, полианилин, полипиррол и др.). Среди перечисленных ЭМ, оксид марганца (IV) является достаточно перспективными исследованным материалом [2].Существенным недостатком MnO_2 является низкая электронная проводимость, порядка 10^{-5} – 10^{-6} См/см, что ограничивает его практическое применение [3].

В связи с этим, многочисленные исследовательские группы разрабатывают композитный ЭМ (например, «MnO_2@C»), содержащий проводящую компоненту (в основном различные модификации кристаллического углерода), которая способствует усилению электроактивности основного компонента – MnO_2 [4–5].

В настоящее время известно, что эффективность работы такого электрода ПК существенно зависит от способа синтеза композита «MnO_2@C», аллотропной модификации углеродного материала и массовой загрузки ЭМ на электропроводящую подложку [6].

В данной работе исследуется влияние состава ЭМ (MnO_2, «MnO_2@C») и технологии изготовления композитного электрода на электрохимические характеристики модельного энергонакопительного устройства.

ЭМ был получен жидкофазным методом синтеза. Так, на рис.1 представлена краткая схема получения композита «MnO_2@C». Аналогичным способом также был получен «чистый» MnO_2, за исключением первой стадии синтеза – добавление углеродсодержащего материала (углерод марки «G-157M», изготовитель «НаноТехЦентр», г. Тамбов) с последующей УЗ обработкой.

Как видно из рис. 2, композитный материал имеет более упорядоченную структуру с минимальным количеством агломератов по сравнению с «чистым» MnO_2. Анализ ИК-спектров подтвердил наличие оксида марганца (IV)в составе композита. Интересно отметить, что углерод марки «G-157M» на ИК-спектрах в области 500 – 4500 $см^{-1}$ имеет полное поглощение без характерных полос, отражающих колебание связи C−C, C−H и C−O. Подобный ИК-спектр характерен также для графита и графена при условии, что все их атомы находятся в sp^2-гибридизации [7]. Вероятно, сильное поглощение такого углеродного материала, косвенно указывает на высокое значение его электронной проводимости.

Итоговым результатом проведенной работы сталоизготовление, с использованием различных технологических приемов, композитных электродов ПК. Эти композитные электроды на 75 масс. % состоят из электроактивного материала: MnO_2 или MnO_2@C; проводящего материала: суперпроводящей сажи (20 масс. %); связующего материала: фторопласта (5 масс. %). Все образцы композитных электродов ПК были подвергнуты электрохимическим испытаниям, результаты которых будут представлены в докладе.

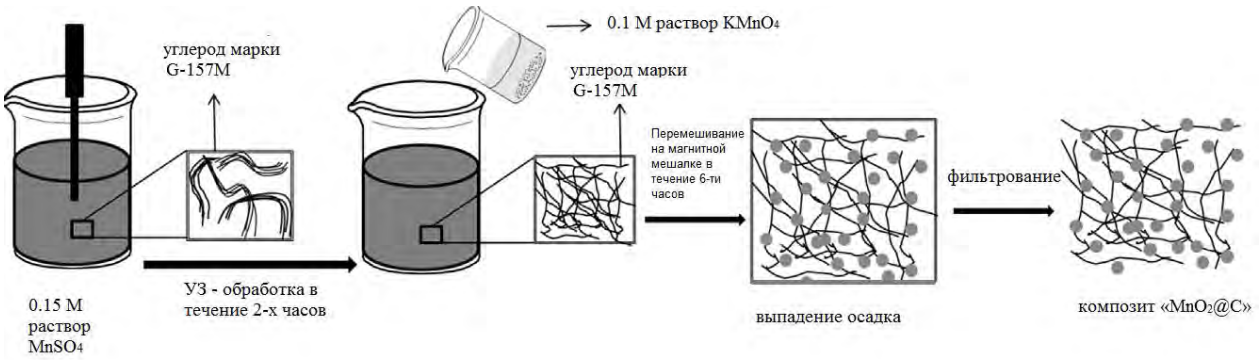


Рис.1. Схема получения композитного ЭМ«MnO_2@C» [5].

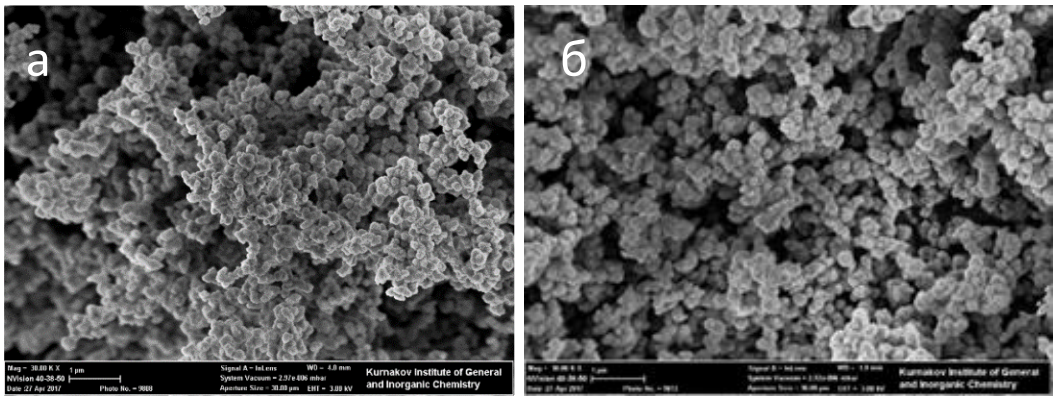


Рис.2. Изображение СЭМ: а − MnO_2, б − «MnO_2@C» с разрешением 1 мкм (СЭМ изображение было получено в ИОНХ РАН, в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья).

Список литературы:

1. Zhang L.L, Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews. 2009, Vol. 38, pp. 2520-2531.

2. Yan J., Sumboja A., Wang X., Fu C.P.б et al. Insights on the fundamental capacitive behavior: A case study of MnO_2. Small, 2014, Vol. 10, pp. 3568-3578.

3. Zhu G.Y, He Z., Chen J., et al. Highly conductive three-dimensional MnO_2–carbon nanotube–graphene–Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode. Nanoscale, 2014, Vol. 6, pp. 1079-1085.

4. Tan D.Z.W., Cheng H., Nguyen S.T. et al. Controlled synthesis of MnO_2/CNT nanocomposites for supercapacitor applications. Materials Technology: Advanced Functional Materials, 2014, Vol. 29, no. A2, pp. 107A-113A.

5. Wang K., Gao S., Du Z., et al. MnO_2-Carbon nanotube composite for high-areal-density supercapacitors with high rate performance. Journal of Power Sources, 2016, Vol. 305, pp. 30-36.

6. Wang J.G., Yang Y., Huang Zh.-H., et al. Synthesis and electrochemical performance of MnO_2/CNTs–embedded carbon nanofibers nanocomposites for supercapacitors. ElectrochimicaActa, 2012, Vol. 75, pp. 213-219.

7. Ţucureanu V., Matei A., Avram A.M. FTIR. Spectroscopy for carbon family study. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016, Vol. 46, no. 6, pp. 502–520.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУР СФОРМИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННЫХ СТРУЙ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ

STUDY OF PARAMETERS OF STRUCTURES FORMED BY FOCUSED JET OF NANOPARTICLES

Alexey Efimov
PhD, Senior researcher
Moscow Institute of Physics and Technology
Dolgoprudny, Russia
E-mail: efimov.aa@mipt.ru
Maxim Urazov
Research assistant
Moscow Institute of Physics and Technology
Dolgoprudny, Russia
E-mail: _desperate_@inbox.ru
Pavel Arsenov
Technicist
Moscow Institute of Physics and Technology
Dolgoprudny, Russia
E-mail: arsenov-pasha@mail.ru
Victor Ivanov
Dr. Sci., Corr. member of RAS, Head of the department
Moscow Institute of Physics and Technology
Dolgoprudny, Russia
E-mail: ivanov.vv@mipt.ru

Ефимов Алексей Анатольевич
к.т.н., старший научный сотрудник
Московский физико-технический институт
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: efimov.aa@mipt.ru
Уразов Максим Николаевич
младший научный сотрудник
Московский физико-технический институт
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: _desperate_@inbox.ru
Арсенов Павел Владимирович
техник
Московский физико-технический институт
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: arsenov-pasha@mail.ru
Иванов Виктор Владимирович
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН, директор Физтех-школы
Московский физико-технический институт
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: ivanov.vv@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы геометрические и электрические параметры структур, сформированных с помощью сфокусированных струй аэрозольных наночастиц серебра, полученных в импульсно-периодическом газовом разряде. Установлено, что ширина полученных структур варьируется в диапазоне от 80 до 130 мкм в зависимости от расхода фокусирующего газа и времени осаждения частиц при работе с коаксиальным соплом диаметром 100 мкм. Обнаружено, что из-за наличия пористости и контактного сопротивления между частицами удельное электрическое сопротивление спеченных структур в 5 раз выше, чем у объемного материала.

ABSTRACT

We investigated the geometrical and electrical parameters of the structures. These structures have been formed using focused jet of silver nanoparticles obtained by spark discharge. It is established that the width of the structures varies in the range from 80 to 130 μm depending on the gas flow rate and time of deposition of particles when using a coaxial nozzle with a diameter of 100 μm. It was found that, due to the presence of porosity and contact resistance between the particles, the electrical resistivity of the sintered structures is 5 times higher than that of the bulk material.

Ключевые слова: функциональные структуры; наночастицы; сфокусированные струи наночастиц.

Keywords: functional structures; nanoparticles; focused jet of nanoparticles.

В последние годы активно развиваются исследования и разработки новых методов для создания недорогих электронных устройств [1]. Одним из таких перспективных методов является метод аэрозольной струйной печати [2], заключающийся в формировании функциональных структур путем селективного осаждения на подложку сфокусированных струй аэрозольных частиц. Импульсно-периодический газоразрядный генератор [3] является перспективным источником сухих наночастиц для аэрозольной струйной печати. Данный генератор не требует использования растворителей и является прекрасной альтернативой для пневматических распылителей, используемых в классической аэрозольной струйной печати. Однако из-за трудностей при разработке конструкций импульсно-периодических газоразрядных генераторов и новизны подхода данный метод печати исследован мало. В этой связи в данной работе разработан макет аэрозольного принтера на базе импульсно-периодического газоразрядного генератора и исследованы параметры структур сформированных с помощью сфокусированных струй аэрозольных наночастиц.

Экспериментальная установка включала импульсно-периодический газоразрядный генератор наночастиц серебра [4] и коммерческую систему аэродинамического осаждения AJ 15XE с коаксиальным соплом с внутренним диаметром 100 мкм (рис. 1, а).

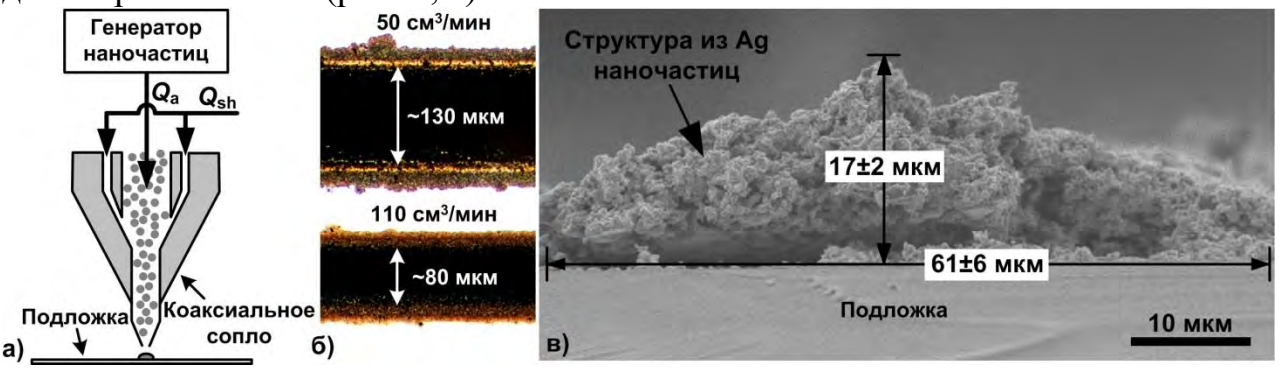


Рис.1. Схема эксперимента по формированию структур с помощью сфокусированных струй аэрозольных наночастиц (а); оптические изображения (б) и изображение в электронном микроскопе (в), сформированных структур из осажденных наночастиц серебра.

Поток аэрозольных наночастиц серебра подавался в коаксиальное сопло через внутренний цилиндрический канал, а чистый ограждающий газ вводился через наружный трубчатый конически-сходящийся канал. Далее сфокусированный поток аэрозольных частиц направлялся на стеклянную подложку для осаждения. В процессе равномерного перемещения подложки в латеральном направлении относительно пучка наночастиц на подложке формировали структуры из осажденных наночастиц серебра. После осаждения напечатанные структуры отжигали в муфельной печи при 450 °C в течение 1 ч в воздушной атмосфере. Ширину формируемых структур определяли с помощью оптического микроскопа. Профиль сечения и высоту структур

исследовали с помощью растрового электронного микроскопа. Удельное электрическое сопротивление напечатанных и отожжѐнных структур измеряли четырехзондовым методом.

Установлено, что при увеличении расхода ограждающего газа с 50 до 110 $см^3$/мин при фиксированном расходе аэрозоля, происходит уменьшение диаметра пучка осаждаемого на подложку, и, как следствие, уменьшается ширина формируемых структур с 130 до 80 мкм, соответственно (рис. 1, б). Из анализа РЭМ-изображений определено, что профиль сечения структуры имеет колоколообразную форму с небольшими выступами (рис. 1, в). Более того, установлено, что с увеличением числа прогонов печати с 9 до 36 можно более чем в 2 раза увеличить среднюю высоту и суммарную площадь поперечного сечения линии. Аналогичная зависимость наблюдается и при снижении скорости перемещения подложки и объясняется увеличением количества материала, осаждаемого на подложку в единицу времени.

По результатам электрических измерений определено, что удельное электрическое сопротивление спеченных структур из наночастиц серебра в 5 раз выше, чем у объемного серебра. Данный результат, вероятно, связан с наличием пор в формируемых линиях и присутствием контактного сопротивления между частицами. Полученные данные указывает на необходимость проведения новых оптимизационных исследований по спеканию образцов. Однако, и полученные образцы микроструктур могут использоваться для ряда практических применений, например, для создания микронагревателей газовых сенсоров, микрополосковых антенн, датчиков скорости потока газа и др.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № RFMEFI57517X0160).

Список литературы:

1. Hoey J.M., Lutfurakhmanov A., Schulz D.L., et al. A Review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics. Journal of Nanotechnology, 2012, Vol. 324380, no. 2012, pp. 324380 (1-22).

2. Mahajan A., Frisbie C.D., Francis L.F. Optimization of aerosol jet printing for high-resolution, high-aspect ratio silver lines. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, Vol. 5, no. 11, pp. 4856–4864.

3. Efimov A., Lizunova A., Sukharev V., et al. Synthesis and characterization of TiO_2, Cu_2O and Al_2O_3 aerosol nanoparticles produced by the multi-spark discharge generator. Korean Journal of Materials Research, 2016, Vol. 26, no. 3, pp. 123–129.

4. Efimov A., Lizunova A., Volkov I., et al. Synthesis and investigation of electrical properties of nanopowders produced by spark erosion of silver electrodes in the air. Oriental Journal of Chemistry, 2016, Vol. 32, no. 6, pp. 2939-2945.

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСТОЧНИКА СВЕТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

EMISSION PROPERTIES OF A LIGHT SOURCE BASED ON CARBON FIBERS

Zay Yar Lwin
PhD
MIPT
Moscow, Russia
E-mail:minmin.mipt@gmail.com
Evgeny Sheshin
D. Sc., Professor
MIPT
Moscow, Russia
E-mail:sheshin.ep@mipt.ru
Nyein Chan Kyaw
PhD
MIPT
Moscow, Russia
E-mail: maungnyeinchanlay@mail.com

Зай Яр Лвин
аспирант
МФТИ
Россия, г. Москва
E-mail: minmin.mipt@gmail.com
Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор
МФТИ
Россия, г. Москва
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru
Ньен Чан Чжо
аспирант
МФТИ
Россия, г. Москва
E-mail: maungnyeinchanlay@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Применение автоэмиссионных катодов в области катодолюминесцентных источников света в настоящее время начало развиваться достаточно интенсивно. Катодолюминесцентные источники имеют следующие преимущества по сравнению с другими источниками света: высокая яркость и высокая скорость включения и выключения. Применение автоэлектронной эмиссии дополняет к этому еще широкий диапазон рабочих температур, высокую эффективность и меньшие размеры источников электронов. Основные направления в развитии источников света с автокатодами на основе углеродных материалов.

ABSTRACT

The use of field emission cathodes in the region of cathodoluminescent light sources has now begun to develop quite intensively. Cathodoluminescent sources have the following advantages over other light sources: high brightness and high on and off speed. The use of field emission supplement in addition to this a wide range of operating temperatures, high efficiency and smaller sizes of electron sources. The main directions in the development of light sources with autocathodes based on carbon materials.

Ключевые слова: автоэмиссионные катоды; источник света; автоэлектронная эмиссия; нестабильность эмиссионного тока.

Keywords: auto-emission cathodes; source of light; field emission; instability of emission current.

В работе [7], изготовлены автоэмиссионные катоды на основе углеродных материалов. В этой работе получились хорошие результаты по

автоэмиссионным свойствам автокатодов. Для получения автокатода из углеродных материалов требуется операция формовки катода. Такая операция способна давать ступенчатое увеличение отбираемого с катода эмиссионного тока. Формовка автокатода из углеродных материалов влияет наавтоэмиссионного свойства автокатода и представляет собой создание на поверхности автокатода максимального количества равномерно распределенных по его поверхности эмиссионных центров.

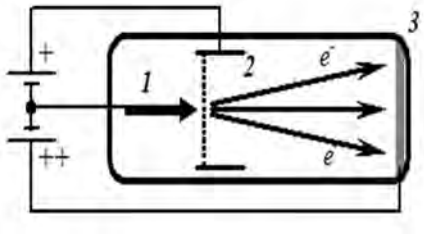


Рис.1. Типичная схема катодолюминесцентной пальчиковой лампы.

На рис.1. показана схематическая конструкция катодолюминесцентной пальчиковой лампы. В этой конструкции автокатод эмитирует электроны через электрическое поле управляющего электрода. Эти электроны попадают на люминесцентный экран, который генерирует излучение света. Напряжение, подаваемое на модулятор,находится в диапазоне 0,7 – 5кВ. Заметим, что это напряжения не опасно для пользователей. Напряжение, которое подаѐтся на люминесцентный экран составляет 5 – 6кВ. Автокатод эмитирует ток до 400 мкА и пучок электронов с углом при вершине 60°–90°.

В работе [11] проводился анализ флуктуационной нестабильности эмиссионного тока автокатода из углеродных волокон. Было показано, что во время роста среднего значения эмиссионного тока автокатода стабильность тока увеличивается с изменением структуры работающего центра автокатода. В то же время нестабильность эмиссионного тока уменьшается до 1 – 2% и достигает равномерной конфигурации по поверхности. При этом поучается эмиссионный ток, который обладает более равномерными распределениями по эмитирующей поверхности. Таким образом, автоэмиссионные свойства автокатода связаны с изменением структуры его эмитирующей поверхности. Структуры поверхности в основном зависят от технологии получения углеродных волокон и, главным образом, от процесса формовки. Результатом исследования явилось улучшение стабильности и долговечности люминесцентных ламп.

Список литературы:

1. Шешин Е.П. Эмиссионные характеристики углеродных волокон. В кн.: физические процессы в приборах электронной техники. М.: МФТИ, 1980. С. 6-10.

2. Бондаренко Б.В., Рыбаков Ю.Л., Шаховской А.Г., Шешин Е.П. Некоторые особенности процесса стабилизации автоэмиссионных характеристик углеродных волокон // Тезисы докладов XIX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике (Ташкент). - 1984. - С. 31.

ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОПОЛИМЕРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

INFLUENCE OF NANOCARBON MATERIALS AND BIOPOLYMERS ON CRYSTALLIZATION OF HYDROXIAPATITE IN WATER SOLUTION

Nikolay Zakharov
Doctor of phys.-mat. sciences, principal scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
E-mail: zakharov@igic.ras.ru
Evgeny Shelechov
Principal scientist of NITU "MISIS"
Moscow, Russia
radish13@yandex.ru
Janna Ejova
Principal scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
Elena Koval
Scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
Alexey Tkachev
Doctor of tech. sciences, professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Захаров Николай Алексеевич
д.ф.-м.н., гл. н. с.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: zakharov@igic.ras.ru
Шелехов Евгений Владимирович
ст. н. с.
НИТУ «МИСИС»
Россия, г. Москва
E-mail: radish13@yandex.ru
Ежова Жанна Алексеевна
ст. н. с.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
Коваль Елена Михайловна
н. с.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Определено влияние фактора состава на размер и морфологические характеристики наноразмерных кристаллов гидроксиапатта кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) (НКГА) в составе композиционных материалов (КМ) на основе ГА, биополимера хитозана $(C_6H_{11}NO_4)_n$ (ХИТ) и наноуглеродных материалов (НУМ) (многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена (ГО)), синтезированных осаждением из водных растворов в системе $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-ГО (25^0C).

ABSTRACT

Influence of composition factor on size and morphology characteristics of nanosized hydroxyapatite crystals $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) (NCHA) in formulation of composite materials (CM) on the base of HA, biopolymer chitozan $(C_6H_{11}NO_4)_n$ (CZ) and nanocarbon materials (NCM) (multiwaled carbon nanotubes (CNT) and graphene oxyde (GO) that sitnhesized in water solution in system $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-ГО (25^0C) was estimated.

Ключевые слова: оксид графена; гидроксиапатит кальция; композиционные материалы; синтез; свойства.

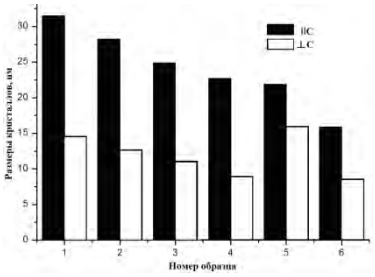
Keywords: graphene oxide; calcium hydroxyapatite; composite materials; synthesis; properties.

Задачи направленного синтеза при создании новых биосовместимых композиционных материалов (КМ) для медицинского использования в качестве искусственных имплантатов на основе нанокристаллического (НК) гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) (НКГА) - кристаллохимического аналога неорганической компоненты костной ткани млекопитающих - приобретают в последние годы особую значимость и актуальность [1].

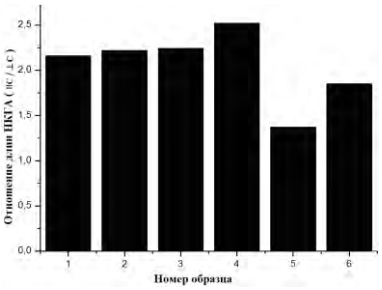
Влияние различных факторов (состава НКГА, наличия в водной системе контаминантов в виде биополимерна хитозана $(C_6H_{11}NO_4)_n$ (ХИТ), наноуглеродных материалов (НУМ)) на геометрические и морфологические характеристики образующихся в системе $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O НКГА представлено на рис. 1. Он выполнен на основании результатов проведенных авторами публикации экспериментальных исследований образования НК на основе ГА и ХИТ. С размерами стехиометрического НКГА, образующегося в системе $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O, на рис. 1 соотнесены размеры НКГА в составе КМ, содержащих приблизительно равнозначное количество ХИТ (0.2 -0.3 масс. %) и близкие по значениям (2.0 - 2.4 масс. %) количества НУМ – многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена (ГО).

Как видно (рис. 1 а, образец 2), присутствие ХИТ в системе $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH3-H_2O-$(C_6H_{11}NO_4)_n$ лишь в незначительной степени сказывалось на геометрических характеристиках и габитусе НКГА в составе НК ГА/ХИТ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 7.5H_2O$ [2] по сравнению со стехиометрическим НКГА (рис. 1 а, образец 1). В большей степени на размеры НКГА оказывает влияние изоморфное замещение Са на Mg в составе НК в ходе синтеза в водной системе $CaCl_2$-$MgCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-NH_3-H_2O. Нанокристаллы магнийсодержащего ГА (MgГА) в составе НК MgГА/ХИТ с брутто-формулой $Mg_{0.1}Ca_{9.9}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.3C_6H_{11}NO_4 \cdot 6.7H_2O$ (рис. 1 а, образец 3), содержавшего близкое по значению к НК ГА/ХИТ количество ХИТ (рис. 1 а, образец 2), обладали меньшими, по сравнению с образцом состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 7.5H_2O$, размерами как параллельно, так и перпендикулярно гексагональной оси ―c. Неизоморфное замещение ОН групп в случае синтеза карбонат замещенного ГА (КГА) в системе $CaCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_4HCO_3-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-NH_3-H_2O (рис. 1 а, образец 4) [3] с образованием НК КГА/ХИТ состава $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{0.5}OH \cdot 0.3C_6H_{11}NO_4 \cdot 6.5H_2O$ приводило к еще большему уменьшению размеров нанокристаллов КГА, по сравнению с рассмотренными выше случаями образования НКГА и нанокристаллов MgГА в составе НК ГА/ХИТ и MgГА/ХИТ.

Влияние НУМ на образование НКГА в водной системе $CaC1_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-$(C_6H_{11}NO_4)_n$ с ХИТ отличалось от рассмотренных выше случаев по степени и характеру воздействия на кристаллизацию НКГА. Присутствие УНТ в системе $CaCl_2$-$NH_4)_2HPO_4$-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-NH_3-H_2O-УНТ [26] сравнимо с влиянием карбонизации на размеры НКГА (рис. 1 а, образец 5). В то же время, существенно изменялся габитус НКГА. Значение отношения длины вдоль гексагональной оси ―c к поперечному размеру кристалла уменьшалось от среднего значения 2.28 для образцов 1-4 (рис. 1 б) до значения 1.37 для НКГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2$УНТ$\cdot 7.9H_2O$ в случае НК ГА/ХИТ/УНТ, полученных в системе CaCl2-$NH_4)_2HPO_4$-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-NH_3-H_2O-УНТ (рис. 1 б) [4].



а



б

Рис.1. Размеры (а) и отношение размеров (б) вдоль ($\|c$) и перпендикуляно ($\perp c$) гексагональной оси "c" стехиометрического НКГА (1) и НКГА в составе НК, содержащих ХИТ (2 - 6), образующихся в системе $CaCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O, составов:
1 - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot H_2O$ (ГА); 2 - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 7.5H_2O$ (ГА/ХИТ(0.2);
3 - $Mg_{0.1}Ca_{9.9}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.3C_6H_{11}NO_4 \cdot 6.7H_2O$ (Mg(0.1)ГА/ХИТ(0.3));
4 - $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{0.5}OH \cdot 0.3C_6H_{11}NO_4 \cdot 6.5H_2O$ (К(0.5)ГА/ХИТ(0.3));
5 - $Ca_{10}(PO_4)6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2$УНТ$\cdot 7.9H_2O$(ГА/ХИТ(0.2)$\cdot 2$УНТ);
6 - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2.4$ГО$\cdot 6.5H_2O$ (ГА/ХИТ(0.2)$\cdot 2.4$ГО).
ХИТ – хитозан, $C_6H_{11}NO_4$; УНТ – углеродные (многостенные) нанотрубки;
ГО – оксид графена.

Отношение длины к толщине в случае образования НКГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2.4$ГО$\cdot 6.5H_2O$ в системе $CaCl_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_3-H_2O-$(C_6H_{11}NO_4)_n$-ГО, содержавшей ГО, составило 1.85 (рис. 1 б, образец 6). При этом влияние ГО на размеры НКГА оказывается наибольшим из всех рассмотренных случаев, а размеры НКГА в составе НК ГА/ХИТ/ГО – наименьшими (рис. 1 а).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фондами Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН.

Список литературы:

1. Захаров Н.А., Калинников В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова. – М.: МАКС Пресс. - 2015. - Т. 2. - С. 145-169.

2. Калинников В.Т., Ежова Ж.А., Захарова Н.А., Коваль Е.М. Синтез и физико-химическое исследование хитозансодержащих гидроксиапатитоа кальция // Журнал неорганической химии. – 2008. - Т. 53. - № 3. - С. 404-408.

3. Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Захаров Н.А. и др. Синтез и физико-химическое исследование нанокристаллических хитозансодержащих карбонатапатитов кальция // Журнал неорганической химии. - 2011. - Т. 56. - № 6. - С. 897-902.

4. Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М. и др. Синтез и физико-химическре исследование нанокомпозитова гидроксиапатит кальция/хитозан /многостенные углеродные нанотрубки // Журнал неорганической химии. - 2013. - Т. 58. - № 3. - С. 1-5.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ХАРАКТЕР ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

INFLUENCE OF GRAPHENE OXYDE PREPARATION PARTICULARITIES ON THE CHARACTER OF ITS INTERACTION WITH BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATE

Nikolay Zakharov
doctor of phys.-mat. sciences, principal scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
E-mail: zakharov@igic.ras.ru
Evgeny Shelechov
principal scientist
NITU "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: radish13@yandex.ru
Ludmila Demina
candidate chem. sc., principal scientist
Frumkin Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry of RAS
Moscow, Russia
Maxim Orlov
laboratory assistan
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
Ali Aliev
candidate phys.-ch. sc., principal scientist
Frumkin Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry of RAS
Moscow, Russia
E-mail: Ali_Aliev@mail.ru
Michail Kiselev
candidate phys.-ch. sc., principal scientist
Frumkin Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry of RAS
Moscow, Russia
Vladimir Matveev
principal scientist
Frumkin Institute of Physical Chemistry
and Electrochemistry of RAS
Moscow, Russia
Tatiana Zakharova
candidate phys.-ch. sc., principal scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
E-mail: rathatvz@mail.ru
Alexey Tkachev
doctor of tech. sciences, professor
Tambov StateTechnical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Vladimir Novikov
Technical director
«NANOBEL»
Minsk, Republic of Belarus
E-mail: phaust@list.ru
Nikolay Kuznetsov
academician of RAS
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS
Moscow, Russia
E-mail: ntkuz@igic.ras.ru

Захаров Николай Алексеевич
д.ф.-м.н., гл. н. с.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: zakharov@igic.ras.ru
Шелехов Евгений Владимирович
ст. н. с.
НИТУ «МИСИС»
Россия, г. Москва
E-mail: radish13@yandex.ru
Демина Людмила Ивановна
ст. н. с.
ИФХЭ РАН
Россия, г. Москва
Орлов Максим Андреевич
ст. лаб. исслед.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
Алиев Али Джавадович
ст. н. с.
ИФХЭ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: Ali_Aliev@mail.ru
Киселев Михаил Романович
ст. н. с.
ИФХЭ РАН
Россия, г. Москва
Матвеев Владимир Васильевич
ст. н. с.
ИФХЭ РАН
Россия, г. Москва
Захарова Татьяна Владимировна
ст. н. с.
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: rathatvz@mail.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
докт. техн. наук, профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Новиков Владимир Прокофьевич
технический директор
«НАНОБЕЛ»
Республика Беларусь, г. Минск
E-mail: phaust@list.ru
Кузнецов Николай Тимофеевич
академик РАН
ИОНХ РАН
Россия, г. Москва
E-mail: ntkuz@igic.ras.ru

АННОТАЦИЯ

Определено влияние состава и типа наноуглеродного материала (НУМ) (оксид графена (ГО), криорасширенный графит (КГ)) на морфологию нанокристаллов биосовместимого гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) (НКГА) и их растворимость в составе композиционного материала (КМ) ГА/НУМ.

ABSTRACT

Influence of nanocarbon materials (NCM) composition and type graphene oxyde (GO) (traditional GO, kryoexpanded graphene oxyde (KGO)) on biocompatible nanocrystals calcium hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) (NCHA) morphology and their solubility in formulation of composition material HA/NCM was estimated.

Ключевые слова: оксид графена; гидроксиапатит кальция; композиционные материалы; синтез; свойства.

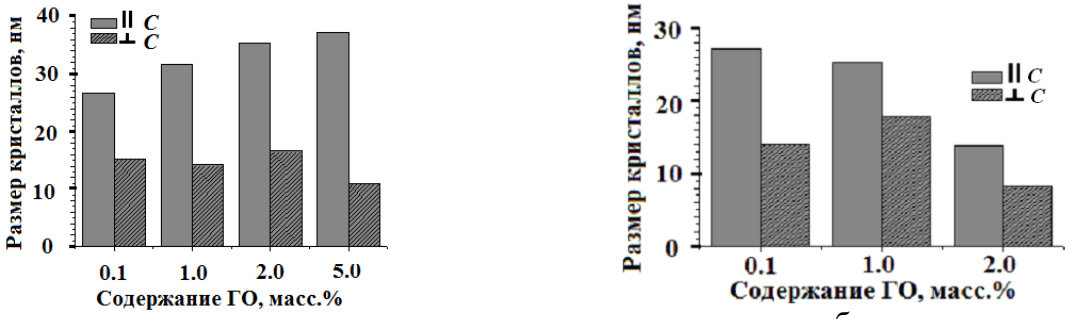
Keywords: graphene oxide; calcium hydroxyapatite; composite materials; synthesis; properties.

Актуальным вопросом является оценка взаимодействия различных типов наноуглеродных материалов (НУМ) (оксида графена (ГО), криорасширенного графита (КГ)) с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – гидроксиапаттом кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) [1-5]. Сообщается о симуляции биоминерализации нанокристаллического ГА (НКГА) в присутствии различных типов ГО в качестве контаминанта при совместном осаждении солей кальция, фосфора и ГО из водных растворов в системе $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–НУМ–H_2O.

Для синтеза были использованы образцы ГО двух типов. Образцы, обозначенные как ГО, были получены из природного графитового порошка с использованием традиционного метода (г. Тамбов, РФ, ООО «ТИТЦМ», А.Г. Ткачев) [6,7]. Образцы, обозначенные как КГ, получали по методике с использованием криорасширения, приводившего к измельчению пластин ГОК (г. Минск, Беларусь, ООО «НаноБел», В.П. Новиков) [8].

Методами электронной микроскопии показано, что КГ обладает пластинами слоев графита меньшего размера по сравнению с ГО. Этот факт, в свою очередь, определяет различный характер зависимости размеров НКГА от содержания НУМ (ГО, ГК) в составе композитов ГА/НУМ (рис. 1).

Отмеченные особенности взаимодействия НКГА и НУМ (ГО, ГК) актуальны для разработки направленного синтеза КМ ГА/НУМ и оценки характера взаимодействия НУМ с апатитом костной ткани.



а б

Рис.1. Зависимость размеров НКГА в составе композитов ГА/ГО (*а*) и ГА/ГК (*б*) от содержания НУМ.

Список литературы:

1. Захаров Н.А., Калинников В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова. – М.: МАКС Пресс. - 2015. - Т. 2. - С. 145-169.

2. Sasidharan A., Panchakarla L.S., Chandran P., et al. Nanoparticles containing allotropes of carbon have genotoxic effects on glioblastoma multiforme cells. Nanoscale, 2011, Vol. 3, no. 6, pp. 2461–2464.

3. Boehm H.P., Clauss A., Hofmann U., et al. Dünnste kohlenstoff-folien. Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete, 1962, Vol. 17, no. 3, pp. 150-153.

4. Губин С.П., Ткачев, С.В. Графен и родственные наноформы углерода. - М.: Книжный дом «Либроком», 2012. 104 с.

5. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates. Biomatter, 2011, Vol. 1, no. 2, pp. 121-164.

6. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphite oxide. Journal of the American Chemical Society, 1958, Vol. 80, no. 6, pp. 1339-1345.

7. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. Chemistry of Materials, 1999, Vol. 11, no. 3, pp. 771–778.

8. Новиков В.П., Кирик С.А. Низкотемпературный способ получения графена // Письма в ЖТФ. - 2011. - Т. 37. - № 12. - С. 44-49.

9. Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Демина Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 1–12.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИГРАФЕНА И КОМПОЗИТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

SOLID PHASE EXTRACTANTS BASED ON OXYGRAPHENE AND COMPOSITE MATERIAL AND THEIR APPLICATION TO SORPTION RECOVERY OF RADIONUCLIDES FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

Elena Zakharchenko
PhD in Chemistry, Senior Researcher
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS
Moscow, Russia
E-mail: e-zakharchenko@yandex.ru
Galina Myasoedova
Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS
Moscow, Russia
E-mail: polyorgs@mail.rugvmyas@geokhi.ru
Nadezhda Molochnikova
Research associate
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS
Moscow, Russia
E-mail: molon40@mail.ru
Irina Burakova
PhD in Technical Sciences, Assistant Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: iris_tamb68@mail.ru
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Professor
Head of Department
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Захарченко Елена Александровна
к. х. н, старший научный сотрудник
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, г. Москва
E-mail: e-zakharchenko@yandex.ru
Мясоедова Галина Владимировна
д. х. н, ведущий научный сотрудник
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, г. Москва
E-mail: polyorgs@mail.rugvmyas@geokhi.ru
Молочникова Надежда Павловна
научный сотрудник
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, г. Москва
E-mail: molon40@mail.ru
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: iris_tamb68@mail.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Углеродные наноматериалы (оксиграфен, нанотрубки, др.) благодаря развитой поверхности, химической и термической устойчивости перспективны для получения твердофазных экстрагентов для сорбционного выделения радионуклидов из сложных растворов. Установлена возможность получения твердофазных экстрагентов с использованием в качестве носителя суспензии оксиграфена и композита на его основе путем закрепления лигандов, обеспечивающих селективность извлечения элементов. Эффективность полученных сорбционных материалов показана на примере выделения актинидов и редкоземельных элементов из растворов 3М HNO_3.

ABSTRACT

Carbon nanomaterials (oxygraphene, nanotubes etc.) thanks to theirdeveloped surface, chemical and thermal stability, look promising for preparation of solid-phase extractants for radionuclide sorption recovery from complex solutions. This work demonstrates the possibility of solid-phase extractants synthesis on the base of oxygraphene suspension, as well as oxygraphene composite as solid support, by interaction with ligands which provided extraction selectivity. The efficiency of the new

sorption materials was shown on the example of actinides and lanthanides recovery from 3M HNO_3 solutions.

Ключевые слова: твердофазные экстрагенты; оксиграфен; композитные материалы; сорбционное извлечение; актинидные и редкоземельные элементы.

Keywords: solid-phase extractants; oxygraphene; composite materials; sorption recovery; actinides and lanthanides.

Задача избирательного выделения радионуклидов из техногенных растворов различного состава является актуальной и наиболее сложной, особенно для растворов азотной кислоты, образующихся в процессе переработки ядерных материалов. Углеродные наноструктурные материалы (оксиграфен, нанотрубки и др.) представляют интерес для получения сорбционных материалов типа твердофазных экстрагентов, состоящих из твердого носителя, на котором закреплен органический лиганд, обеспечивающий селективность извлечения радионуклидов [1].

Материалы на основе оксиграфена в настоящее время используются в виде водных суспензий, главным образом, для извлечения элементов, в том числе радионуклидов, из нейтральных водных растворов [2]. Возможность их использования в сильнокислых средах существенным образом зависит от ряда факторов: требуется выбрать условия закрепления лиганда на носителе и получения ТФЭ, а также обеспечить разделение фаз в процессе извлечения.

В настоящей работе определены условия получения и синтезированы новые твердофазные экстрагенты на основе суспензии оксиграфена и композита, состоящего из оксиграфена и фенолформальдегидной смолы (5%), которые могут использоваться в качестве сорбционных материалов в азотнокислых растворах. Для обеспечения избирательности извлечения актинидов и редкоземельных элементов в качестве лигандов использовали известные азот- и фосфорсодержащие соединения, широко применяющиеся в жидкостной экстракции: диметилдифенил карбамоил метилфосфиноксид (КМФО) и тетраоктил дигликольамид (ТОДГА).

На основе экспериментальных данных по степени извлечения U(VI), Pu(IV), Th(IV), Am(III), Eu(III) и Ce(III) из растворов 3M HNO_3 установлена возможность образования компактной фазы твердофазных экстрагентов в процессе сорбции и высокая эффективность выделения актинидных и редкоземельных элементов. Полученные данные показали, что оксиграфен и композит на основе оксиграфена и фенолформальдегидной смолы (5%) перспективны для получения новых твердофазных экстрагентов, которые могут быть использованы для сорбционного выделения радионуклидов из азотнокислых растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-04584).

Список литературы:

1. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности // Радиохимия. - 2011. - Т. 53. - № 1. - С.34-41.

2. Wang X., Liu Bo, Lu Q., et al. Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry. Journal of Chromatography A., 2014, Vol. 1362, pp. 1–15.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ»: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

COMPOSITE MATERIALS "METAL-CARBON CARRIER": PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CUMENE OXIDATION

Natalya Kobotayeva
DScChem, Senior Researcher
Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS
Tomsk, Russia
E-mail: nat@ipc.tsc.ru
Tatyana Skorokhodova
PhD in Chemistry, Researcher
Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS
Tomsk, Russia
E-mail: see@ipc.tsc.ru
Galina Razdyakova
PhD in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Hydrocarbons Processing, SB RAS
Omsk, Russia
E-mail: grazdyakonova@mail.ru

Коботаева Наталья
д.х.н., с.н.с.
Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск
E-mail: nat@ipc.tsc.ru
Скороходова Татьяна
К.х.н., научный сотрудник
Институт химии нефти СО РАН
Россия г. Томск
E-mail: see@ipc.tsc.ru
Раздьяконова Галина
К.х.н., старший научный сотрудник
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Россия, г. Омск
E-mail: grazdyakonova@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Созданы композиционные материалы «металл-углерод» на основе различных видов углерода и металлов (Ag, Ni, Co), исследованы их физико-химические и каталитические свойства в реакции окисления кумола. Показано, что серебро на поверхности углеродного носителя имеет кристаллическую структуру ($d_{кр.}$ = 10 – 15 нм), а никель – аморфизированную пластинчатую структуру. На основании квантово-химического расчета методом функционала плотности показано, что процесс окисления кумола проходит по гомогенно-гетерогенному механизму.

ABSTRACT

The composite materials "metal-carbon" have been created based on various types of carbon and metals (Ag, Ni and Co), their physicochemical and catalytic properties have been studied in the reaction of cumene oxidation. Silver on the surface of the carbon carrier was shown to have a crystalline structure (d_{cr} = 10 – 15 nm) and nickel - an amorphized plate structure. Based on the quantum-chemical calculation using the density functional method the process of cumene oxidation was shown to proceed by a homogeneous-heterogeneous mechanism.

Ключевые слова: композиционные материалы; технический углерод; Сибунит; углеродные нанотрубки; каталитическая активность.

Key words: composite materials; commercial carbon; Sibunit; carbon nanotubes; catalytic activity.

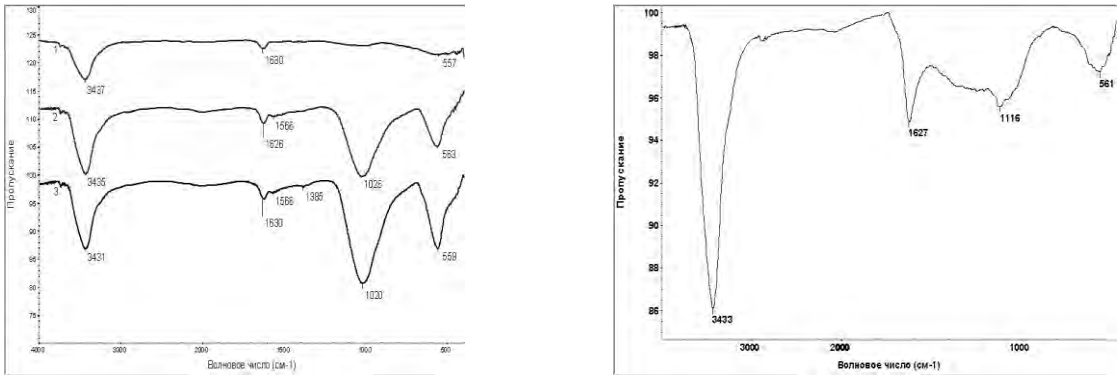
В настоящее время углеродные материалы находят все большее применение в катализе в качестве подложки активной составляющей катализатора, что обусловлено рядом их специфических физико-химических свойств, и, в первую очередь, их химической инертностью и развитой поверхностью [1, 2]. Наряду с традиционными углеродными носителями – активными углями, широко исследуются и другие углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графитизированные нановолокна, фуллерены, различные композиционные углерод-углеродные материалы [3, 4].

Темой данного исследования является создание композиционных материалов «металл – углеродный носитель» на основе различных видов углерода (многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), технический углерод (ТУ) и композиционный углерод-углеродный материал «Сибунит») и металлов (Ag, Ni, Co), исследование их физико-химических свойств и каталитической активности в процессе низкотемпературного окисления алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом.

В качестве углеродных носителей в работе использовали: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) «BaytubesC 150 P» (*Bayer MaterialScience AG*) (НТ (Б)); технический углерод (ТУ) марки П354 и углерод-углеродный композиционный материал «Сибунит» (Сибунит), оба получены в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск). Композиционные материалы получали либо методом ионной адсорбции или пропитки (Ag-углеродный носитель), либо методом химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия (Ni–Co-углеродный носитель).

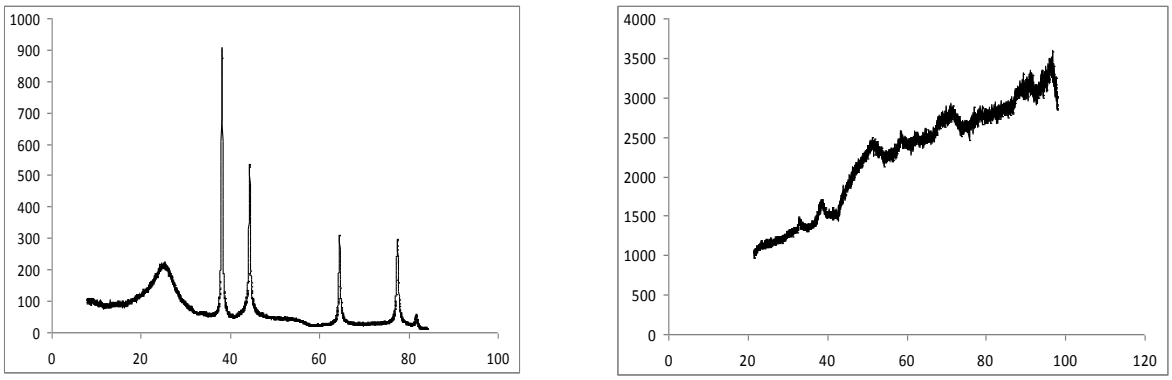
Присутствие наночастиц серебра и никеля в полученных композиционных материалах подтверждается данными ИК – спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и ПЭМВР (рис. 1, 2, 3).

Каталитическую активность композиционных материалов изучали в реакции окисления кумола молекулярным кислородом при температуре 40 – 60 ˚С кинетическим методом. Скорость процесса окисления оценивали по скорости поглощения кислорода системой кумол-катализатор.



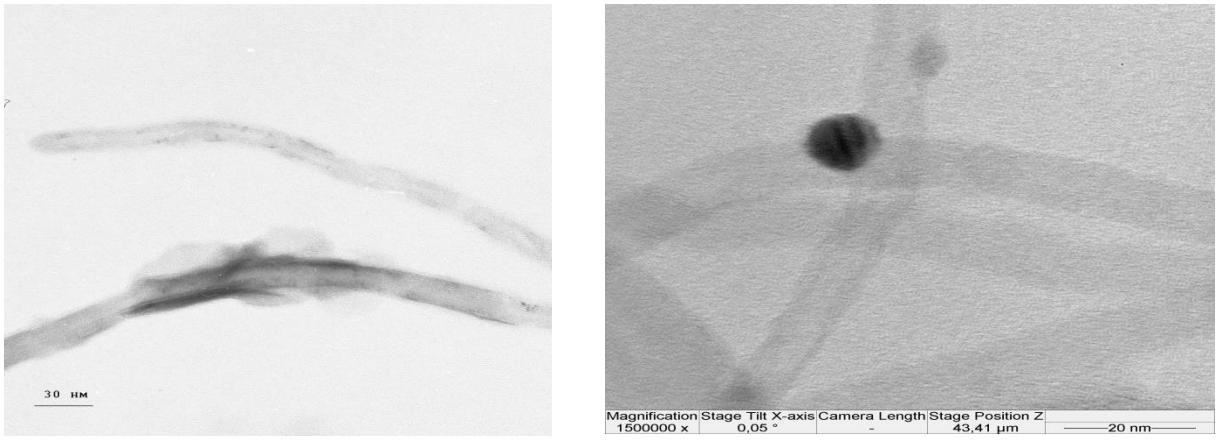
а б

Рис.1. ИК – спектры активированных наночастицами серебра УНТ (а) и ТУ(б): а. 1 – УНТ; 2, 3 – УНТ - Ag (концентрация Ag - 5,0, 10,0 % соответственно). б. 1 – ТУ – Ag.



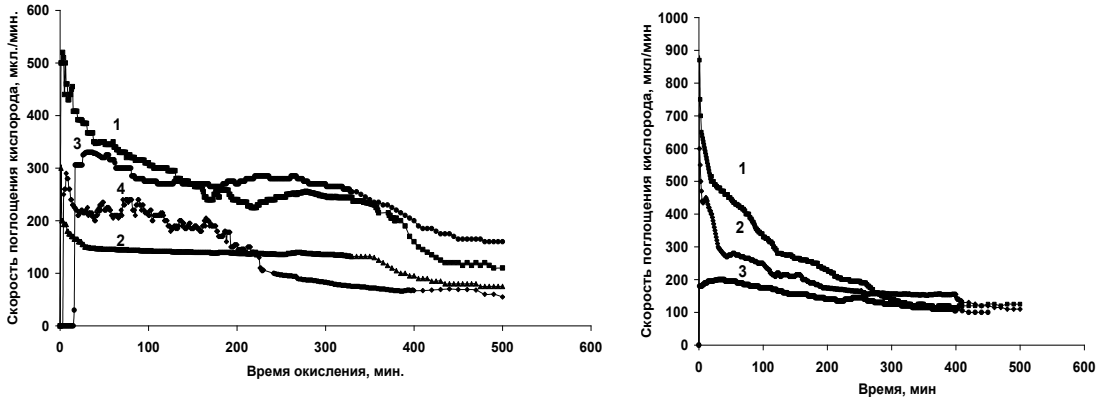
а б

Рис.2. Рентгенограмма композиционного материала ТУ-Ag (а) и ТУ- Ni-Co (б)



а б

Рис. 3 Микрофотографии композиционных материалов: а – УНТ-Ni-Co; б – УНТ-Ag.



а б

Рис.4. Зависимость скорости поглощения кислорода от времени при окислении кумола в присутствии композиционных материалов «Ag-углеродный носитель» (а) и «Ni-Co-углеродный носитель» (б). а) 1 – ТУ-Ag (*С*кат. = 0,12 %, *Т* = 60 ˚С); 2 – ТУ-Ag (*С*кат. = 0,12 %, *Т* = 40 ˚С); 3 – Сибунит-Ag (Ni-Co) (*С*кат. = 0,12 %, *Т* = 60 ˚С); 4 – УНТ-Ag (*С*кат. = 0,12 %, *Т* = 60 ˚С). б) 1 – ТУ-Ni-Co; 2 – МУНТ-Ni-Co; 3 – ТУ-Ni-Co (восстановленный после 10 часов работы).

Таким образом, созданы композиционные материалы на основе углеродных носителей и изучены их физико-химические и каталитические свойства. Показано: - методом ИК-спектроскопии, что процесс

взаимодействия металла с углеродным носителем проходит не только с участием функциональных групп поверхности носителя, но и по системе сопряженных связей С-С- графена; - методом РФА и ПЭМВР, что серебро имеет кристаллическую структуру ($d_{кр.}$ = 10 – 15 нм), а никель - аморфизированную пластинчатую структуру. Использование композиционных материалов в качестве катализатора процесса окисления кумола позволило существенно снизить температуру процесса до 40 – 60 ˚С и повысить селективность. Методом функционала плотности показано, что процесс окисления кумола проходит по гомогенно-гетерогенному механизму

Список литературы:

1. Раков Э.Г., Баронин И.В., Аношкин И.В. Углеродные нанотрубки для получения катализаторов // Катализ в промышленности. – 2008. – Т. S. – С. 83-86.

2. Лихолобов В.А., Суровикин В.Ф., Плаксин Г.В. и др. Наноструктурированные углеродные материалы в катализе и адсорбции // Катализ в промышленности. – 2008. – T.S – С. 63-69.

3. Yang G.-W., Gao G.-Y., Wang C., et al. Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation. Carbon, 2008, Vol. 46, no. 5, pp. 747-752.

4. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Ryabova N.V. Catalytic systems of cumol oxidation based on multiwalled carbon nanotubes. Russian Journal of Physical Chemistry A., 2015, Vol. 89, no. 3, pp. 462–468.

OBTAINING OF NICKEL HYDROXIDE BY HIGH-TEMPERATURE TWO-STEP SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF NANOCARBON

Vadym Kovalenko
PhD, Associate Professor
Ukrainian State University of Chemical Technology
Dnipro, Ukraine
Vyatka State University
Kirov, Russia
E-mail: vadimchem@gmail.com
Valery Kotok
PhD, Associate Professor
Ukrainian State University of Chemical Technology
Dnipro, Ukraine
Vyatka State University
Kirov, Russia
E-mail: valeriykotok@gmail.com
Alexey Sykchin
PhD Student
Vyatka State University
Kirov, Russia
E-mail: alex.kirov@list.ru
Alexander Schegolkov
PhD, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: energynano@ya.ru
Andrey Burkov
PhD, Associate Professor
Vyatka State University
Kirov, Russia
E-mail: andrey_burkov@mail.ru
Boris Anachenko
Senior Lecturer
Vyatka State University
Kirov, Russia
E-mail: alex.kirov@list.ru
Alexander Baskevich
PhD, Senior Research Fellow
Ukrainian State University of Chemical Technology
Dnipro, Ukraine
E-mail: baskev58@gmail.com
Francois Henn
HDR, Full Professor, Vice-Rector
Université de Montpellie
Montpellie, France
E-mail: francois.henn@umontpellier.fr
Ahmad Mehdi
HDR, Full Professor
Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Université de Montpellie
Montpellie, France
E-mail: ahmad.mehdi@univ-montp2.fr
Stefano Deabate
PhD
Institut Européen des Membranes, Université de Montpellie
Montpellie, France
E-mail: stefano.deabate@iemm.univ-montp2.fr
Jean-Louis Bantigneis
HDR, Full Professor
Equipe Nanomateriaux et Spectroscopie, Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellie
Montpellie, France
E-mail: jean-louis.bantignies@univ-montp2.fr

ABSTRACT

It was proposed the improvement of high-temperature two-step synthesis of the nickel hydroxide by using the nanocarbon G184-A1 as a admixture to alkali solution in first step of synthesis. By XRD it was shown that during first step nanocarbon material played a role the promoter of sodium nickelate growing and completely removed from obtained $Ni(OH)_2$ during second step. It was detected, that nickel hydroxide, synthesized in the presence of nanocarbon, is ultracrystaline and has high electrochemical activity as an active substance of hybrid supercapacitors.

Keywords: nickel hydroxide; nanocarbon; promoter; supercapacitor.

Nickel hydroxide are widely used as an active substance of alkaline secondary cells and hybrid supecapacitors. Composite materials ~~–n~~ickel hydroxide–nanocarbon material" are one of the most perspectives for supercapacitor using [1]. Feature of the supercapacitor faradaic electrode determine the special requirements for nickel hydroxide, especially with crystallinity [2]. Nickel hydroxide with high crystallinity has lower capacity, but higher cycling stability and lower capacity lost. To resolve this dilemma is possible by a significant change in the morphology of nickel hydroxide.

Therefore, primary aim of this research was the synthesis of composite ~~–h~~igh crystaline $Ni(OH)_2$ – nanocarbon". High temperature two-step synthesis [3] was used as a basic method: first step – synthesis of sodium nickelate from high concentrated solution of nickel perchlorate and sodium hydroxide at 140 °C during 24 h; second step – hydrolysis of sodium nickelate at 170 °C during 18 h with $Ni(OH)_2$ obtaining. For method modification, addition of nanocarbon material G184-A1 into alkali solution before first step has been proposed.

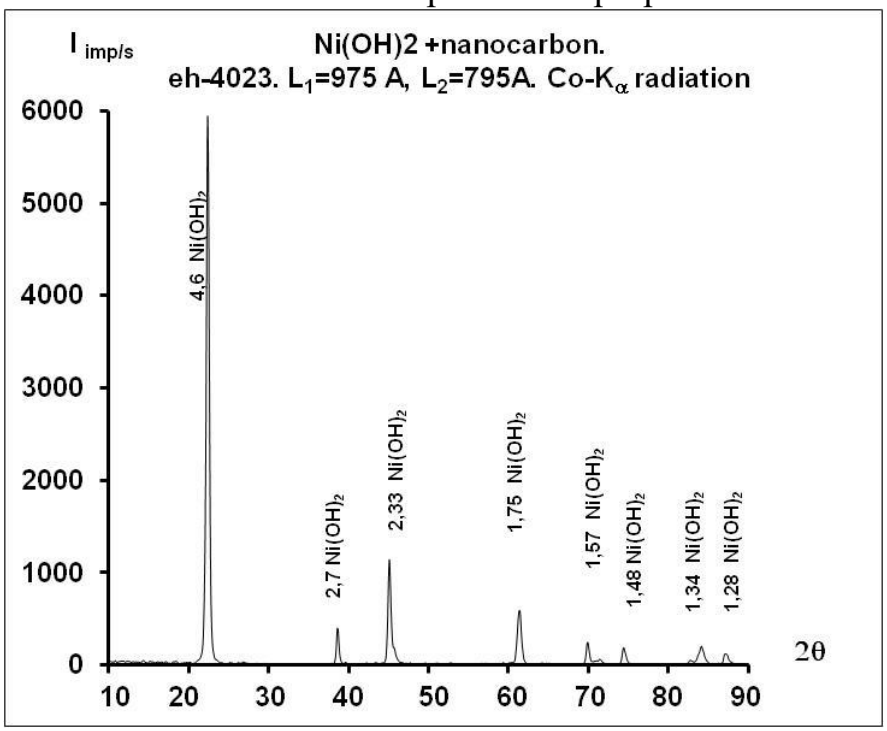


Fig.1. Difractogramm of nickel hydroxide, obtained by high temperature two-step synthesis in the presence of nanocarbone.

But during synthesis it was detected that in the second stage nanocarbon separated from hydroxide. Nanocarbone absence in the nickel hydroxide has been proved by XRD method. Also it was shown that nickel hydroxide, synthesized with nanocarbon presence, is ultrahigh crystalline β-$Ni(OH)_2$ (fig. 1). It was concluded that nanocarbon G184-A1 during first step play a role of promoter, i.e nuclear centers for nickelate crystal growing. During hydrolysis (second stage) sodium nickelate transformed to nickel hydroxide by the solid-state reaction. As a result of this reaction, nanocarbon separated from hydroxide precipitate and can be remove and reuse.

High electrochemical activity of synthesized nickel hydroxide has been shown by cycling voltammetry (200 – 700 mV vs NHE, scanning rate 1 mV/sec). It was shown the distinct peaks of charge and discharge with high specific currents in the voltammogramm (fig. 2).

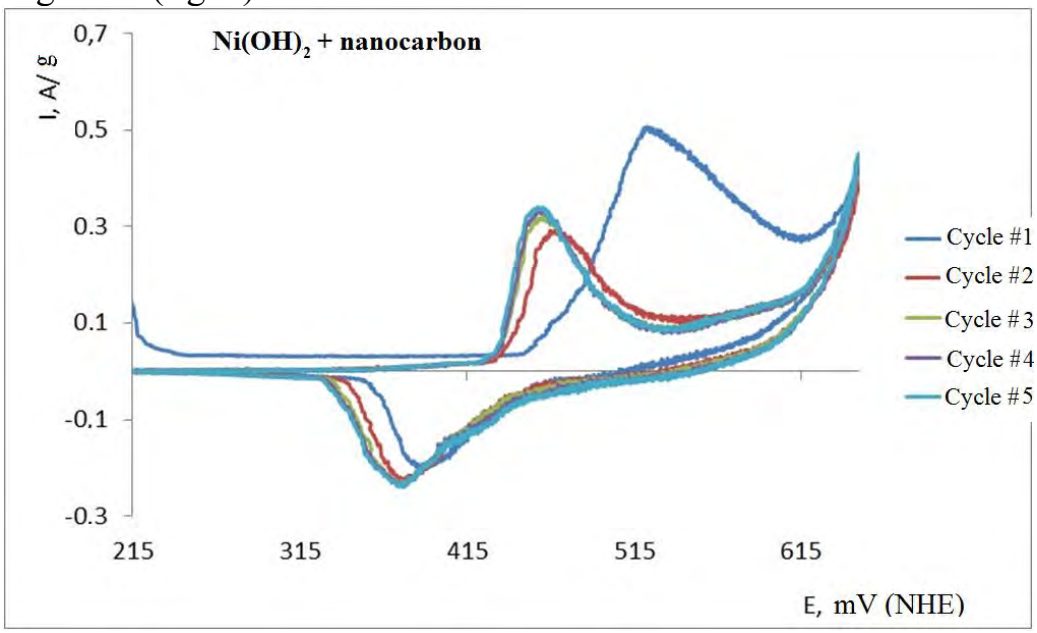


Fig.2. Voltammogramm of nickel hydroxide, obtained by high temperature two-step synthesis in the presence of nanocarbone

References:

1. Cui-Hong Z., Xin L., Zhi-Dao C., et al. Excellent supercapacitive performance of a reduced graphene oxide/Ni(OH)2 composite synthesized by a facile hydrothermal route. Journal of Central Southern University of Technology, 2014, Vol. 21, pp. 2596-2603.

2. Kovalenko V., Kotok V., Bolotin, A. Definition of factors influencing on Ni(OH)2 electrochemical characteristics for supercapacitors. Eastern Europe Journal of Enterprise Technology, 2016, Vol. 5/6, no. 83, pp. 17-22.

3. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A.A., et al. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, Vol. 21, pp. 683-691.

ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕЗОСКОПИКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

PRINCIPLES OF CHEMICAL MESOSCOPICS AT METAL/CARBON NANOCOMPOSITES FORMATION

Vladimir Kodolov
DScChem, Professor, Chair Head
M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.ru
Vera Trineeva
DSc., Senior Researcher
Institute of Mechanics, Udmurt Scientific Centre
Ural Branch RAS
Izhevsk, Russia
e-mail: vera_kodolova@mail.ru

Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор, Заведующий кафедрой
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
e-mail: kodol@istu.ru
Тринеева Вера Владимировна
д.т.н., с.н.с.
Институт механики Удмуртского научного центра УрО РАН
Россия, г. Ижевск
e-mail: vera_kodolova@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Дано определение нового научного направления – химической мезоскопики как науки, изучающей синтез и реакционность наноструктур и наносистем. Рассмотрены основные принципы химической мезоскопики в приложении к процессам формирования металл/углеродных нанокомпозитов. Приведены условия формирования нанокомпозитов в нанореакторах полимерных матриц и вытекающие из них технологические параметры получения механохимическим способом металл/углеродных нанокомпозитов с заданными характеристиками и особенностями в свойствах таких, как магнитные, электрические, физико-химические.

ABSTRACT

The definition of new scientific trend – Chemical Mesoscopics as the science, studying the synthesis and reactivity of nanostructures (nanosystems) is given. The fundamental principles of Chemical mesoscopics for the formation processes of metal/carbon nanocomposites are considered. The conditions of nanocomposites formation within the polymeric matrices nanoreactors as well as the technological parameters for the producing of metal/carbon nanocomposites with the same characteristics on magnetic, electric and physical/chemical properties by mechanical chemical method are proposed.

Ключевые слова: Химическая Мезоскопика; металл/углеродные нанокомпозиты; нанореакторы; окислительно-восстановительный синтез; уравнение Колмогорова; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Keywords: Chemical Mesoscopics; Metal/Carbon Nanocomposites; RedOx synthesis; Nanoreactors; Kolmogorov equation; x-Ray Photoelectron Spectroscopy.

Рождение нового научного направления (новой науки) – химической мезоскопики, обусловлено развитием четырех научных направлений (синергетика, теория фракталов, химия в нанореакторах, мезоскопика), которые между собой связаны идеологически и единым объектом исследования – наноразмерными частицами, наносистемами. При этом исследуются такие явления, как интерференция, квантование спектра и квантование заряда. Эти явления возникают

при условиях, определенных размером частиц таким образом, чтобы свобода движения частиц была ограничена только колебательным движением и транспортом через них электронов. Из совокупности понятий и положений указанных выше научных направлений формируется новое научное направление – химическая мезоскопика, для которого можно дать следующее определение:

Химическая мезоскопика – это наука, занимающаяся реакционной способностью нано(мезо)частиц и наноразмерных систем с момента их формирования до активного поведения их в средах и материалах. Теоретические основы этой науки дают объяснения особенностям образования наноструктур, в том числе в нанореакторах, и поведения их в сверх малых количествах в средах и материалах (с изменением структуры и свойств).

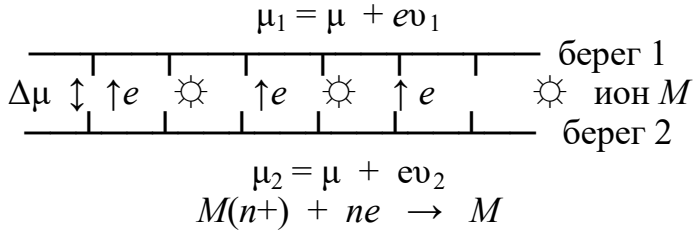
Вместе с тем имеют место особенности и ограничения, определенные рамками химической мезоскопики. Можно выделить следующие особенности мезоскопических частиц:

- Мезоскопическая частица, которая является зачастую большой молекулой или группой молекул, находится в активном взаимодействии со средой.
- Размер фазовой когерентности ограничен 1000 нм.
- Имеют место такие явления, как интерференция, квантование спектра и квантование заряда.
- Возможность излучения квантов мезоскопической частицей приводит к поляризации среды за счет активации имеющихся в среде функцио-нальных групп.

В свою очередь, ограничения связаны с уменьшением пространства, в котором зарождается процесс с образованием активированного комплекса. При этом имеют место ограничения в движениях химических частиц – практически исключаются поступательные и вращательные движения, остаются только колебательные свободы и движения электронов. Иначе говоря, создаются условия для образования активированного комплекса соответствующего процесса. Вышеприведенные ограничения являются необходимым условием получения наноструктур, например, металл/углеродных нанокомпозитов. Процессы в нанореакторах имеют преимущества и свои особенности:

- Основная особенность – уменьшение количества побочных параллельных процессов, направленность процесса в сторону получения целевого нанопродукта.
- Низкие энергетические затраты и высокие скорости процессов.
- Зависимость свойств получаемых наноструктур от энергетических и геометрических характеристик нанореакторов.

Указанные особенности в применении к синтезу металл/углеродных нанокомпозитов могут быть объяснимы с помощью химической мезоскопики (рис.1).



$$M(n+) + ne \rightarrow M$$

Рис. 1. Схема редокс синтеза металл/углеродного нанокомпозита в нанореакторе полимерной матрицы с позиций химической мезоскопики.

Предложены два варианта получения: 1) при взаимодействии растворов, 2) при механохимическом взаимодействии оксидов металлов и гелей поливинилового спирта. Второй способ был освоен в производстве нанокомпозитов, поскольку по результатам исследований нанореакторы, заполненные металлсодержащей фазой, близки по форме, ориентации и размерам, независимо от того, получены они из растворов или с помощью механохимической интеркаляции.

Установлено, что энергии, затраченной при механохимической интеркаляции, вполне достаточно для протекания окислительно-восстановительной реакции и формирования «заготовки» будущих нанокомпозитов. Поэтому представляет интерес для описания данного процесса использовать уравнение Аврами–Колмогорова:

$$W = 1 - \exp(-k\tau^n), \qquad 1$$

где W – количество образующегося продукта, k – кинетический коэффициент процесса, τ – время протекания процесса, n – фрактальная размерность, отражающая возможность протекания процесса по одномерной, двумерной или трехмерной схеме.

В результате осуществления механохимического способа получены нанокомпозиты, содержащие медь, железо, никель и кобальт, обладающие высокими магнитными характеристиками. Производство нанокомпозитов осуществляется в две стадии: механохимическую и термохимическую. С помощью уравнения Колмогорова определены параметры механохимической стадии. Установлена оптимальная температура термохимической стадии (не более 410 ºС).

Медь/углеродный нанокомпозит представляет собой в основном кластеры меди в оболочках, образованных углеродными волокнами, ассоциированных с кластерами меди (рис. 2).

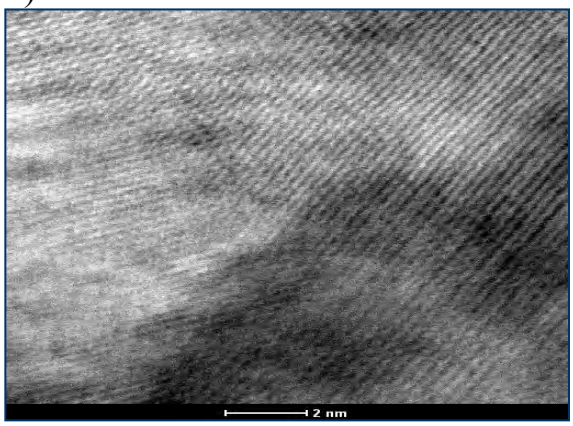


Рис. 2. Изображение структуры медь/углеродного композита, полученное ПЭМ высокого разрешения.

Согласно проведенным исследованиям, углеродные волокна представляют собой цепочки углеродных атомов, соединенных двойными связями, включающих полиацетиленовые и карбиновые фрагменты. Нанокристаллы меди кубической формы или додекаэдры ассоциированы с трехслойным покрытием из волокон. Согласно ЭПР спектрам, на углеродной оболочке находятся неспаренные электроны. Атомный магнитный момент меди составляет 1,3 магнетон Бора. Аналогичные исследования проведены для всех производимых нанопродуктов.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, СОЗДАННЫХ ИЗ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОЙ ГРАФЕНОВОЙ СУСПЕНЗИИ

STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF FILMS CREATED FROM PARTIALLY FLUORINATED GRAPHENE SUSPENSION

Irina Kurkina
Engineer-Researcher
M.K. Ammosov North-Eastern Federal University
Yakutsk, Russia
E-mail: ii.kurkina@s-vfu.ru
Svetlana Smagulova
PhD in Physics and Mathematics
M.K. Ammosov North-Eastern Federal University
Yakutsk, Russia
E-mail: smagulova@mail.ru
Irina Antonova
DScPhys-Math
A.V.Rzhanov Instituteof Semiconductor Physics
Novosibirsk, Russia
E-mail: antonova@isp.nsc.ru

Куркина Ирина Ивановна
Инженер-исследователь
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
E-mail: ii.kurkina@s-vfu.ru
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф.-м.н., доцент
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
E-mail: smagulova@mail.ru
Антонова Ирина Вениаминовна
д.ф.-м.н.
Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова Россия, г. Новосибирск
E-mail: antonova@isp.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования структурных и электрических свойств пленок, созданных из частично фторированной графеновой суспензии. Пленки формируются из фторированных и нефторированных областей. Размеры частиц неравномерно распределены от места нанесения к краю образца. Во фторированных графеновых пленках может наблюдаться обратимый эффект резистивного переключения или ступенчатое увеличение тока с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Частично фторированные графеновые суспензии перспективны для технологии планарной печати изолирующих и активных слоев на гибких подложках.

ABSTRACT

The structural and electrical properties of films created from a partially fluorinated graphene suspension were investigated. Films are formed from fluorinated and non-fluorinated areas. The particle sizes are unevenly distributed from the place of application to the edge of the sample. A reversible effect of resistive switching or a stepwise current increaseand a negative differential resistance can be observed in fluorinated graphene films. Partially fluorinated graphene suspensions are promising for planar printing of insulating and active layers on flexible substrates.

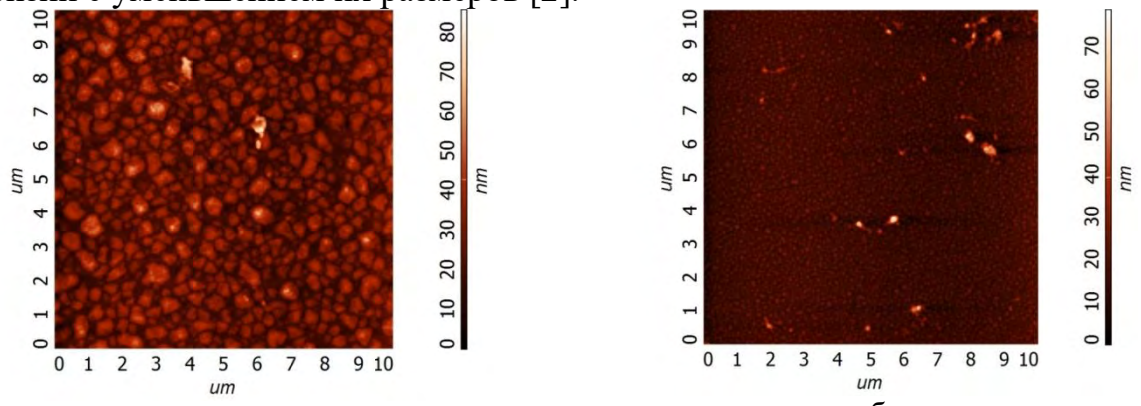
Ключевые слова: пленки фторографена; структурные и электрические свойства; отрицательное дифференциальное сопротивление; ступенчатое увеличение тока; эффект резистивного переключения.

Keywords: fluorine films; structure and electrical properties; negative differential resistance; stepwise current increase; resistive switching effect.

Графен и его производные находятся на лидирующих позициях по вызываемому интересу в области функциональных наноматериалов. Технология планарной струйной печати является привлекательной для прямого бесконтактного нанесения диэлектрических и проводящих покрытий.

Фторографен наиболее стабильный материал из функционализированных графеновых материалов. Электропроводность фторированного графена зависит от степени фторирования. Возможность его использования в качестве чернил для струйной печати делает его привлекательным материалом для элементов наноэлектроники.

В настоящей работе были исследованы структурные и электрические свойства пленок, созданных из частично фторированной графеновой суспензии. Суспензии фторографена были созданы путем смешивания графеновой дисперсии и водного раствора плавиковой кислоты HF [1-5]. В ходе исследования было выявлено, что при взаимодействии водного раствора плавиковой кислоты и дисперсии графеновых чешуек в диметилформамиде происходит частичное фторирование графеновых чешуек и расслоение элементов суспензии с уменьшением их размеров [2].



а б

Рис.1. АСМ-изображения поверхности пленки, созданной из частично фторированной графеновой суспензии, а) у места нанесения капли; б) дальше от места нанесения капли, ближе к краю подложки.

Структурные свойства пленок определялись с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) (IntegraSpectra) и сканирующей электронной микроскопии (JEOLJSM-7800F). Толщина пленок, созданных из суспензий, зависит от условий создания исходной графеновой дисперсии. После длительной и мощной обработки ультразвуком (УЗ) с последующим центрифугированием (ЦФ) графеновой дисперсии, толщины пленок получались десятки нанометров (от 150–100 нм до 50–30 нм) [1-3], тогда как после обработки в УЗ малой мощности и ЦФ на больших оборотах пленки имели стабильную толщину ~30–50нм [4]. Благодаря хорошей смачиваемости кремниевой подложки, фторированная суспензия растекалась по всей поверхности сплошной пленкой, но при этом латеральные размеры островков, которые формируются в пленке (рис.1), уменьшаются от места нанесения капли (~400 нм, рис.1 а) к краю подложки (~120 нм, рис.1 б).

Исследование электрических свойств было проведено на установке электрофизических измерений ASEC-03, а также с использованием пикоамперметра Keithley 6485. Установлено, что с увеличением продолжительности времени фторирования процесс сопровождается переходом чешуек от проводящего состояния к диэлектрическому [1,2]. Значения диэлектрической проницаемости, вычисленные из вольт-фарадных характеристик с учетом толщины пленки по данным АСМ, зависят от продолжительности обработки в HF и изменяется от 3,2 до 1,1 [1, 3]. Максимальная напряженность

электрического поля, которую могла выдержать пленка, была ~$1.2 \cdot 10^6$ В/см. В пленках фторографена, исходным материалом для которых служила графеновая суспензия, обработанная УЗ малой мощности, наблюдалось ступенчатое увеличение тока на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) и наличие отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). Ступеньки на ВАХ соответствуют нескольким состояниям проводимости в пленке. ОДС возникает на ВАХ вследствие возникновения барьерной системы в пленках [6], которая обусловлена наличием фторированных и нефторированных областей. В пленках фторографена, исходным материалом для которых служила графеновая суспензия, обработанная УЗ большой мощности, был обнаружен обратимый резистивный эффект [3]. Было выявлено, что для его появления необходимо наличие органических добавок в исходной графеновой дисперсии [5].

С помощью зарядовой спектроскопии QDLTS были исследованы ловушки для электронов и дырок вчастично фторированных графеновых пленках в состояниях низкого и высокого сопротивления. Наибольший интерес представила ловушка в состоянии низкого сопротивления с энергией активации 0,08 эВ, отсчитанной от зоны проводимости кремниевой подложки, и минимальным временем релаксации неравновесных носителей 700 нс.

Для использования суспензий частично фторированных графеновых чешуек в качестве чернил для планарной струйной печати была создана водная суспензия фторографена путем замены кислой среды дистиллированной водой. Пленки, созданные из такой суспензии, получались очень тонкими ~ 10–15 нми демонстрировали диэлектрические свойства.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России №16.8286.2017/7.8 и гос.задания МОН РФ «Организация проведения научных исследований» №16.6824.2017/6.7

Список литературы:

1. Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya., et al. Fluorinated graphene dielectric films obtained from functionalized graphene suspension: preparation and properties. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, no. 17, pp. 13257.

2. Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Kurkina I.I., et al. Fluorinated graphene suspension for inkjet printed technologies. Nanotechnology, 2016, no. 27, pp. 205601 (10 pp).

3. Kurkina I.I., Antonova I.V., Nebogatikova N.A., et al. Resistive switching effect and traps in partially fluorinated graphene films. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, no. 49, pp. 095303 (1-9).

4. Antonova I.V., Kurkina I.I., Nebogatikova N.A., et al. Films fabricated from partially fluorinated graphene suspension: structural, electronic properties and negative differential resistance. Nanotechnology, 2017, no. 28, pp. 074001 (1-10).

5. Иванов А.И., Небогатикова Н.А., Куркина И.И. и др. Механизм резистивных переключений в пленках на основе частично фторированного графена // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. - № 10. – С. 1357.

6. Antonova I.V., Shojaei S., Sattari-Esfahlan S.M., et al. Negative differential resistance in partially fluorinated graphene films. Applied Physics Letters, 2017, no. 111, pp. 043108.

НАНОКОМПОЗИТ $CoFe_2O_4$/ ГРАФЕН ДЛЯ АДСОРБЦИИ Cu (II)

NANOCOMPOSITE $CoFe_2O_4$/GRAPHENE FOR Cu (II) ADSORPTION

Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Dmitry Kurnosov
Undergraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: ozikimoziki@mail.ru
Irina Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: iris_tamb68@mail.ru
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: m-alex1983@yandex.ru
Alyona Gerasimova
PhD Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru
Anastasia Kucherova
PhD in Engineering, Senior Lecturer
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: anastasia.90k@mail.ru
Mikhail Krasnyansky
DScTech, Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
e-mail: kras69@gmail.com

Галунин Евгений Валерьевич
PhD, с.н.с.
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Курносов Дмитрий Александрович
Магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: ozikimoziki@mail.ru
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: iris_tamb68@mail.ru
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: m-alex1983@yandex.ru
Герасимова Алѐна Владимировна
Аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru
Кучерова Анастасия Евгеньевна
к.т.н., ст. преподаватель
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: anastasia.90k@mail.ru
Краснянский Михаил Николаевич
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
e-mail: kras69@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Изучена возможность применения нанокомпозиционного материала на основе оксида графена и феррита кобальта в процессе удаления ионов Cu(II) из водных растворов. Проведены исследования влияния величины pHна сорбционную емкость композиционного материала.

ABSTRACT

The possibility of employing a nanocomposite material based on graphene oxide and cobalt ferrite to remove Cu (II) ions from aqueous solutions was studied. The pH value effect on the sorption capacity of this composite material was evaluated.

Ключевые слова: графеновые материалы, феррит, адсорбция, ионы Cu(II), pH.

Keywords: graphene materials, ferrite, adsorption, Cu(II) ions, pH.

Авторами работы были проведены исследования адсорбционной способности композиционного материала на основе графена и феррита кобальта $CoFe_2O_4$ по отношению к ионам Cu(II). Графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом.

Ферриты – химические соединения оксида железа Fe_2O_3с другими металлами. В адсорбционных процессах ферриты применяются как для удаления органических соединений, так и для очистки от тяжелых металлов.

К примеру, в статье [1] феррит, состоящий из оксида графена, модифицированного наночастицами Fe_3O_4, очищает сточные воды от тяжелых металлов: Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} и Hg^{2+} с максимальной сорбцией 91,29 мг/г; 76,94 мг/г; 246 мг/г и 121 мг/г соответственно. Вместе с тем, из раствора эффективно удаляется органика: антибиотики и красители.

В статье [2] рассматривается процесс адсорбции ионов Pb (II) и Hg (II) оксидом графена, восстановленного ферритом кобальта. Максимальная адсорбция для свинца составляет 299,4 мг/г при pH=5,3 и t=25 °C; для ртути – 157,9 мг/г при pH=4,6 и t=25°C.

Авторы [3] показывают эффективность сорбента на основе активированного угля с наночастицами $MgFe_2O_4$ при извлечении из водных растворов ионов Cr (VI) с максимальной сорбцией 333,33 мг/г и оптимальным pH=2.

При планировании экспериментальных исследований по адсорбции необходимо выбрать оптимальную величину водородного показателя водного раствора. С этой целью определялась эффективность извлечения ионов тяжелых металлов графеновым композиционным материалом на примере Cu(II). Была установлена зависимость величины адсорбции Cu(II)из раствора от pH среды. Для этого было выбрано 2 состава феррита с различным содержанием графена и $CoFe_2O_4$. Эксперимент проводился при начальной концентрации Cu(II)100 мг/л при значениях pH 2, 4, 6 и 9. Время процесса составляло 1 час.

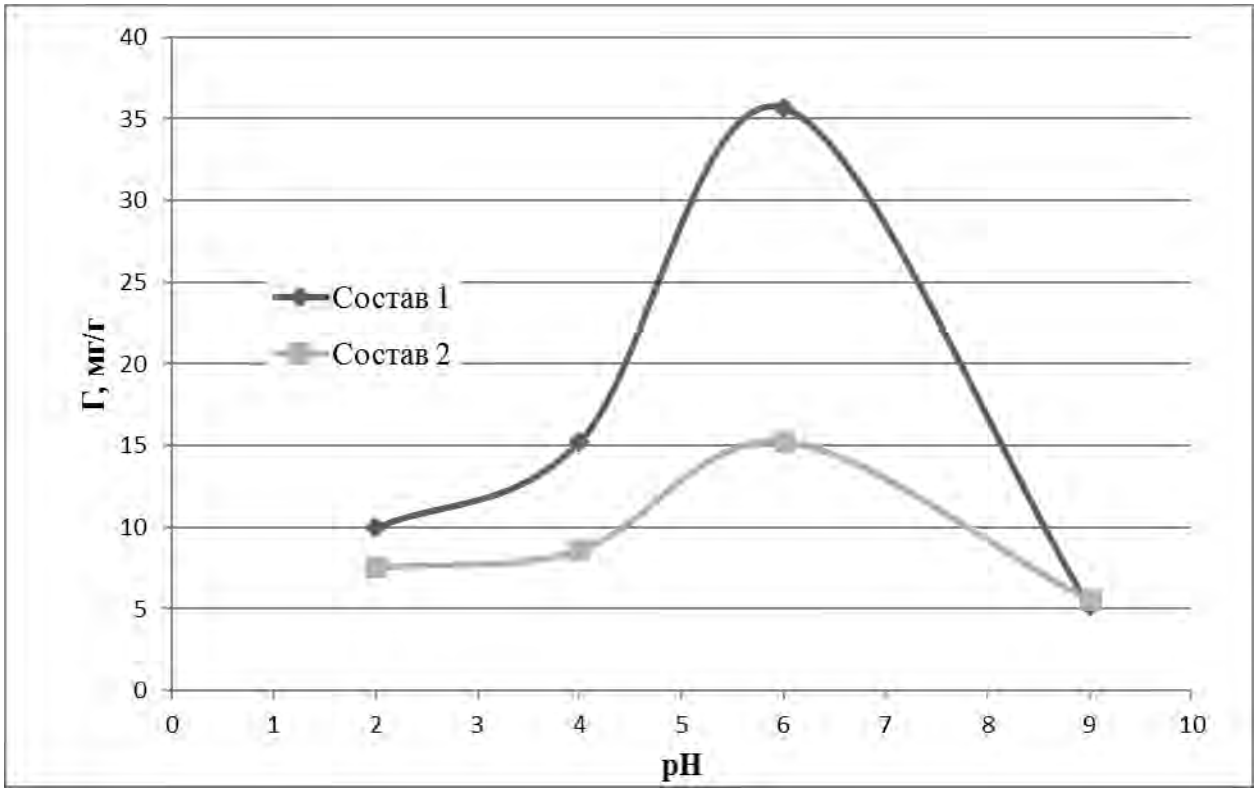


*Рис.1.*Влияние pH среды на адсорбцию Cu(II) композитом различного состава.

Из рис. 1 видим, что кривые имеют схожий характер. С повышением pH среды с 2 до 6 наблюдается увеличение адсорбции Cu(II). При увеличении pH с 6 до 9, напротив, наблюдается снижение сорбционной способности ферритов. Следовательно, оптимальной величиной водородного показателя для дальнейших исследований выбрана pH=6.

В перспективе планируется провести кинетические и равновесные исследования для более точной характеризации материала.

Список литературы:

1. Fakhri A. Graphene oxide and its application as a adsorbent to wastewater treatment. Journal of Saudi Chemical Society, 2017, Vol. 21, pp. S52-S57.

2. Zhang Y. Yan Li., Xu W. Adsorption of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution using magnetic $CoFe_2O_4$ – redusedgraphene oxide. Y. Zhang et al. Journal of Molecular Liquids, 2014, Vol. 191, pp. 177-182.

3. Kaur M., Kaur N., Kiran J. $MgFe_2O_4$ nanoparticles loaded on activated charcoal for effective removal of Cr (VI). Ceramics International, 2015, Vol. 41, pp. 13739-13750.

ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ТОК АВТОЭМИССИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

FLUCTUATION CURRENT OF FIELD MISSION OF CARBON MATERIALS

Lwin Naing Win
PhD Student
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
E-mail: *lwinnaingwin52@gmail.com*
Evgeny Sheshin
DScPhys-Math, Professor
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
E-mail: *sheshin.ep@mipt.ru*

Лвин Наинг Вин
аспирант
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: lwinnaingwin52@gmail.com
Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Флуктуации тока и напряжения называют электрическим шумом. Электрические цепи и электронные приборы демонстрируют большое разнообразие флуктуационных явлений.Шум может быть обусловлен как самим механизмом протекания электрического тока, так и флуктуациями других неэлектрических величин, которые преобразуются во флуктуации тока или напряжения. Термин ―флуктуации” соединяется с понятиями ―флуктуации параметров”, например, сопротивления, либо с понятием ѐмкости радиоэлектронного элемента.

ABSTRACT

Fluctuations of current and voltage are called electrical noise. Electrical circuits and electronic devices demonstrate a wide variety of fluctuation phenomena. Noise can be caused both by the mechanism of the current flow and by fluctuations of other non-electrical quantities, which are converted into fluctuations of current or voltage. The term "fluctuations" is connected with the concepts of "parameter fluctuations", for example, resistance, or with the concept of the capacitance of the radioelectronic element.

Ключевые слова: углеродное волокно; флуктуации; фликерный шум.
Keywords: carbon fiber; fluctuations; flicker noise.

Углерод обладает многими свойствами идеального материала, ранее описанного в работе Бейкера (Бейкер и др., 1972), а затем в работе Lea (Lea, 1973). Углеродное волокно представляет возможности для электронной эмиссии в качестве источника, который может работать в широком диапазоне давлений, в том числе в промышленных вакуумных трубках.

Флуктуации автоэмиссионного тока как в низкочастотном диапазоне, используемом в ЭВМ, так и в высокочастотном диапазоне, свидетельствуют о том, что типы флуктуационного процесса преобладают на поверхности

автокатодов и являются фликерным шумом с характерной зависимостью интерсивности шума *W* от частоты *f* в виде

$$w \approx \frac{1}{f}.$$

Ток катода в виде непрерывного случайного процесса (стационарного или нестационарного), исследовался как набор последовательных измерений тока для определенной выборки. При попытке вычислить среднее значение тока или дисперсиюдля стационарного процесса может возникнуть ситуация, когда $\bar{I}$и σ^2 будут зависеть от количества измерений и времени измерения. Еще сложнее обстоит дело длянестационарного процесса. Для того, чтобы избежать подобных проблем при исследовании характеристик случайных процессов и не увеличивать затраты машинного времени, все измерения флуктуации тока эмиссии осуществляли путем сопоставлений. Анализ проводили приизмерении частоты флуктуации тока эмиссии на 5 диапазонах АЦП (аналого-цифрового преобразователя): 10 кГц, 1 кГц, 100 кГц, 10 Гц, 1 Гц. Были сняты серии из 100 измерений в диапазоне 100мкс– 1с, соответственно. По результатам измерений были рассчитаны следующие значения.

Средний ток выборки

$$\bar{I} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} I_n$$

Относительное среднеквадратичное отклонение

$$\sigma = \frac{1}{\bar{I}}\sqrt{\frac{N}{N-1}(\overline{I^2} - \overline{I}^2)}$$

Дифференциальное отклонение

$$\Delta = \frac{1}{\bar{I}}\sqrt{\frac{N}{N-1}\sum_{n=1}^{N-1}(I_{n+1} - I_n)^2}$$

Величина Δ выражается через функцию автокорреляции $R(\tau)$

$$\Delta^2 = \frac{2}{\overline{I^2}}\big(R(0) - R(\tau)\big),$$

где τ_1– время между двумя последовательными измерениями.

Измеренные таким образом частотно-временные характеристики флуктуации тока эмиссии условно можно назвать спектраминестабильности, хотя, строго говоря, методика их измерения отличается от традиционной методики спектрального анализа низкочастаточных флуктуаций [2].

Список литературы:

1. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссиионные свойства углеродных материалов.– М.: Издательство МФТИ, 2001. 288 с.

2. Каган Ш.М. Низкочастотный токовый шум со спектральной плотностью 1/*f* в твердых телах // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 145. – № 2. – С. 285 – 328.

ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДА-6, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

EVALUATION OF FUNCTIONAL AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE-6 MODIFIED BY CARBON-CONTAINING ADDITIVES

Dmitry Leonov
Ph.D. Student
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: dmitrijleonov2011@yandex.ru
Natalya Levkina
PhD in Engineering, Associate Professor
Engels Technological Institute
of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Engels, Russia
E-mail: xt.techn.sstu@yandex.ru
Tatiana Ustinova
DScTech, Professor
Engels Technological Institute
of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Engels, Russia
E-mail: xt.techn.sstu@yandex.ru

Леонов Дмитрий Владимирович
аспирант
СГТУ имени Ю.А. Гагарина
Россия, г. Саратов
E-mail: dmitrijleonov2011@yandex.ru
Левкина Наталья Леонидовна
к.т.н., доцент
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
E-mail: xt.techn.sstu@yandex.ru
Устинова Татьяна Петровна
д.т.н., профессор
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
E-mail: xt.techn.sstu@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование возможности модификации полиамида-6 на стадии синтеза малыми добавками субмикро- и нанодисперсными углеродсодержащими наполнителями. Установлено влияние вводимых модификаторов на деформационно-прочностные и функциональные свойства модифицированного полиамида-6.

ABSTRACT

A study possible of modification of polyamide-6 at the stage of synthesis with small additives by submicro- and nanodispersed carbon-containing fillers. The effect of the introduced modifiers on the deformation-strength and functional properties of the modified polyamide-6 was established.

Ключевые слова: полиамид-6; углеродсодержащий наполнитель; физико-механические и функциональные характеристики.

Keywords: polyamide-6; carbonaceous filler; physico-mechanical and functional properties.

В данной работе объектами исследования являлись:

- Полиамид-6, синтезированный в лабораторных условиях методом катионной полимеризации с использованием капролактама (ГОСТ 7850-86) и фосфорной кислоты (ГОСТ 6552-80).

- Окисленный графит (химическое окисление) марки EG-250-80 (производство КНР). Размер частиц– 8 мкм; насыпная плотность– 0,53 г/см^3; показатель расширения – 280 мл/г.

- Углеродные нанотрубки марки Таунит-М. Размер частиц – ≥2 мкм; насыпная плотность –0,03–0,05г·см^3; удельная поверхность ≥300–320м^2/г.

-Дисперсная сажа марки Printex XE 2-B.Размер частиц – 30 нм; насыпная плотность– 100 – 140кг/м^3, удельная условная поверхность– 900 – 1200м^2/г.

Ранее [1,2] была показана перспективность использования окисленного графита в качестве модификатора полиамидной матрицы для улучшения функциональных характеристик синтезируемого материала. Поэтому в данной работе исследовали влияние различных углеродсодержащих наполнителей на комплекс свойств модифицированного на стадии синтеза полиамида-6.

На первом этапе работы исследовановлияние малых добавок углеродсодержащих наполнителейна функциональные свойства модифицированного на стадии синтеза полиамида-6 (рис.1,2).

Из полученных экспериментальных данных следует, что модификация полиамида-6 окисленным графитом обеспечивает наиболее эффективное повышение тепло- и электропроводности материала. Меньшая эффективность введения углеродных нанотрубок, очевидно, связана с их технологически завышенным содержанием, что приводит к агрегации и неравномерному распределению в объеме полимера. В отличии от нанотрубок количество вводимой сажи, вероятно, оказывается недостаточным для создания цепочечной проводимости у модифицированного полиамида-6, в результате чего не достигаются высокие значения функциональных характеристик.

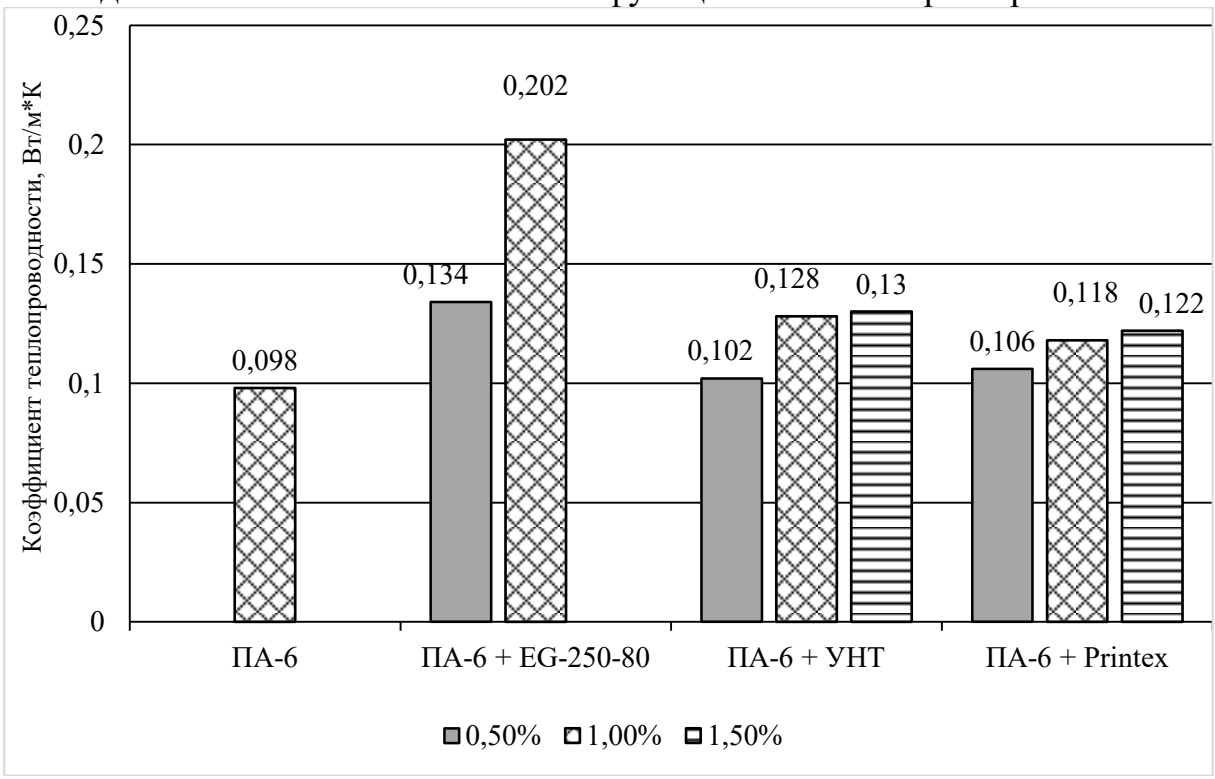


Рис.1. Зависимость коэффициента теплопроводности от модификатора, вводимого в полиамид-6.

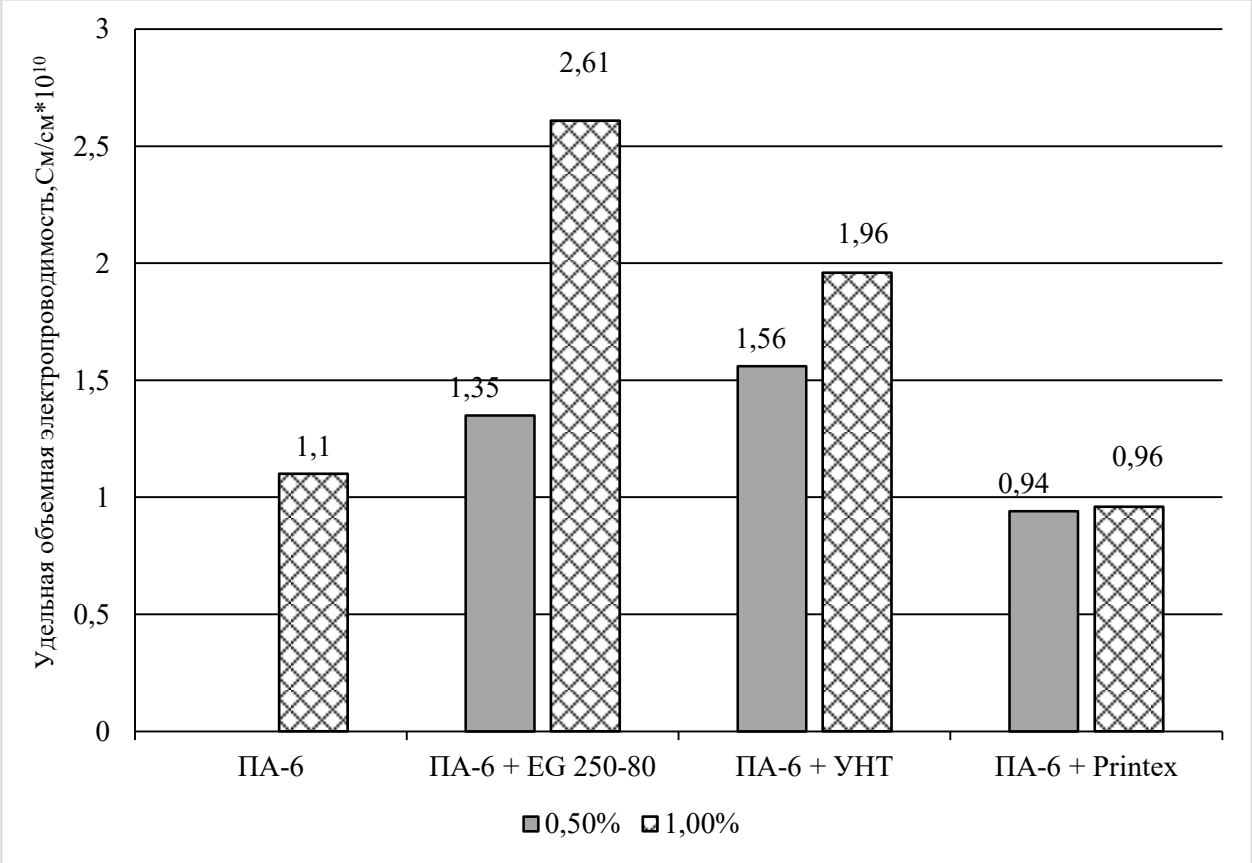


Рис.2. Зависимость удельной объемной проводимости от модификатора, вводимого в полиамид-6.

Введение малых добавок исследуемых углеродсодержащих наполнителей на стадии синтеза полиамида-6 приводит к некоторому снижению деформационно-прочностных свойств синтезируемого материала (табл. 1).

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства полиамида-6, модифицированного углеродсодержащими наполнителями.

Материал	Разрушающее напряжение МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м^2	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
ПА-6 (лаб.)	44	100	70	19	100
ПА-6+0,5% EG 250-80	35	55	46	15	107
ПА-6+1,0% EG 250-80	36	55	47	17	109
ПА-6+1,5% EG 250-80	40	51	42	16	105
ПА-6+0,5% УНТ	41	59	40	17	100
ПА-6+1,0% УНТ	48	55	42	17	101
ПА-6+1,5 % УНТ	49	52	42	16	104
ПА-6+0,5 % сажа	43	69	55	19	102
ПА-6+1,0 % сажа	29	64	52	14	107
ПА-6+1,5 % сажа	33	59	47	15	100

Следует отметить, что изменение указанных показателей в меньшей степени характерно для полиамида-6, модифицированного 1 % окисленного графита EG 250-80, что, очевидно, связано с оптимальной величиной терморасширения в условиях синтеза полимера.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения углеродсодержащих наполнителей для направленного регулирования свойств полиамида-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К.).

Список литературы:

1. Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом // Журнал прикладной химии . - 2015. - Т. 88. - № 6. - С. 957-962.

2. Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л., Севостьянов В.П. Изучение функциональных свойств полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза углеродсодержащими наполнителями // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. – 2017. – Т. 2. - С. 86-89.

УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА И ГИПСА, НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОЛАМИ

IMPACT RESISTANCE OF CEMENT CONCRETE AND GYPSUM NANOMODIFIED BY WATER-SOLUBLE FULLERENOLS

Dmitriy Letenko
PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor
Saint-Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: dletenko@mail.ru
Yuriy Pucharenko
DScTech, Professor
Saint-Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering
Saint-Petersburg, Russia
Nikolay Charykov
DScChem, Professor
Saint-Petersburg State Technological Institute
(Technological University)
Russia, Saint-Petersburg
Konstantin Semenov
DScChem, Professor
Saint-Petersburg State University
Saint-Petersburg, Russia
Aleksey Kurilenko
PhD in Chemistry, Doctoral Candidate
Saint-Petersburg State Technological Institute
(Technological University)
Saint-Petersburg, Russia

Летенко Дмитрий Георгиевич
к.ф.-м.н., доцент
Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет
Россия, г. Санкт Петербург
E-mail: dletenko@mail.ru
Пухаренко Юрий Владимирович
д.т.н., профессор
Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет
Россия, г. Санкт Петербург
Чарыков Николай Александрович
д.х.н., профессор
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)
Россия, г. Санкт Петербург
Семенов Константин Николаевич
д.х.н., профессор
Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, г. Санкт Петербург
Куриленко Алексей Витальевич
к.х.н., докторант
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)
Россия, г. Санкт Петербург

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования цементно-песчаной смеси и гипса, наномодифицированных фуллеренолами. Наблюдается существенное увеличение ударной вязкости данных материалов, при наномодификации последних.

ABSTRACT

The investigations of cement-sand mixture and gypsum plaster nanomodified by water-soluble fullerenols was performed. The experimental data obtained demonstrate the extreme increasing of the specific impact resistance of nanomodified samples in comparison with nonmodified.

Ключевые слова: фуллеренол; цемент; гипс; ударная вязкость.
Keywords: fullerenol; cement; gypsum; impact resistance.

Polyhydroxylated fullerene, so called fullerenol, having a simple, convenient for practical use structure, low toxicity, and the possibility of further modification. It is considered as the most promising representative water-soluble fullerene derivatives. Currently the term ―fullerenol" includes not only the fullerenoles

$C_{60}(OH)_X$ which are the derivatives of the fullerene C_{60} (the most easily accessible from all of fullerenes), but also hydroxy derivatives of all other individual fullerenes $C_n(OH)_X$ (n = 60, 70, 76, 78, 84, 90….). For the synthesis of fullerenol a method of direct oxidation of the standard fullerene mixture (or fullerene soot) in the presence of a phase transfer catalyst (tetrabutylammonium hydroxide solution - $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]OH$, have been selected as undoubtedly the easiest and cheapest method [1]. As a result, we obtained mixed fullerenol, the so-called "fullerenol-m". Just as in the case of fullerenol-d, (obtained by the same oxidation of the individual light fullerene C_{60}, see for example [2]), and in the case of fullerenol-70- d, (obtained by the same oxidation of another individual light fullerene C_{70}), most of the molecules of fullerenol-m referred to the so-called oxy fullerenoles of the light fullerenes of the general formal composition $C_N(OH)_X$, where N=60, 70; X=16-30, and the average molecular weight $\overline{M} \approx 1140 \pm 40$ a.e.

For the preparation of cement, we used a standard cement-sand mixture on the basis of cement ″ ПЦ400D20″ and quartz sand – CSM (fraction ″0.6″) at a ratio of sand: cement: water - 3.20: 1.60: 1.00. Content of fullerenol corresponded to weight of cement"400" was the following 0.00, 0.01, 0.05, 0.25, 1.00 wt. %. Content of fullerenol corresponded to weight of all cement stone was 0.0, 0.0027, 0.014, 0.068, 0.27 wt. %. Fullerenol was added as a dry powder to the mixture of sand + cement + water and it was dissolved after mixing easily and without residue. A liquid cement was poured into metal cylindrical shape (linear dimensions: height 20 mm, diameter 90 mm) and kept at room temperature and natural humidity for 7 days. Before the testing a part of the samples were frozen (for 24 hours at temperatures $t \approx -18 \pm 2^0$C).

For preparation of the gypsum plaster samples, we used of the I-st grade ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) and water in a ratio of 1.0: 0.6. The fullerenol content corresponded to the weight of water was the following - 0.000, 0.017, 0.083, 0.42, 1.66 wt. %. The fullerenol content corresponded to the weight of gypsum was the following - 0.000, 0.0064, 0.031, 0.16, 0.62 wt. %. Fullerenol added as a dry powder to the water was dissolved after mixing easily and without residue. An aqueous solution of fullerenol was added to $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Then the gypsum plaster solution was poured into metal cylindrical shape (linear dimensions: height 20 mm, diameter 90 mm) and kept at room temperature and natural humidity for 7 days. Frozen samples of gypsum plasters nanomodified by fullerenole were not tested.

For the impact resistance testing of the constructing materials samples a method methodically close to Hardner's test was used ("method of falling metal ball") [3]. As a result, we obtained the data on the so-called specific impact resistance (α), which has the dimension [kJ/m^3] or [the impact resistance/m].

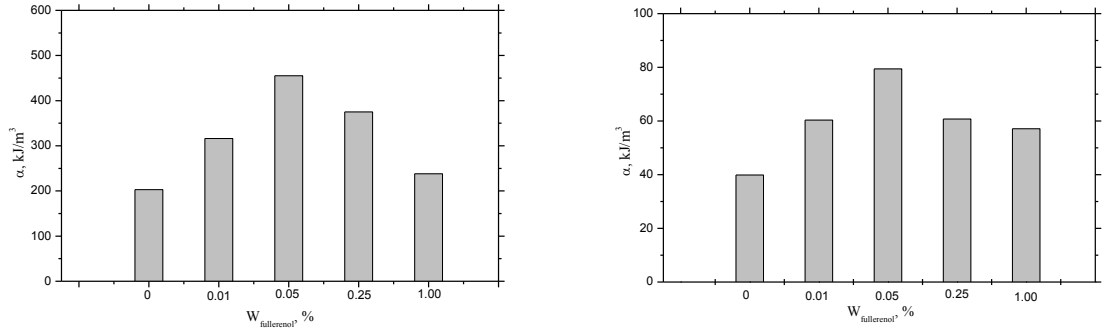
The data obtained on the fullerenol content dependences of the specific impact resistance α of nanomodified cements and gypsum plasters are presented in Fig. 1 (as an example). It can be seen from the figures presented that the obtained dependences (in the two cases) are not equivalent.

1. The concentration dependence of the specific impact resistance $\alpha(C_{fullerenol})$ for the cement stone runs through a pronounced maximum for both frozen and thawed samples.

2. For almost all samples of cement we observed the significant increase of the impact resistance for nanomodified cements and gypsum plasters (at optimum concentration of the studied ones the impact resistance increases by 99 rel.% for thawed and 124 rel.% for thawed samples of cement stone).

3. The dependence of the specific impact resistance of gypsum plasters monotonically increases and has extremum at the maximum value of the fullerenol concentration in the studied samples. The value obtained is on 119 rel % higher than the corresponding value for the nonmodified gypsum plaster.

For explanation of the results, we have studied water – fullerenol (formally two-component system) to determine how the fullerenol molecules can structure solvent without adding of gypsum or, for example, without adding of lime.



a b

Fig.1. Dependence between the specific impact resistance of the samples and the fullerenol-d content in cement for «frozen» (left) and «thawed» (right) samples.
α - specific impact resistance of the cement, W – fullerenol-d mass fraction.

References:

1. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., et al. The synthesis and identification of mixed fullerenol prepared by the direct one-stage oxidation of fullerene black. Russian Journal of Physical Chemistry, 2011, Vol. 85, no. 6, pp. 1109-1015.

2. Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. Fullerenol synthesis and identification. Properties of the fullerenol water solution. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, Vol. 56, pp.230-239.

3. Strong A.B., Plastics: Materials and processing, Pearson Education Inc., New Jersey, 2006.

СНИЖЕНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ВВЕДЕНИЕМ ГРАФЕНА В ЭЛЕКТРОЛИТ

DECREASE UNEVENNESS OF THE PLATING OF INTRODUCTION OF GRAPHENE TO THE ELECTROLYTE

Yury Litovka
DScTech, Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: polychem@list.ru
Emanuel Lwele
Graduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: polychem@list.ru

Литовка Юрий Владимирович
д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов
E-mail: polychem@list.ru
Лвеле Эмануел
магистрант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов
E-mail: polychem@list.ru

АННОТАЦИЯ

Выдвинута гипотеза о снижении неравномерности гальванического покрытия при введении в электролит графена. Разработана математическая модель влияния графена, добавляемого в электролиты, на неравномерность гальванического покрытия.

ABSTRACT

The hypothesis proposed for reducing unevenness plating when introduced into the electrolyte of graphene. The mathematical model developedof the influence of graphene that are added to the electrolyte, the unevenness of the plating.

Ключевые слова: графен; гальваническое покрытие; математическая модель.
Keywords: grapehene; plating; mathematical model.

В настоящее время в промышленно развитых странах активно исследуются гальванические процессы с нанодобавками в электролиты. Полученные наномодифицированные гальванические покрытия имеют улучшенные качественные показатели – повышенную износостойкость, микротвѐрдость, коррозионную стойкость, равномерность распределения металла покрытия по поверхности детали-катода. В качестве нанодобавок используются детонационные наноалмазы [1], углеродные нанотрубки [2,3]. Однако, практически не исследован вопрос применения в качестве модифицирующей добавки в гальванические электролиты графена.

Цель данной работы – математическое моделирование влияния графена, добавляемого в электролиты, на равномерность гальванического покрытия.

Графен – материал, представляющий слой углерода толщиной в один атом, состоящий из шестигранников, атомы в которых соединены sp^2 связями в гексагональную двумерную решѐтку [4].

Для нахождения значения критерия неравномерности толщины наносимого покрытия, будем использовать следующую формулу:

$$R(\tau) = \frac{1}{S_k} \int_{S_k} \frac{\delta(x, y, z, \Delta\tau) - \delta_{min}}{\delta_{min}} dS_k$$

где S_k - площадь поверхности катода; $\delta(x,y,z,\Delta\tau)$ - значение толщины

покрытия в точке катода с пространственными координатами (*x, y, z*) при нанесении покрытия за время $\Delta\tau$; δ_{min} - минимальная толщина покрытия, при этом минимальная толщина должна быть обязательно больше заданной.

Толщина результирующего покрытия $\delta(x,y,z,\Delta\tau)$ в точке катода с пространственными координатами (*x, y, z*) будет определяться по формуле:

$$\delta(x,y,z,\Delta\tau) = \frac{Э}{\rho} \cdot \mu \cdot i_k(x,y,z) \cdot \Delta\tau,$$

где μ - катодный выход по току; Э - электрохимический эквивалент металла покрытия; ρ - плотность металла покрытия; $i_k(x, y, z)$ - катодная плотность тока в точке пространстве ванны с координатами (*x, y, z*).

Для определения катодной плотности тока $i_k(x, y, z)$ используется закон Ома в дифференциальной форме:

$$i_k(x, y, z) = -\chi \cdot \text{grad}\, \upsilon(x, y, z),$$

где χ - электропроводность электролита; $\upsilon(x, y, z)$ - потенциал электрического поля в точке пространства ванны с координатами (x, y, z).

Для нахождения значений потенциала $\upsilon(x, y, z)$ в объѐме электролита используем дифференциальное уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0,$$

при наличии краевых условий:

$$\partial\upsilon/\partial n \,|\, S_и = 0,$$

где $S_и$- площадь поверхности изолятора;*n*- нормаль к поверхности изолятора;

$$\upsilon + F_1(i_a) \,|S_a = U,$$

$$\upsilon - F_2|S_k = 0,$$

где *U*- значение напряжение между анодом и катодом;F_1- функция анодной поляризации; i_a– анодная плотность тока; F_2– функция, учитывающая поляризацию катода; S_a – форма анода; S_k – форма катода.

Традиционно считается, что функция катодной поляризации F_2зависит только от катодной плотности тока. Однако, в случае добавления в электролит графена, следует рассматривать еѐ как функцию ещѐ и концентрации графена $C_Г$:

$$F_2 = F_2(i_k, C_Г). \quad (1)$$

Нахождение вида зависимости (1) возможно по экспериментальным данным распределения толщины покрытия по поверхности катода при различных значениях концентрации графена в электролите путѐм решения обратной задачи.

Список литературы:

1. Vinokurov E.G., Orlova L.A., Stepko A.A., et al. Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation nanodiamonds. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2014, Vol. 50, no. 4, pp. 480-483.

2. Литовка Ю.В., Ткачѐв А.Г., Кузнецова О.А. и др. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий// Гальванотехника и обработка поверхности – 2010. - Т. 18. - № 1. - С.17 -21.

3. Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А. и др. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011 – Т. 19. - № 4. - С. 29-33.

4. Губин С.П., Ткачев С.В. Графенородственные наноформы углерода. 4-е изд., доп. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

SYNTHESIS OF MESOPOROUS GRAPHENE–CONTAINING CARBON MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

Yulia Mateyshina
PhD in Chemistry, Senior Researcher
ISSCM SB RAS
Novosibirsk, Russia
E-mail: YuliaM@solid.nsc.ru
Nikolai Uvarov
DScChem, Head of the Laboratory
ISSCM SB RAS
Novosibirsk, Russia
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Матейшина Юлия Григорьевна
к.х.н., старший научный сотрудник
ИХТТМ СО РАН
Россия, г. Новосибирск
E-mail: YuliaM@solid.nsc.ru
Уваров Николай Фавстович
д.х.н., профессор, заведующий лабораторией
ИХТТМ СО РАН
Россия, г. Новосибирск
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

Отработана темплатная методика синтеза высокодисперсных мезопористых углеродных материалов с использованием в качестве предшественников полимеров на основе фенольных соединений (фенола, резорцина, флороглюцина). Полученные материалы являются аморфными, при этом они содержат графен, количество которого зависит от условий синтеза. Проведен сравнительный анализ электрохимических свойств полученных электродных материалов в симметричной двухэлектродной ячейке с жидкими электролитами с использованием импедансной спектроскопии, вольтамперометрии как в потенциодинамическом, так и в гальваностатическом режимах.

ABSTRACT

A template-assisted method was developed for synthesis of mesoporous carbon materials from polymer precursors based on phenolic compounds (phenol, resorcinol, phloroglucinol). The obtained materials, being amorphous, contain grapheme in quantity dependent on the synthesis conditions. The electrochemical characteristics of the materials were analyzed in symmetric two-electrode cell with liquid electrolytes using methods of impedance spectroscopy and cyclic votammetry in both potentiodynamic and galvanostatic modes.

Ключевые слова: мезопористые углеродные материалы, суперконденсаторы.

Keywords: mesoporous carbon materials, supercapacitors.

Новые эффективные устройства для хранения и преобразования энергии могут найти широкое применение в современной промышленности, автомобилестроении, авиационной технике, электронике, средствах связи и бытовых приборах. Преимущества суперконденсаторов, - высокая удельная мощность, хорошая циклируемость без потери характеристик, простота конструкции и относительно низкая стоимость компонентов, ставят их в один

ряд с другими устройствами для накопления и преобразования электрической энергии. Увеличение удельной емкости электродных материалов позволит еще больше приблизить характеристики суперконденсаторов к параметрам известных аккумуляторов, при этом стоимость одной фарады и единицы энергии, запасаемой в суперконденсаторах, будет ниже. Известно, что требованиям, предъявляемым к электродам для суперконденсаторов, наиболее полно отвечают углеродные материалы, с высокой удельной поверхностью, удовлетворительными характеристиками по стабильности, электропроводности, пористости. Предварительные исследования показали, что синтез с использованием полимерных предшественников дает возможность целенаправленного регулирования величины удельной поверхности материала, регулярности его строения, формирования пористой структуры и других свойств.

В настоящей работе представлены данные по синтезу мезопористых высокодисперсных углеродных материалов, с использованием в качестве предшественников полимеров на основе ароматических спиртов (фенол/резорцин и/или флороглюцин) и формальдегида. Для формирования мезоструктуры был использован темплатный агент - блочный сополимер F127. Полученные полимерные прекурсоры подвергались ступенчатому пиролизу в контролируемых режимах. Было проведено исследование электрохимических свойств полученных электродных материалов в симметричной двухэлектродной ячейке с водными и органическими электролитами с использованием импедансной спектроскопии, вольтамперометрии как в потенциодинамическом, так и в гальваностатическом режимах.

Использование блочного сопоплимера и различных ароматических спиртов в качестве предшественников позволяет получать с хорошим выходом мезопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (~1000-2000 $м^2/г$) и подходящим размером пор. Изучение структуры и морфологии материалов показало, что материалы являются аморфными, мезопористыми и содержат небольшое количество графена, образующего оболочки вокруг мезопор углеродной матрицы. Исследование электрохимических свойств полученных углеродных материалов показало, что они характеризуются значениями удельной емкости ~ 130-200 Ф/г в модельных ячейках с жидким электролитом (6M KOH, 1M H_2SO_4, 1M $LiClO_4$ в ацетонитриле). В докладе обсуждаются причины влияния типа исходных реагентов и условий синтеза на физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГРАФЕНОВЫМИ СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

STRUCTURAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE LAYERED STRUCTURES

Oleg Milchanin
Senior Researcher
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: milchanin@tut.by
Fadey Komarov
Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DScPhys-Math, Professor
Laboratory Head
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: komarovF@bsu.by
Alexey Tkachev
DScTech, Chair Head
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: mnr979@gmail.com
Ivan Parfimovich
Master Student
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: irongrivus71@gmail.com
Irina Parkhomenko
PhD in Physics and Mathematics
Research Laboratory of Materials and Instrumental Structures of Micro- and Nanoelectronics
Minsk, Belarus

Мильчанин Олег Владимирович
Старший научный сотрудник
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: milchanin@tut.by
Комаров Фадей Фадеевич
Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: komarovF@bsu.by
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: mnr979@gmail.com
Парфимович Иван Дмитриевич
Магистрант
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: irongrivus71@gmail.com
Пархоменко Ирина Николаевна
Кандидат физ.-мат. наук
НИЛ материалов и приборных структур микро- и наноэлектроники
Беларусь, г.Минск

АННОТАЦИЯ

Методами оптической и электронной микроскопии были исследованы композитные материалы на основе полимерной матрицы с добавками многостенных углеродных нанотрубок и графеновых слоистых структур. Установлено, что данные углеродные наноматериалы за счет переплетений сгустков нанотрубок и графена формируют в полимере объемную трехмерную сетку, что способствует проявлению проводящих и экранирующих СВЧ-излучения свойств композитов.

ABSRACT

Optical and electron microscopy methods were used to study composite materials based on a polymer matrix with additives of multi-walled carbon nanotubes and graphene layered structures. It has been established that these carbon nanomaterials, due to entanglements of clusters of nanotubes and graphene, form a three-dimensional network in the polymer, which contributes to the appearance of conductive and microwave screening properties of composite.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; графеновые слои; эпоксидный полимер; оптическая и электронная микроскопия.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; graphene layers; epoxy polymer; optical and electron microscopy

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) и других углеродных наноструктур в качестве добавок к полимерам является в настоящее время перспективным направлением научных исследований. Но из-за малого размера УНТ происходит их самоорганизация в микроскопические гранулы, что оказывает негативное влияние на характеристики изготавливаемых композитов и требует структурного контроля при их изготовлении.

В работе для получения композитных образцов на основе эпоксидного полимера в качестве наполнителя выступали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) двух типов: «Таунит» (d 20 – 70 нм) и «Таунит-М» (d 8 – 15 нм). Изготовленные композитные материалы проявляли сильные поглощающие свойства к СВЧ-излучению (Kα - диапазон) [1].

Было установлено, что на срезах образцов даже с максимальными (16 вес. %) концентрациями материала «Таунит» присутствуют области, свободные от МУНТ (рис. 1А и 1Б). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС), снятые со светлых областей, были полностью идентичны спектрам от чистого эпоксидного композита.

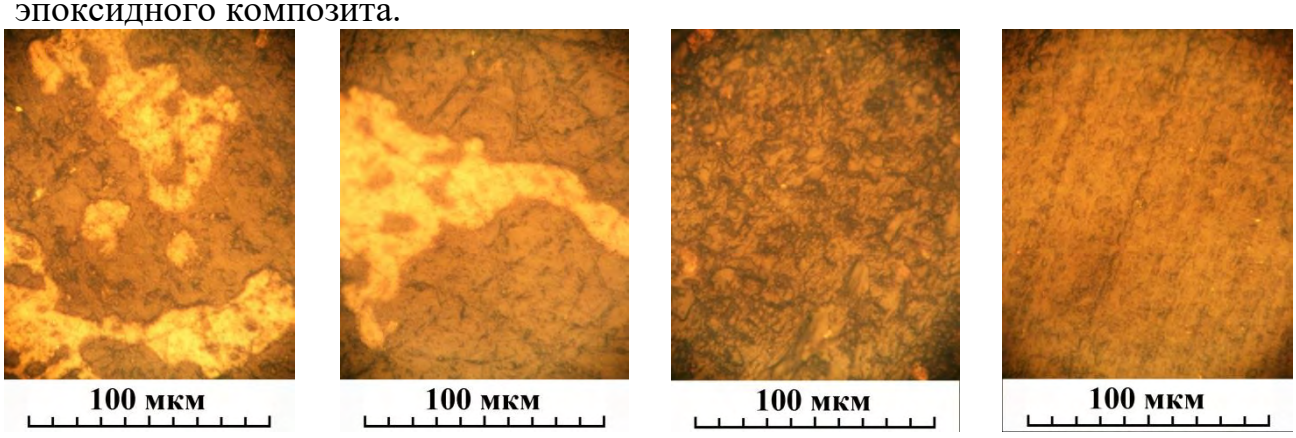
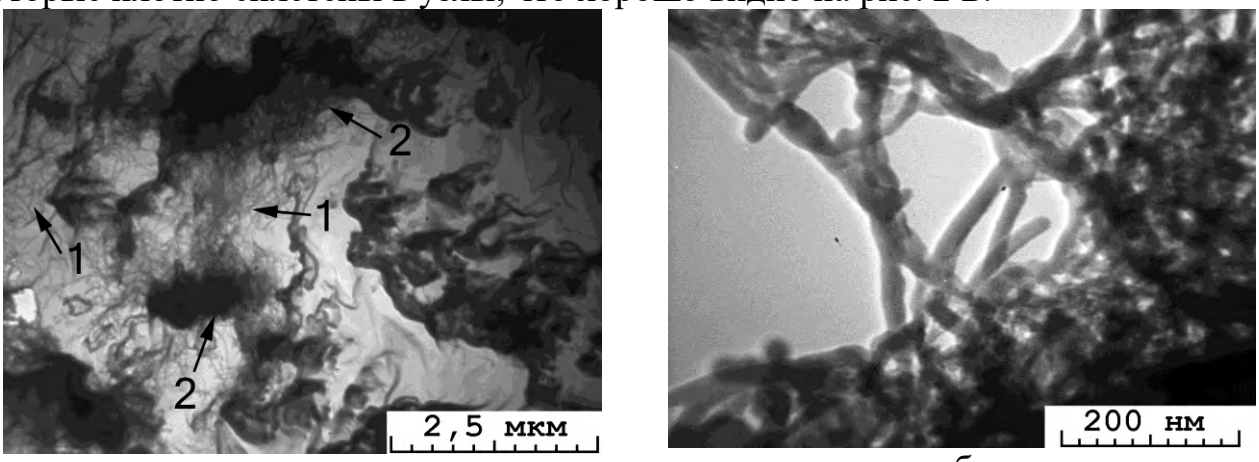


Рис.1. Оптические фотографии срезов композитных материалов на основе эпоксидного полимера с добавками МУНТ: а – Таунит (8 вес. %), б – Таунит (16 вес. %), в – Таунит-М (4 вес. %), г – Таунит-М (8 вес. %).

На рис. 2 представлены результаты ПЭМ исследований композитного материала. На тонких участках образцов регистрируются сгустки МУНТ размерами до нескольких мкм (рис. 2 FA, стрелки 2). Между этими сгустками обнаружены и отдельные связующие нанотрубки (рис. 2 А, стрелки 1), которые плотно сплетены в узлы, что хорошо видно на рис. 2 Б.



а б

Рис.2. Светлопольные ПЭМ-микрофотографии структуры композита на основе эпоксидного полимера с добавками МУНТ – Таунит-М (4 вес. %).

При больших концентрациях МУНТ в композите, даже с учетом того, что трубки залегают внутри матрицы в виде объемных сгустков и полностью не заполняют весь объем материала, можно говорить о формировании объемных проводящих каналов, взаимодействие между которыми через наноразмерные участки диэлектрической матрицы приводит к появлению проводимости всего композита, что и объясняет появление сильной поглощающей способности к СВЧ излучению [1].

Были проведены структурные исследования композитных материалов на основе эпоксидных полимеров с добавками графеновых слоистых структур. Данные композиты тоже проявляли сильные поглощающие свойства по отношению к СВЧ-излучению. Структурный анализ показал, что в образцах формировалась протяженная объемная сеть, объединяющая сгустки слоев графена.

Список литературы:

1. Komarov F.F., Tkachev A.G., Milchanin O.V., et al. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: Structure, optical properties and interaction with microwave radiation. Journal of Advanced Materials & Technologies, 2017, No. 2, pp. 19-25.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОИОННОЙ ТОЧКИ ПРОДУКТА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА (УРОТРОПИНА)

ISOIONIC POINT DETERMINATION OF THE HEXAMETHYLENETETRAMINE (UROTROPINE) POLYCONDENSATION PRODUCT

Elina Mkrtchyan
Undergraduate Student
e-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru
Dmitriy Kurnosov
Undergraduate Student
e-mail: ozikimoziki@mail.ru
Irina Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor
e-mail: iris_tamb68@mail.ru
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor
e-mail: m-alex1983@yandex.ru
Alexander Babkin
PostgraduateStudent
e-mail: flex_trol@mail.ru
Elena Neskoromnaya
Postgraduate Student
e-mail: lenok.n1992@mail.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Мкртчян Элина Сааковна
магистрант
e-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru
Курносов Дмитрий Александрович
магистрант
e-mail: ozikimoziki@mail.ru
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент
e-mail: iris_tamb68@mail.ru
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент
e-mail: m-alex1983@yandex.ru
Бабкин Александр Викторович
аспирант
e-mail: flex_trol@mail.ru
Нескоромная Елена Анатольевна
аспирант
e-mail: lenok.n1992@mail.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

В настоящее время широко ведутся исследования по применению графеновых материалов в качестве сорбентов как для удаления неорганических, так и органических соединений. Авторами изучается материал, представляющий собой продукт поликонденсации гексаметилентетрамина, на предмет сорбции загрязнителей различной природы. Подбирается оптимальная величина водородного показателя раствора с целью проведения сорбционных экспериментов.

ABSTRACT

At present, studies are widely conducted on the use of graphene materials as sorbents for both the removal of inorganic and organic compounds. The authors investigate the material, which is a product of polycondensation of hexamethylenetetramine, for sorption of pollutants of various nature. The optimum hydrogen index of the solution is chosen for the purpose of carrying out sorption experiments.

Ключевые слова: оксидграфена, изоионная точка, адсорбция из растворов, pH.

Keywords: graphene oxide, isoionic point, adsorption from solutions, pH.

В настоящее время использование оксида графена и различных его композитов в качестве сорбента является актуальным в виду высокой

поглотительной способностиширокого спектра тяжелых металлов в водных растворах.

Авторы статьи [1] говорят о возможности применения оксида графена, модифицированного 8-гидроксихинолином для адсорбции Cr(VI) из сточных вод. По своей природе Cr(VI) является высокотоксичнымэлементом. В свою очередь, высокие показатели содержания Cr(VI) в грунтовых водах и почве являются следствием его утечки с каких-либо производств, в связи с неправильных хранением, либо нарушением при проведении процесса утилизации.

Также одним из примеров актуальности использования оксида графена в качестве сорбента является работа [2], в которой применяют окисленный графен на основе платины для очистки растворов от загрязнителей, а также дезинфекции. Данный сорбент применим для использования как в быту, так и в промышленных масштабах.

Помимо «стандартных» загрязнений– различных металлов, присутствующих в водном растворе, либо органических загрязнений, с которыми ведется успешная борьба с помощью использования оксида графена – встречаются загрязнения фармацевтического типа. Опасность таких поллютантов связана с наличием сразу нескольких их источников: человеческая моча, отходы от фармацевтических заводов и сельскохозяйственных предприятий. В статье[3]изучают адсорбцию загрязняющего вещества метформина из сточных вод с использованием оксида графена в качестве сорбента. Метформин применяется при лечении сахарного диабета 2 типа. Исследования, проводимые Университетом Висконсин-Милуоки, показали наличие метформина в пресноводных системах во всем мире, который способствовал низкорослости и изменению пола рыбы в озерах [4].

В настоящей работе авторы исследуют возможность применения в качестве сорбента материал в виде композита графена, содержащий 27% масс. графена и 73% масс. аминокумулена, полученного термической полимеризацией.

В ходе эксперимента были приготовлены растворы различных концентраций HCl и NaOH для исследования адсорбции H^+ и OH^- на сорбенте. Измерения pH растворов проводили на «HI 2210 pH Meter». В приготовленные растворы по 30 мл, имеющие различные значения pH, помещали навеску сорбента по 0,1 г. Далее, используя ротатор, полученную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем фильтровали и измеряли pH.

Кривая, полученная в ходе эксперимента (рис. 1), имеет отклонения от прямой. Характер приведенной зависимостиобусловлен адсорбцией на исследуемом материале ионов H^+ и OH^-из раствора. Изрис. 1 видно, что изоионная точка лежит при pH=5.

Адсорбция из растворов на границе раздела твердая поверхность/раствор электролита зависит и от граничных электрических характеристик поверхности. Эти характеристики можно оценить, изучая изменение величины и знака поверхностного заряда с изменением pH.

Изоионная точка pH_{PZC} – величина водородного показателя (pH) среды, при которой концентрации положительных и отрицательных ионов одинаковы. Чтобы достичь изоионной точки, необходимо скомпенсировать возникшее при адсорбции катионов увеличение степени диссоциации кислотных групп, т.е.

подкислить раствор. Соответственно, при адсорбции анионов изоионная точка сдвигается в щелочную область.

Эффективность адсорбции металлов на углеродных материалах зависит от величины изоионной точки адсорбента. Если pH раствора выше, чем pH_{PZC} сорбента, то адсорбционная способность зависит от разницы между pH_{PZC} и pH раствора.

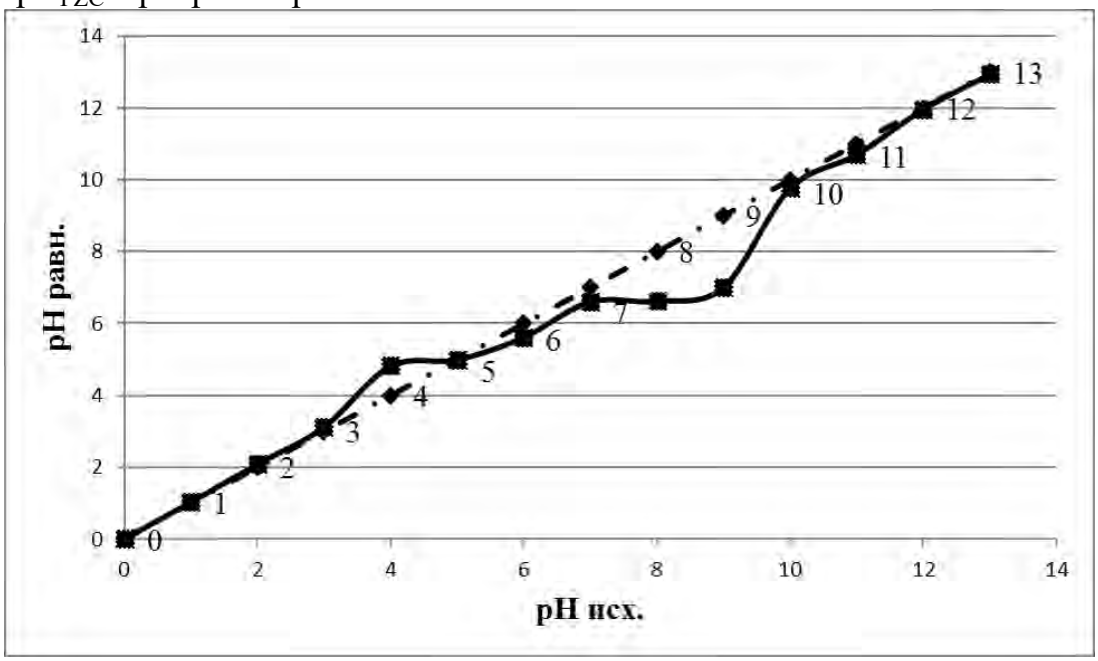


*Рис.1.*Зависимость между равновесной и исходной pH при взаимодействии HCl и NaOH с сорбентом в воде.

Результаты экспериментов показали, что графеновый композит имеет отрицательный поверхностный заряд при pH ниже 5, который оказывает значительное влияние на поглощение тяжелых металлов электростатическим притяжением, когда тяжелые металлы имеют положительный заряд (M^{+2}). Более того, поскольку уменьшение pH приводит к увеличению отрицательной плотности заряда сорбента, тенденция адсорбции тяжелых металлов к поверхности поглотителя также будет возрастать.

Список литературы:

1. Sheikhmohammadi A., Mohsen S., Rouhollahkhodadadi M., et al. Application of graphene oxide modified with 8- hydroxyquinoline for the adsorption of Cr (VI) from wastewater: optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Journal of Molecular Liquids, 2017, Vol. 233, pp. 75-88.

2. Jafari S.A. Jahanshahi M., Ghorbanzadeh M.A. Platinum adsorption onto graphene and oxidized graphene: a quantum mechanics study. Materials Chemistry and Physics, 2017, Vol. 190, pp. 17-24.

3. Zhu S. Liu Y.G., Liu S.B. *Adsorption* of emerging contaminant metformin using *grapheneoxide*. Chemosphere, 2017, Vol. 179, pp. 20-28.

4. Nauka News [Электронный ресурс]. – Режим доступа: (http://nauka24news.ru/?p=8967).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

INFLUENCE OF THE METHOD OF COMPOSITES OBTAINING, MODIFIED WITH MULTIWALLED CARBON NANOTUBES, ON THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

Sergey Moseenkov
PhD in Chemistry, Senior Researcher
Boreskov institute of catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russia
E-mail: moseenkov@catalysis.ru

Alexey Zavorin
Magister degree
Novosibirsk state university
Novosibirsk, Russia
E-mail: zavorin_alexey@mail.ru

George Golubtsov
Magister degree
Novosibirsk state university
Novosibirsk, Russia
E-mail: goshillo@gmail.com

Vladimir Kuznetsov
PhD in Chemistry, head of laboratory
Boreskov institute of catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russia
E-mail: kuznet@catalysis.ru

Мосеенков Сергей Иванович
к.х.н., старший научный сотрудник
Институт катализа СО РАН
Россия, г. Новосибирск
E-mail: moseenkov@catalysis.ru

Заворин Алексей Валерьевич
магистрант
Новосибирский государственный университет
Россия, г. Новосибирск
E-mail: zavorin_alexey@mail.ru

Голубцов Георгий Викторович
магистрант
Новосибирский государственный университет
Россия, г. Новосибирск
E-mail: goshillo@gmail.com

Кузнецов Владимир Львович
к.х.н., главный научный сотрудник
Институт катализа СО РАН
Россия, г. Новосибирск
E-mail: kuznet@catalysis.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование влияния способа получения полимерного композита, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), на их электропроводность. Показано, что в зависимости от используемого пути получения композитов величина порога перколяции может изменяться в диапазоне 1 – 6 масс. %, максимальная проводимость была зафиксирована для композитов, получаемых путем коагуляционного соосаждения, а наиболее равномерное распределение МУНТ в полимере для образцов, полученных смешением в расплаве.

ABSTRACT

Study of the influence of the method of composites obtaining, modified with multiwalled carbon nanotubes, on their electrophysical properties was performed. It was shown that the percolation threshold of composites vary in range 2 – 6 wt % in dependence of production technique. The highest conductivity of composites was observed for composites obtained by coagulation precipitation, while the most uniform distribution of MWCNT was observed for composites produced by mixing in melt.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; композиты; электропроводность.

Keywords: multiwalled carbon nanotube; composites, electrical conductivity.

Благодаря своим уникальным электрофизическим и механическим свойствам, МУНТ могут найти свое практическое применение в различных

практических областях [1]. Наиболее вероятным путем их практического применения является получение композитов на основе полимерных, металлических и оксидных матриц. Введение до 1 – 5 масс. % МУНТ в композит позволяет значительно увеличить механические свойства (прочность, модуль упругости, трещиностойкость) получаемых материалов. В случае композитов с диэлектрической матрицей важным также является значительное увеличение электропроводности получаемых композитов по сравнению с исходной матрицей. Однако, появление электропроводности в композите не всегда является желательным. Так, при использовании композитов МУНТ/полимер в качестве высокостойкого изоляционного материала в электрических проводах, наличие проводимости будет приводить к потерям при передаче электроэнергии. Таки образом, развитие подходов по получению композитов МУНТ/полимер с заданными свойствами является важным для практического применения МУНТ.

В данной работе было проведено исследование влияния способа получения композитов МУНТ/полиметилметакрилат (ПММА) на электропроводность получаемых материалов. Для получения композитов МУНТ/ПММА были использованы МУНТ со средним диаметром ~7 нм, и методы размола в планетарной мельнице, смешения в расплаве и коагуляционного соосаждения. Структура композитов была исследована с использованием оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии. Для серий композитов МУНТ/ПММА были получены концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе.

Исследование структуры композитов с использованием оптической микроскопии показало, что наиболее равномерное распределение МУНТ в матрице полимера достигается при получении композита путем смешения в расплаве полимера. Смешение в планетарной мельнице приводит к выстиланию поверхности частиц полимера МУНТ и образованию большого числа вторичных агрегатов в процессе получения пленки. Образцы, полученные путем коагуляционного соосаждения, имеют промежуточную структуру – равномерно распределенные ажурные агрегаты в полимерной матрице (рис. 1).

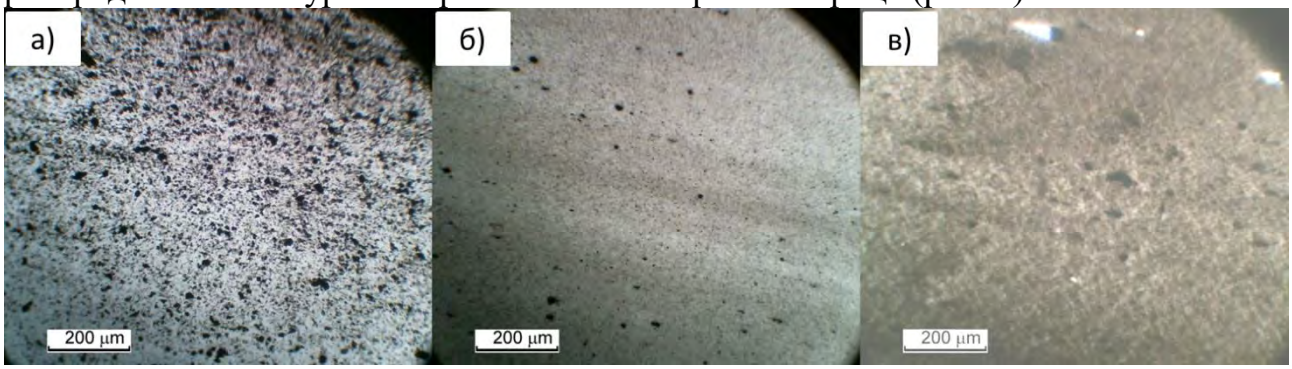


Рис.1. Изображения оптической микроскопии, полученные для образцов композитов: а) смешение в планетарной мельнице; б) смешение в расплаве полимера; в) композит, полученный путем коагуляционного соосаждения.

Полученные концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе для композитов (рис. 2) позволили определить, что величина порога перколяции зависит от способа получения композита. Так, для композитов, полученных путем смешения МУНТ и ПММА в планетарной

мельнице, наблюдается резкое увеличение электропроводности при содержании МУНТ 1 – 2 масс. %. Композиты с равномерным распределением МУНТ, полученные смешением в расплаве, характеризуются величиной порога перколяции 6 – 8 масс. %. Для образцов композитов, полученных путем коагуляционного соосаждения наблюдается плавное увеличение проводимости в диапазоне концентраций 2 – 10 масс. %, а величина порога перколяции составляет ~1 масс. %.

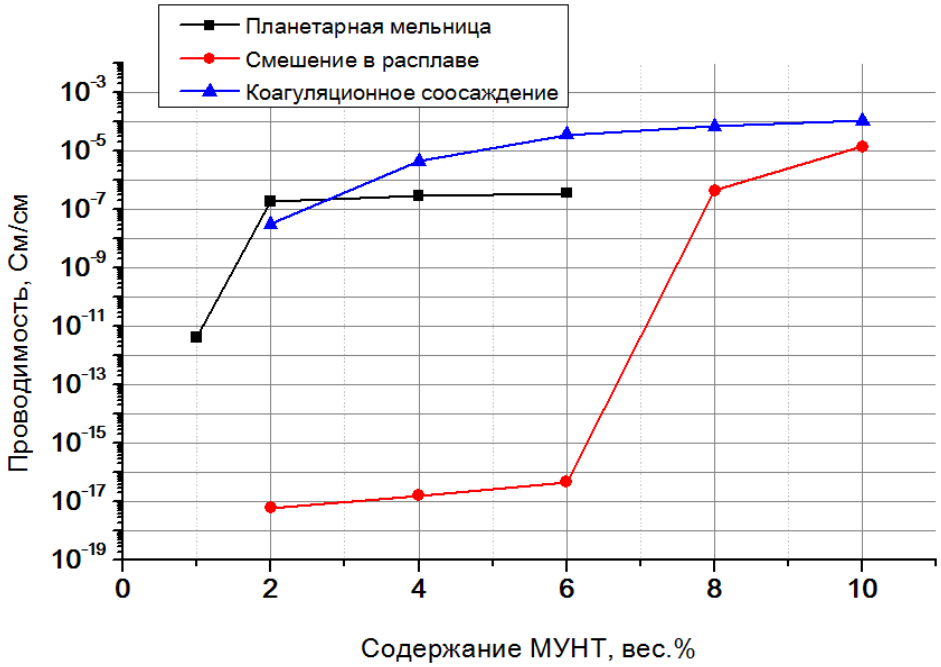


Рис.2. Зависимость электропроводности на постоянном токе от концентрации МУНТ для композитов, полученных смешением в планетарной мельнице, смешением в расплаве полимера и путем коагуляционного соосаждения.

Полученные результаты показали, что композиты с наибольшей электропроводностью характеризуются распределением МУНТ в виде ажурных агрегатов, которые образуют проводящую 3-х мерную сеть (коагуляционное соосаждение). Композит с равномерным распределением МУНТ имеет наибольший порог перколяции (6 – 8 масс. %).

Работа была проведена в рамках выполнения проекта РНФ №17-73-20293.

Список литературы:

1. Bhattacharya M. Polymer Nanocomposites — A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. Materials, 2016, Vol. 9, no. 4. pp. 262.

МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙ, ФОСФОР И СЕРУ СОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

COPPER/CARBON NANOCOMPOSITES MODIFIED BY SILICON, PHOSPHORUS AND SULPHUR CONTAINING SUBSTANCES

Vladimir I. Kodolov
DSc, Prof., Head of the Department
M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.ru
Anna Kopylova
Postgraduate
M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.ru
Rostislav Mustakimov
Postgraduate
M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.ru
Sergey Pigalev
Postgraduate
M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.ru
Nadezda Terebova
PhD., Senior Researcher
PhysicoTechnical Institute ,Udmurt Scientific Centre,
Ural Division, RAS
Izhevsk, Russia
e-mail: xps@ftiuran.ru

Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
Ижевский государственный технический университет
им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
e-mail: kodol@istu.ru
Копылова Анна Андреевна
аспирант
Ижевский государственный технический университет
им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
e-mail: kodol@istu.ru
Мустакимов Ростислав Валерьевич
аспирант
Ижевский государственный технический университет
им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
e-mail: kodol@istu.ru
Пигалев Сергей Александрович
аспирант
Ижевский государственный технический университет
им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
e-mail: kodol@istu.ru
Теребова Надежда Семеновна
Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Физико-технический институт,
Удмуртский научный центр, УрО РАН
Россия, г. Ижевск
e-mail: xps@ftiuran.ru

АННОТАЦИЯ

Дано обоснование условий проведения модификации медь/углеродного нанокомпозита такими веществами, как силикагель (кремнезем), полифосфат аммония (полифосфорная кислота), сульфит аммония (сера) механохимическим способом. Приведены результаты исследований электронной структуры модифицированных медь/углеродных нанокомпозитов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При этом определены изменения в атомном магнитном моменте меди при введении кремния, фосфора и серы.

ABSTRACT

The substitution of copper/carbon nanocomposite modification conditions by the mechanical intercalation of such substances, as silica gel, ammonium polyphosphate, ammonium sulfite, is given. The results of modified copper/carbon nanocomposite electron structure investigations with the application of x-ray

photoelectron spectroscopy are presented. In this case the changes of Copper atomic magnetic moment at the introduction of silicon, phosphorus or sulphur are determined.

Ключевые слова: медь/углеродный нанокомпозит; нанореакторы; окислительно-восстановительный синтез; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; атомный магнитный момент; электронная структура.

Keywords: Copper/Carbon Nanocomposites; RedOx synthesis; Nanoreactors; atomic magnetic moment; x-Ray Photoelectron Spectroscopy; electron structure.

Наличие активных ненасыщенных связей и неспаренных электронов в углеродной оболочке металл/углеродных нанокомпозитов создают возможность их модификации за счет процессов присоединения и окислительно-восстанови-тельных процессов.

Поэтому взаимодействие веществ, в которых элементы (Si и P) имеют наивысшую степень окисления (+ 4 и + 5) с таким электроно-насыщенным веществом, как металл/углеродный нанокомпозит, вполне очевидно. Упрощенная схема восстановления может быть представлена в виде схемы:

$$НК\ (-\delta, \text{ или } \sum e) + P^{+5} \rightarrow НК\text{ -- }P^{+3}\ (P^{+2}, P^{0})$$

$$НК\ (-\delta, \text{ или } \sum e) + Si^{+4} \rightarrow НК\text{ --}Si^{0}\ (Si^{+2})$$

Таблица 1. Параметры Me3s-спектров и атомные магнитные моменты d-металла в изученных наноструктурах.

Образец	I_2/I_1	Δ, eV	μ_{Ni}, μ_B	μ_{Cu}, μ_B	μ_{Fe}, μ_B
Ni3s кристалл	0.15	4.3	0.5		
Ni3s нано	0.32	3.0	1.8		
Ni3s нано (Si)	0.80	3.8	4.0		
Ni3s нано (P)	0.60	3.6	3.0		
Ni3s нано (S)	0.56	4.0	2.8		
Cu3s нано	0.20	3.6		1.3	
Cu3s нано (Si)	0.60	3.0		3.0	
Cu3s нано (P)	0.42	3.6		2.0	
Cu3s нано (S)	0.40	3.6		1.8	
Fe3s кристалл	0.42	3.9			2.2
Fe3s нано (P)	0.50	4.0			2.5
Fe3s нано (P·2)	0.60	4.0			3.2

I_2/I_1 — отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления, Δ — энергетическое расстояние между максимумами расщепления.

Механизм предложен на основе представлений химической мезоскопики о транспорте электронов через наночастицу (кластер металла) от одного к

другому берегу (стенок нанореактора). При механохимическом взаимодействии реагентов в присутствии воды процесс протекает от 3 до 5 минут и продолжается при нагреве не более, чем до 300 °С (термохимическая стадия). При этом расчетным путем определена продолжительность процесса. Для расчета энергии измельчения частиц использованы формулы Ребиндера и Бонда. Предложенный механизм модификации металл/углеродных нанокомпозитов подтвержден исследованиями ИК и РФЭ спектров, а также рентгеноструктурным анализом. Атомные магнитные моменты металлов для нанокомпозитов, содержащих р элементы, возрастают до значений, близких к атомным магнитным моментам металлов-ферромагнетиков (табл. 1).

На рис. 1 представлены Cu3s–спектры нанокомпозитов, модифицированных химическими группировками, содержащими р-элементы (S, P, Si).

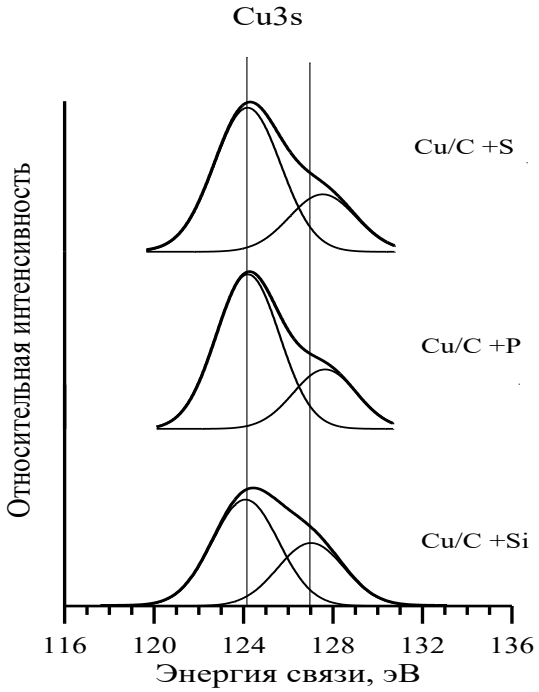


Рис.1. Рентгеноэлектронные Cu3s-спектры нанокомпозитов, модифицированных соединениями, содержащими р-элементы (S, P, Si).

Отмечено также, что по данным C1s РФЭ спектров, увеличивается соотношение интенсивностей sp, sp^2 пика к sp^3 пику. По РФЭ спектрам Si2p, P2p и S2p видно, что при модификации происходит восстановление элементов. Изменение электронной структуры способствует смещению d электронов на более высокие орбитали, что приводит к росту атомного магнитного момента металла.

Таким образом, согласно результатам исследований можно заключить, что модификация металл/углеродных нанокомпозитов приводит к улучшению их структуры, появлению дополнительных функциональных групп, что будет способствовать увеличению влияния на модифицируемый материал.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО МЕДЬ/УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

USING OF PHOSPHORA-CONTAINING COPPER/CARBON NANOCOMPOSIT FOR MODIFICATION OF FIREPROOF EPOXY COATINGS

Rostislav Mustakimov
Postgraduate
M.T.Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
E-mail: rostmust@mail.ru
Vladimir I. Kodolov
DSc, Prof., Head of the Department
M.T.Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Izhevsk, Russia
E-mail: kodol@istu.ru

Мустакимов Ростислав Валерьевич
аспирант
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
E-mail: rostmust@mail.ru
Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова
Россия, г. Ижевск
E-mail: kodol@istu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование модификации эпоксидного огнезащитного состава при помощи фосфорсодержащих медь/углеродных нанокомпозитов.Показано увеличение огнезащитных характеристик конечного состава в сравнении с исходным. Подобрана оптимальная концентрация нанокомпозита в составе компаунда. При помощи растрового электронного микроскопа изучен пенококс покрытия, образующийся под воздействием пламени.

ABSTRACT

Was studied a modification of the epoxy flame retardant composition with phosphorus-containing copper/carbon nanocomposites. An increase the fireproof properties of the composition shown in comparison with the initial one. Optimum concentration of nanocomposite in the composition was selected. With the help of a scanning electron microscope was studied the foam coke of the coating formed under the influence of a flame.

Ключевые слова: медь/углеродный нанокомпозит; эпоксидная смола; огнезащитное покрытие; пенококс; растровая электронная микроскопия.

Keywords: copper/carbon nanocomposite; epoxy; fireproofcoating; foam coke; scanning electron microscopy.

Применение наноразмерных материалов для модификации различных полимерных материалов получает все большее распространение. Одним из вариантов применения наноструктур является модификация эпоксидных огнезащитных составов. Для лучшего взаимодействия наноструктур с модифицируемой средой, применяют различные способы модификации и функционализации самих наноструктур [1]. В работе [2] рассмотрен способ

модификации медь/углеродных нанокомпозитов при помощи полифосфата аммония для модификации эпоксидных полимеров. Модифицированные данным способом нанокомпозиты, при введении в состав, должны привести к повышению огнезащитных характеристик вспучивающихся эпоксидных покрытий.

В данной работе исследовано влияние фосфорсодержащих медь/углеродных нанокомпозитов (НК) на свойства вспучивающегося эпоксидного огнезащитного покрытия упрощенного состава. Подобрана оптимальная концентрация нанокомпозита в составе композиции.

Нанокомпозит в состав эпоксидного компаунда вводился ввиде тонкодисперсной суспензии (ТДС) на основе полиэтиленполиамина.

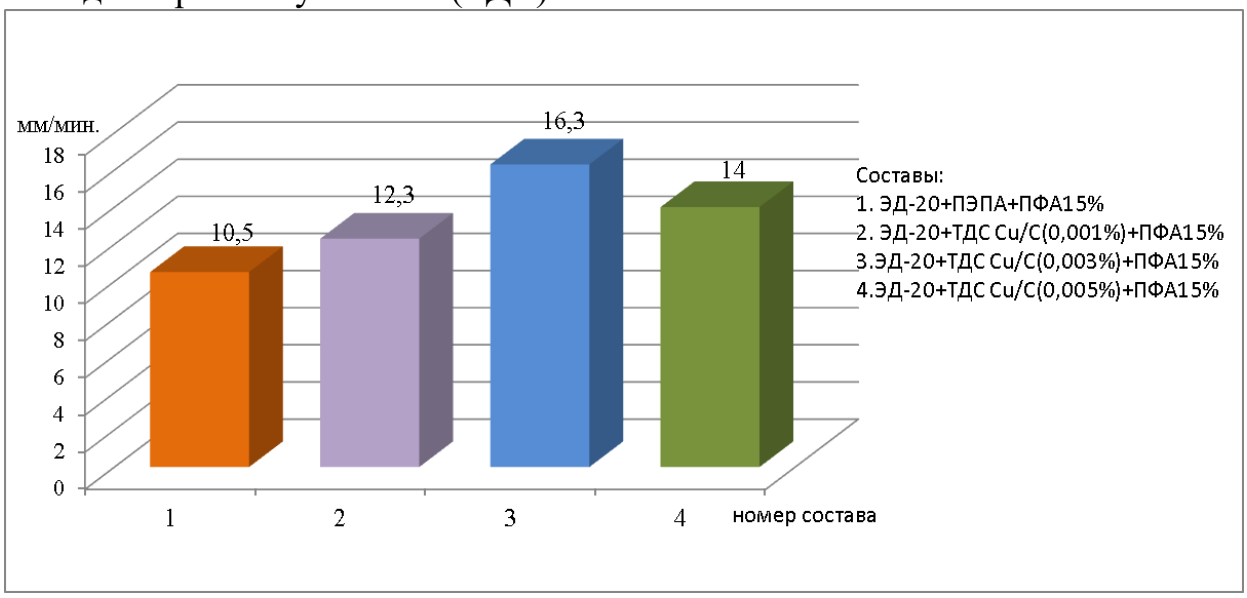


*Рис.1.*Зависимость высоты пенококса от концентрации НК

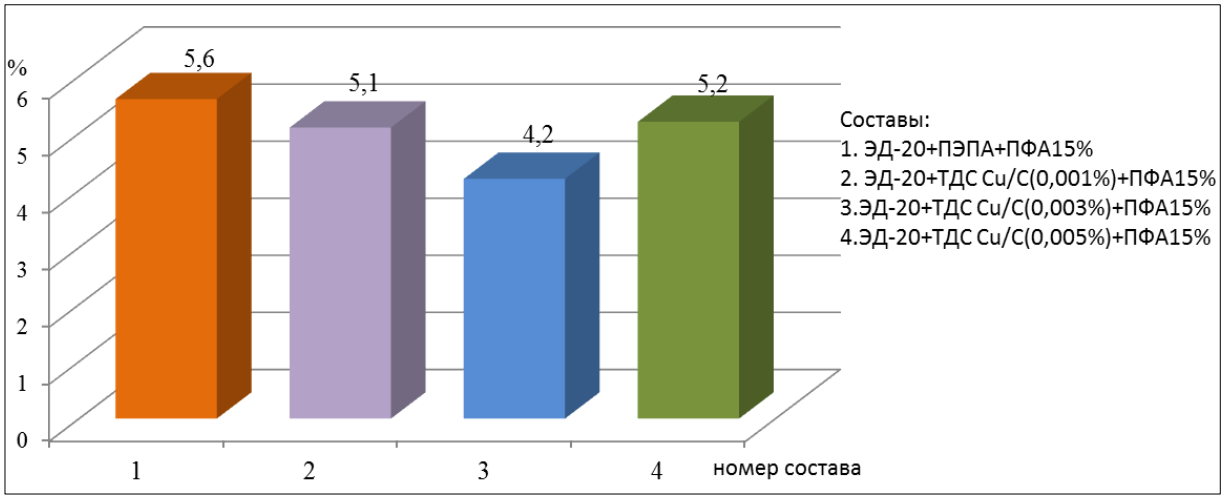


Рис.2. Зависимость потери массы образцов от концентрации НК.

Под воздействием пламени (температуры) происходит вспучивание полимерного покрытия, в результате чего на поверхности образуется коксовая «шапка» - пенококс. Пенококс с высокими огнетеплозащитными свойствами должен обладать равномерно распределенными мелкими порами, стенки которых обладают высокими прочностными характеристиками [3,4].

а) б)

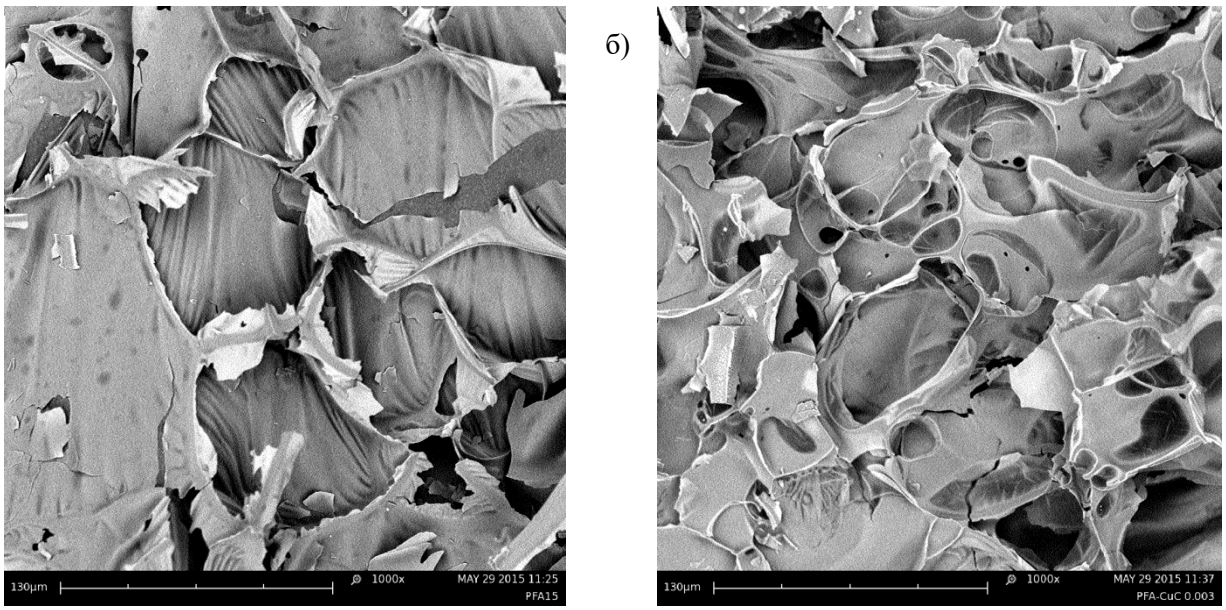


Рис.3. Микроструктура пенококса: а) без НК (х1000); б) с НК (х1000).

Для сравнения образующегося пенококсового слоя, были проведены исследования образцов пенококса покрытий, модифицированных медь/углеродным нанокомпозитом, и без нанокомпозита.

Основным результатом работы является подтверждение улучшения свойств эпоксидного огнезащитного покрытия привведения НК.

Список литературы:

1. Ахметшина Л.Ф. Разработка метода функционализации метал/углеродных нанокомпозитов и способов получения суспензий на их основе для модификации композиционных материалов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Пермь, 2011. 18 с.

2. Мустакимов Р.В., Кодолов В.И., Шабанова И.Н., Теребова Н.С. Модификация медь/углеродных нанокомпозитов при помощи полифосфата аммония для применениях качестве модификаторов эпоксидных смол // Химическая физика и мезоскопия. - 2017.- Т. 19.- № 1. - С. 50-57.

3. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989. 184 с.

4. АнтоновА.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Горение коксообразующих полимерных систем // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 7. – С. 663-673.

АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ СОЛОМЫ – НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ

ACTIVE CARBONS ON THE BASIS OF STRAW – A PROMISING NEW CARBON ADSORBENTS

Victor Mukhin
DScTech, Professor
JSC «ESPE «Neorganika»
Elektrostal, Russia
E-mail: *info@neorganika.ru*
Yury Spiridonov
DScBiol
All-Russian Research Institute of Phytopathology
Golitsino, Russia
E-mail: *spiridonov@Vniif.ru*
Nadezhda Voropaeva
DScChem
All-Russian Research Institute of Rapeseed
Lipetsk, Russia
E-mail: *bionanotex_l@mail.ru*

Мухин Виктор Михайлович
д.т.н., профессор
АО «ЭНПО «Неорганика»
Россия, г. Электросталь
E-mail: info@neorganika.ru
Спиридонов Юрий Яковлевич
д.б.н.
ВНИИ фитопатологии
Россия, г. Голицыно
E-mail: spiridonov@Vniif.ru
Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н.
ВНИИ рапса
Россия г.Липецк
E-mail: bionanotex_l@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения активных углей из соломы зерновых культур: пшеницы, овса, рапса методом парогазовой активации. Проведено исследование их пористой структуры и адсорбционных свойств. Показана их перспективность в углеадсорбционной детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов.

ABSTRACT

The developed technology of obtaining active carbons from straw of grain crops: wheat, oats, rape by means of steam-gas activation. The study of their porous structure and adsorption properties. Shown their usefulness in preadsorption detoxification of soils contaminated with pesticide residues.

Ключевые слова: возобновляемое растительное сырье; активные угли; пористая структура; адсорбционные свойства; пестициды; детоксикация почв.

Keywords: renewable plant raw materials; active carbons; porous structure; asorption properties; pesticides; detoxification of soil.

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека и окружающей среды [1].

Активные угли (АУ) – это высокопористые вещества, получаемые в виде зѐрен или порошка на основе различного углеродсодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до 2500 $м^2/г$) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (в воздухе, газах, воде и других жидкостях, почве).

Среди большого разнообразия исходных углеродсодержащих материалов для получения АУ в последние годы особый интерес представляют различные растительные отходы, как постоянно возобновляемый источник сырья.

Потребление соломы российскими хозяйствами снизилось во много раз. Вместе с тем объѐмы производства зерна постепенно нарастают, поэтому растѐт и производство соломы (в нашей стране за год накапливается 80 – 100 млн.т соломы одних только злаковых и крупяных культур). Возникает необходимость рационального решения проблем послеуборочной обработки почвы и утилизации растительных отходов, поскольку в настоящее время их просто сжигают или запахивают в землю.

Для исследований выбрали солому пшеницы, овса и рапса. Методика заключалась в следующем. Солому измельчали, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревали со скоростью подъѐма температуры 1 – 20 °С/мин до 450 – 500 °С и выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 30 – 60 мин. После завершения процесса карбонизации реторту переводили в режим активации водяным паром при 850 – 870 °С

Таблица 1. Характеристика активных углей из соломы.

Исходная солома	Насыпная плотность, г/дм^3	Массовая доля золы, %	Объѐм пор, см^3/г			Адсорбционная способность по:	
			сумм.	сорб. пор	микропор	йоду, %	МГ, мг/г
Пшеница	66,5	12,2	3,61	0,73	0,20	64	52
Овѐс	72,5	28,2	3,97	0,44	0,16	50	44
Рапс	135	16,5	4,17	0,48	0,16	39	87

Как видно из данных табл. 1, все полученные активные угли характеризуются развитием суммарного объѐма пор (V_Σ) и существенным развитием объѐма сорбционного пространства (W_s), при этом объѐм собственно микропор ($V_{ми}$) с размером 0,8 нм достигает 0,16 – 0,20 см^3/г, обеспечивая достаточно хорошие показатели адсорбционной способности по йоду и метиленовому голубому (МГ).

Логично было определить эффективность полученных АУ непосредственно при детоксикации почв от остатков применяемых гербицидов [2]. Опыты проводились в лаборатории искусственного климата (ЛИК). ФГБНУ ВНИИ фитопатологии (г. Голицыно, Московская область). Для высева тест-культуры подсолнечника использовали горшки вместимостью 600 г почвы, которую загрязняли гербицидом Зингер в дозе, соответствующей 5 г/га, и вводили дозу АУ в расчѐте 100 кг на 1 га. По истечении 30 суток оценивали среднюю массу тест-растения. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние активных углей на фитотоксичность метсульфурон-метила (Зингер, СП) на примере растений подсолнечника (сентябрь, 2013).

Вариант	Средняя масса, г	% к контролю
Зингер, СП	1,1	73,2
Зингер, СП + АУ из соломы овса	3,9	4,9
Зингер, СП + АУ из соломы пшеницы	3,9	4,9
Зингер, СП + АУ из соломы рапса	3,2	21,9
Зингер, СП + АУ Grosafe	3,6	12,2
Контроль (без гербицидов)	4,1	-

Из табл. 2 видно, что подавление роста по отношению к чистому контролю на загрязнѐнных гербицидами (на примере Зингера) почвах при применении АУ из соломы пшеницы и овса составляет всего 4,9 %, в то время как у всемирно признанного активного угля почвенного назначения марки Grosafe оно достигает 12,2 %. Это говорит о том, что эффективность полученных АУ из соломы в 2,5 раза выше, чем у применяемого препарата для детоксикации почв.

Таким образом, выполненные нами исследования по получению и применению активных углей на основе возобновляемого растительного сырья показали его огромный потенциал для изготовления сорбентов, предотвращающих экоцид на планете Земля.

Список литературы:

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 305 с.

2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. 352 с.

АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ЛАМП УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

FIELD-EMISSION CATHODES ON THE BASIS OF CARBON MATERIALS FOR NEW GENERATIONOF THE ENERGY EFFICIENT LAMPS OF THE ULTRAVIOLET RANGE

Myo Maung Maung
graduate student
Dolgoprudny, Russia
E-mail: mmmmipt307@gmail.com
Dmitry Ozol
assistent
Dolgoprudny, Russia
E-mail: ozol.mipt@gmail.com
Evgeny Sheshin
D.Sc., Head of Department, Professor
Dolgoprudny, Russia
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru

Мье Маунг Маунг
аспирант
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: mmmmipt307@gmail.com
Озол Дмитрий Игоревич
ассистент
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: ozol.mipt@gmail.com
Шешин Евгений Павлович
д.ф.м.н., заведующий кафедрой, профессор
Россия, г. Долгопрудный
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано большое количество конструкций катодолюминесцентных УФ-ламп с автоэмиссионными катодами на основе углеродных материалов. Изучен ряд важных для промышленного применения свойств, таких как: способность катода к самовосстановлению, срок службы, спектр излучения. Рассмотрены различные способы использования УФ-лампи регулирования длины волны их излучения.

ABSTRACT

A large number of cathodoluminescent UV lamps designs with field emission cathodes based on carbon materialswas investigated. A number of important for industrial application properties was studied, such as: the ability of the cathode to heal itself, lifetime, emission spectrum. Methods of use of UV lamps and control the wavelength of radiation are considered.

Ключевые слова: углеродные материалы; автоэмиссионные катоды; УФ-излучение.

Keywords: carbon materials; field-emission cathodes; UV radiation.

Ультрафиолетовые источники диапазона 230 – 360 нм широко используются в промышленности, медицине и в быту для стерилизации воды, воздуха, поверхностей, а также других целей, причѐм сфера их применения быстро расширяется. Основными источниками УФ-излучения являются газоразрядные ртутные лампы. В настоящее время в связи с ратификацией большинством стран-членов ООН Минаматской конвенции о ртути [1], направленной на защиту окружающей среды от вредного воздействия ртути, ожидается запрет таких ламп после 2020 года. Поэтому создание не

содержащей ртути ультрафиолетовой лампы нового поколения с автокатодом на основе углеродных материалов является одной из самых актуальных задач современной вакуумной электроники.

Целью данной работы является изучение основных вариантов конструкций УФ-ламп с автокатодами на основе углеродных материалов.

Автоэлектронный источник ультрафиолета представляет собой вакуумную лампу диодной или триодной схемы с электронной пушкой и экраном-анодом, на который нанесен катодолюминофор, светящийся под действием быстрых электронов. Люминофор представляет собой порошок с размером частиц 15 – 50 мкм. Примеры конструкций таких ламп видимого света описаны, например, в [2,3]. Так как спектр излучения лампы зависит только от химического состава люминофора, на основе тех же конструкций могут быть созданы УФ-лампы путѐм замены люминофора.

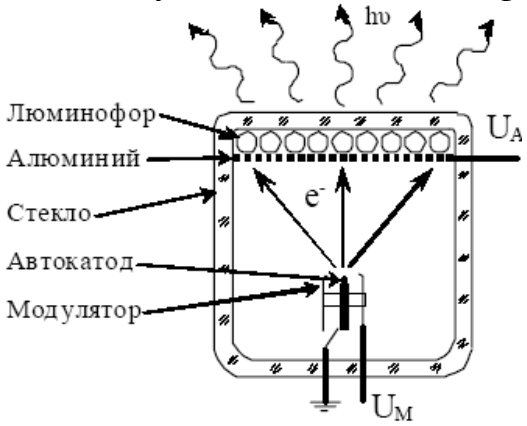


Рис.1. Принципиальная схема автокатодной лампы.

Лампа на основе углеродных материалов может быть создана в разных форм-факторах – напр., плоских источников излучения, пальчиковых ламп, аксиального источника излучения и других [3]. Основным преимуществом пальчиковых катодолюминесцентных ламп является способность достижения максимальной яркости среди УФ-ламп. В таких источниках можно добиваться высоких напряжений между анодом и катодом (до 20–30 кВ). Плоские и аксиальные источники лучше подходят для обработки больших поверхностей или больших объѐмов жидкостей или газов в проточных стерилизаторах.

Основным конструктивным отличием плоских источников света является большая площадь анода (катода) и малое расстояние между катодом и анодом по сравнению с линейными размерами катодной подложки. Можно производить источники света площадью более 500 $см^2$.В конструкцииаксиального источника света может использоваться катод на основе волокон, нанотрубок или других автоэмиссионных материалов.

Лампы с электронными пушками на основе автоэмиссионных катодов не потребляют энергии на накал катода и включаются мгновенно, без стадии разогрева. Изучение автоэлектронной эмиссии углеродных материалов началось в 70-х годах и сразу же показало их принципиальную перспективность. В последнее время проводятся обширные и многочисленные

исследования углеродных материалов, которые используются в качестве автоэмиссионных катодов [4]. Основными преимуществами углеродных материалов являются способность к самовосстановлению, высокая стабильность эмиссионного тока, длительное время жизни (в условиях технического вакуума–до 50000 часов).

Одной из ключевых задач разработки катодолюминесцентных УФ-источников является создание семейства катодолюминофоров разных длин волн (наиболее актуальны диапазоны 260–280 нм, 300–320 нм, 315–360 нм – каждый для своих задач), обладающих необходимыми свойствами – эффективностью не менее 5%, ресурсом не менее 5000 часов. Такие люминофоры в настоящее время не производятся промышленно, но в литературе имеются данные о многих потенциально подходящих составах. Напр., в работе [5] приведены данные о d^{10} ионных комплексах.В работе [6] рассматривались условия получения и спектры излучения кристаллофосфоров на основе CaO, содержащих 17 различных активаторов (Mn2+, Cu, Zn, Cd, In, Sb, Tl, Pb, Bi, U, Ce3+, Sm3+, Eu3+, Tb3+, Ho3+, Er3+). Спектры и характеристики сравниваются со спектрами аналогичных люминофоров на основе CaS–вещества, известного как хорошая основа катодолюминофоров. За счѐт большей ширины запрещѐнной зоны материалы на основе CaO более пригодны в качестве люминофоров УФ-диапазона, т.к. позволяют добиваться длины волны 310 нм и менее. Выявлено несколько потенциально перспективных люминофоров, обладающих эффективностью до 20%, что превышает типичный КПД ртутных УФ-ламп ~10%.

Список литературы:

1. Минаматская конвенция о ртути - Текст и приложения // ЮНЕП, ООН, 2013.

2. Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П. Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы) // Успехи физических наук. - 2015. - Т. 185. - № 8. С. 853-883.

3. Лейченко А., Шешин Е., Щука А. Наноструктурные углеродные материалы в катодолюминесцентных источниках света // Электроника: Средства отображения информации. - 2007. - № 6. – С. 97.

4. Шешин Е.П., Рыбаков Ю.Л. Автоэлектронные катоды из углеродных волокон // Тезисы докладов XVIII Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. – М.: Наука, 1981. – С. 213-214.

5. Blase G. Do metal ions with d10 configuration luminesce? Chemical Physics Letters, 1990, Vol. 175, no. 3, pp. 237-241.

6. Lehmann W. Calcium oxide phosphors. Journal of Luminescence, 1972, Vol. 6, pp. 455-470.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНА ПРЯМОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ В КАТОДАХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

APPLICATION OF DIRECT EXFOLIATION-DERIVED GRAPHENE AS A CONDUCTIVE ADDITIVE FOR LI-BATTERY CATHODES

Putsilov Ivan Alexandrovich
Assistant Professor
MPEI
Moscow, Russia
E-mail: putsylov@ya.ru
Smirnov Sergey Evgen'evich
Professor
MPEI
Moscow, Russia
E-mail: SmirnovSY@mpei.ru
Nakhodnova Anastasiya Vasil'evna
senior staff research scientist
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia
E-mail: anikolaeva@niigrafit.org
Ponomareva Darya Vladimirovna
staff research scientist
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia
E-mail: dponomareva@niigrafit.org
Danilov Egor Andreevich
Deputy Department Director
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia
E-mail: danilovegor1@gmail.com
Timoshchuk Elena Igorevna
staff research scientist
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia
E-mail: el.timoshchuk@mail.ru
Samoilov Vladimir Markovich
Department Director
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia
E-mail: vsamoylov@niigrafit.org

Пуцылов Иван Александрович
доцент
МЭИ
Россия, г. Москва
E-mail: putsylov@ya.ru
Смирнов Сергей Евгеньевич
профессор
МЭИ
Россия, г. Москва
E-mail: SmirnovSY@mpei.ru
Находнова Анастасия Васильевна
старший научный сотрудник,
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: anikolaeva@niigrafit.org
Пономарева Дарья Владимировна
научный сотрудник
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: dponomareva@niigrafit.org
Данилов Егор Андреевич
Заместитель начальника отдела
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: danilovegor1@gmail.com
Тимощук Елена Игоревна
научный сотрудник
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: el.timoshchuk@mail.ru
Самойлов Владимир Маркович
Начальник отдела
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
E-mail: vsamoylov@niigrafit.org

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано применение графена прямой эксфолиации в качестве электропроводящей добавки катодов литиевых источников тока. Показано, что использование графена прямой эксфолиации позволяет улучшить электрохимические характеристики тонкопленочных электродов и литиевых источников тока в целом.

ABSTRACT

In the present study, direct exfoliation-derived graphene was used as a conductive additive for Li-battery cathodes. It was shown that the use of direct exfoliation-derived graphene can provide for enhancement of electrochemical characteristics of thin film electrodes and Li-batteries on the whole.

Ключевые слова: графен; эксфолиация; электропроводящая добавка; катоды литиевых источников тока.

Keywords: graphene; exfoliation; conductive additives; Li-battery cathodes.

В качестве исходного материала для получения графена прямой эксфолиации использовался природный графит (ПГ), подвергнутый газотермической очистке и имеющий зольность менее 0,01 масс.%. Графен прямой эксфолиации, содержащий до 92 % малослойных графеновых частиц получали диспергированием 300 мг ПГ в 50 мл воды (6 мг/мл) ультразвуком с частотой 22,5 кГц на установке «Мэлфиз» МЭФ 391 с акустической мощностью 200 Вт. Время обработки суспензий ультразвуком составляло 6 часов. Исследование полученного графена проведено методами рентгеновского дифракционного анализа, ПЭМ и Рамановской спектроскопии.

Тонкопленочные твердофазные диоксид-марганцевые катодыготовили по оригинальной методике, в соответствии с которой 80 масс.% порошка диоксида марганца фирмы Frandaizer M (Бельгия) перемешивали с 10 масс.% электропроводящей добавки и компонентами твердополимерного электролита (ТПЭ) – 2 масс.% перхлората лития и 8 масс.% модифицированного полисульфона в диметилацетомиде. В качестве электропроводящей добавки были использованы исходный ПГ и порошок графена прямой эксфолиации.

Катод, содержащий в качестве электропроводящей добавки исходный ПГ, имел наибольшее внутренне сопротивление и минимальную удельную емкость всего 2,0 мА*ч/г, что указывает на невозможность обеспечения эффективного электронного транспорта при использовании в структуре тонкопленочного катода данного материала. Замена ПГ на графен прямой эксфолиации приводит к существенному снижению внутреннего сопротивления электрода и увеличению его удельной емкости до 145 мА*ч/г. Полученный результат можно объяснить минимизацией размера частиц электропроводящей добавки по сравнению с активным веществом, и, как следствие, возможностью более равномерного распределения компонентов в структуре тонкопленочного катода, позволяющего обеспечить эффективный перенос электрона в зону электрохимической реакции.

С другой стороны, на повышение энергетических параметров тонкопленочного катода могли повлиять и индивидуальные свойства графена, к которым относится его электропроводность и возможность интеркаляции иона лития.

ОБЗОР ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕТНЫХ ИСТОЧНИКАХ СВЕТА

OVERVIEW OF THE POWER SOURCE FOR NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS IN CATHODOLUMINESCENCE LIGHT SOURCES

Nyein Chang Kyaw
PhD Student
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
E-mail: maungnyeinchanlay@mail.com

Evgeny Sheshin
DScPhys-Math, Professor
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru

Zay Yar Lwin
PhD Student
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
E-mail: minmin.mipt@gmail.com

Ньен Чан Чжо
аспирант
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Москва
E-mail: maungnyeinchalay@gmail.com

Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Москва
E-mail: sheshin.ep@mipt.ru

Зай Яр Лвин
аспирант
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Москва
E-mail: minmin.mipt@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Настоящее изобретение в целом относится к излучателям, работающим по принципу полевых полупроводниковых устройств и, конкретно, к компактному источнику питания, пригодному для использования с источником излучения на основе полевых эмиссионных устройств. Настоящее изобретение относится также к источнику излучения, включающему источник питания. Катодолюминесцентные источники света имеют ряд преимуществ по сравнению с другими источниками. В настоящее время в таких источниках для производства углеродных материалов используются автоэмиссионные катоды.

ABSTRACT

The present invention generally relates to emissions in the field and specifically to a compact power supply suitable for use with a radiation source in the field. The present invention also relates to a radiation source, including power supply. Cathodoluminescence light sources have several advantages compared to other sources. Currently, such sources for the production of carbon materials used in field emission cathodes.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; источник света; полевая эмиссия.

Keywords: Carbon nanomaterial; light Source; Field emission.

В настоящее время электропитание широко используется в электронике и других современных технологиях. Для полевых эмиссионных устройств, использующих углеродные материалы, требуются специальные источники энергии, основные характеристики которых обсуждаются в этой работе. Электропитание для устройств с полевыми эмиссионными катодами из углеродных материалов должно быть небольшого размера, иметь высокую эффективность и быть способным интегрироваться в устройство.

Современный источник питания для полевых эмиссионных устройств включает в себя в основном следующие компоненты:

- устройство управления;
- резонансный инвертор;
- фильтр;
- конденсатор, подключенный к выходу инвертора;
- умножитель напряжения, содержащий необходимое количество диодов и конденсаторов для получения требуемого напряжения.

Мы разработали и собрали источник питания для лампы. Основные параметры освещения:

- выходное напряжение – 10 кВ;
- мощность – 10 Вт.

Этот источник был успешно протестирован с помощью лампы. Результаты тестов показывают необходимость использования нового источника [1].

В настоящее время традиционные лампы накаливания вытесняются другими источниками света, имеющими высокую энергетическую эффективность и меньшее воздействие на окружающую среду и человеческий глаз. Альтернативные источники света включают в себя светоизлучающий диод (LED) и люминесцентные источники света. Однако, светодиодные приборы являются дорогостоящими и сложными в изготовлении, а люминесцентные источники света, как известно, содержат небольшое количество ртути, тем самым создавая потенциальные проблемы со здоровьем из-за рисков для воздействии ртути на человека и окружающую среды.

Привлекательный альтернативный источник света появился в виде автоэмиссионных источников света. Конструкция источника света включает анод и катод. Анод представляет собой прозрачный электропроводящий слой и слой люминофора, нанесенный на внутреннюю поверхность колбы. Слой люминофора излучает свет при бомбардировке его электронами. Для достижения высокой яркости излучения света желательно применять напряжение в диапазоне 10 – 12 кВ.

Для питания таких ламп разрабатывается специальный источник питания. Данный источник питания содержит высоковольтный выпрямитель 1, нагрузку 2 (автоэлектронная лампа), регулирующий блок 3, резистор обратной связи 4, усилитель постоянного тока (УПТ) 5, источник переменного напряжения 6.

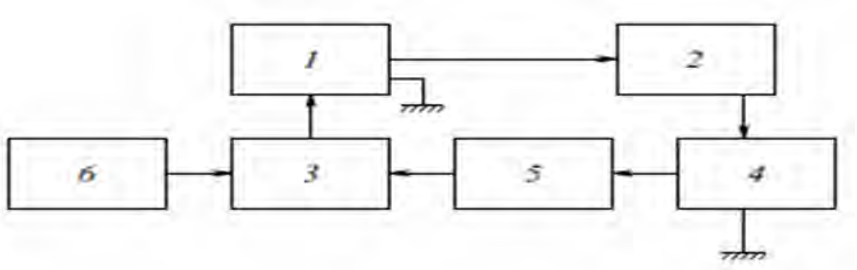


Рис.1. Стабилизатор автоэмиссионного тока.

Напряжение с высоковольтного выпрямителя 1 подается непосредственно на автоэлектронную лампу 2. Ток, проходящий через неѐ, создаѐт падение напряжения на сопротивлении резистора обратной связи 4. Это напряжение сравнивается с установочным напряжением УПТ 5. Разностный сигнал усиливается и подаѐтся на регулирующий блок 3. Одновременно на регулирующий блок подаѐтся напряжение от источника 6 (которым может быть, например, обмотка сетевого трансформатора). Переменное напряжение, усиленное регулирующим блоком 3, подаѐтся на повышающий трансформатор высоковольтного выпрямителя 1 [2].

В настоящие время проводятся экспериментальные работы по созданию и испытанию такого источника питания.

Список литературы:

1. Chepusov A., Komarskiy A., Korzhenevskiy S., et al. Application of carbon materials for creation of X-ray sources cathodes. Materials Today: Proceedings, 2016, Vol. 3, Suppl. 2, pp. S246-S251.

2. Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П. и др. Катодолюминесцентные источники света. – 2015. – Т. 185. – № 8. – С. 22-25.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ ZnO – АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД

STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO – AMORPHOUS CARBON MULTILAYER SYSTEMS

Irina Babkina
PhD in Phys&Math, Associate Professor
Voronezh State Technical University
Voronezh, Russia
E-mail: ivbabkina@mail.ru
Yuri Kalinin
DSc Phys&Math, Professor
Voronezh State Technical University
Voronezh, Russia
E-mail: kalinin48@mail.ru
Vladimir Makagonov
PhD in Phys&Math
Voronezh State Technical University
Voronezh, Russia
E-mail: vlad_makagonov@mail.ru
Sergey Pankov
Voronezh State Technical University
Voronezh, Russia
E-mail: srgpank@mail.ru
Aleksandr Sitnikov
DSc Phys&Math, Associate Professor
Voronezh State Technical University
Voronezh, Russia
E-mail: Sitnikov04@mail.ru

Бабкина Ирина Владиславовна
к.ф.-м.н. доцент
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: ivbabkina@mail.ru
Калинин Юрий Егорович
д.ф.-м.н., профессор
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: kalinin48@mail.ru
Макагонов Владимир Анатольевич
к.ф.-м.н.
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: vlad_makagonov@mail.ru
Панков Сергей Юрьевич
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: srgpank@mail.ru
Ситников Александр Викторович
д.ф.-м.н., доцент
Воронежский государственный технический университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: Sitnikov04@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены исследования структуры и электрических свойств многослойных систем ZnO – аморфный углерод, полученных ионно-лучевым распылением. Исследования структуры полученных тонких пленок показали, что слои ZnO находятся в нанокристаллическом состоянии, а слои углерода – в аморфном. Была проведена термообработка в диапазоне температур 250 – 600 °С. Наблюдается значительное увеличение электросопротивления в отожжѐнных пленках по сравнению с исходными при комнатной температуре, причем степень изменения сопротивления образцов возрастает с увеличением толщины пленки.

ABSTRACT

The paper presents investigation of structure and electrical properties for ZnO - amorphous carbon multilayer systems, prepared by ion beam sputtering. Analysis of the structure for resulting thin films showed that the ZnO layers are in the nanocrystalline state, and the carbon layers are in amorphous state. Heat treatment was carried out at temperatures 250-600°C. There is a significant increasing of the electrical resistivity in the annealed films comparable with initial ones at room temperature, and degree of change in the resistance of the samples increases with increasing film thickness.

Ключевые слова: углерод; оксид цинка; удельное электрическое сопротивление, термообработка.

Keywords: carbon; zink oxide; electrical resistivity; heat treatment.

Тонкие пленки ZnO/C были получены методом ионно-лучевого распыления в среде аргона чистотой 99,998 % при давлении $7 \cdot 10^{-4}$ Торр. Для формирования многослойных структур проводилось распыление двух мишеней (керамики ZnO и графита) с поочередным осаждением на диэлектрическую подложку из ситалла СТ-50. Количество полученных таким способом бислоев для многослойной структуры $(ZnO/C)_{81}$ равнялось 81. Для изменения толщины слоев ZnO и углерода многослойных структур в ходе одного технологического процесса между мишенью и подложкодержателем устанавливался V-образный экран. Толщина слоев ZnO и прослоек аморфного углерода в полученных многослойных наноструктурах изменялась от 0,1 до 5 нм.

Рентгеноструктурный анализ исходных пленок $(ZnO/C)_{81}$ показал наличие рефлексов от прослоек оксида цинка, имеющего гексагональную кристаллическую структуру с группой симметрии $P6_3mc$ (рис. 1). Полученные прослойки ZnO в составе многослойной структуры $(ZnO/C)_{81}$ характеризуются текстурой с осью <001>, перпендикулярной плоскости подложки, что связано с особенностями формирования кристаллической структуры в процессе синтеза образцов. Исследования картин рентгеновской дифракции в области малых брегговских углов ($2\theta = 1 - 10°$) дифракционных максимумов не выявили, что связано с малым фактором атомного рассеивания углерода.

Для исследования стабильности структуры и электрических свойств многослойных структур $(ZnO/C)_{81}$ были исследованы зависимости удельного электрического сопротивления ρ от температуры в диапазоне от комнатной до 600 °C (рис. 2). При нагреве до 450 °C во всех исследуемых образцах наблюдается отрицательный ТКС, который сменяется на положительный при более высоких температурах. В диапазоне температур от ~ 500 °C до 600 °C для всех пленок характерно резкое возрастание электрического сопротивления. Зависимости $\rho(T)$, измеренные при охлаждении имеют отрицательный ТКС, характерный для полупроводниковых материалов.

После термообработки значения электросопротивления при комнатной температуре для отожжѐнных пленок значительно возросли (1 – 3 порядка) относительно исходного состояния, что может быть связано со структурными изменениями в многослойных системах $(ZnO/C)_{81}$.

Для выяснения данного вопроса пленки $(ZnO/C)_{81}$ были подвергнуты термической обработке при различных температурах в вакууме в течение 30 минут. Рентгеновская дифракция от образца толщиной 0,19 мкм при различных температурах термообработки представлена на рис. 3.

Из полученных кривых видно, что при увеличении температуры отжига дифракционные максимумы от кристаллов ZnO существенно сдвигаются в сторону больших углов, при этом расчет параметров решетки ZnO показал, что параметр *a* с увеличением температуры отжига смещается от равновесных (данные карточки PDF 01-075-1533) в сторону меньших значений, а параметр *c* приближается к равновесным. Учитывая сильную текстурированность слоев ZnO в направлении (001) (ось с элементарной гексагональной кристаллической ячейки ZnO) можно сделать вывод, что в исходном состоянии пленки многослойных систем $(ZnO/C)_{81}$ находятся под действием «растягивающих» напряжений,

направленных вдоль плоскости пленки, которые устраняются после термообработки.

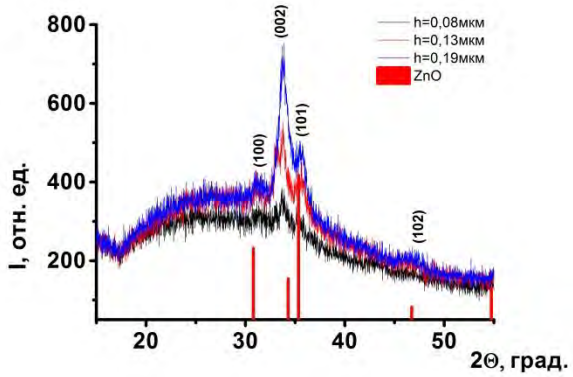


Рис.1. Рентгеновская дифракция от многослойных систем $(ZnO/C)_{81}$.

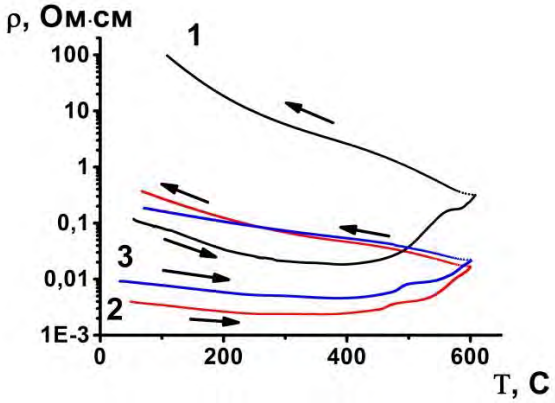


Рис.2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления многослойных систем $(ZnO/C)_{81}$ с различной толщиной пленки:
1 – h = 0.07 мкм; 2 – h = 0.1 мкм; 3 – h = 0.19 мкм.

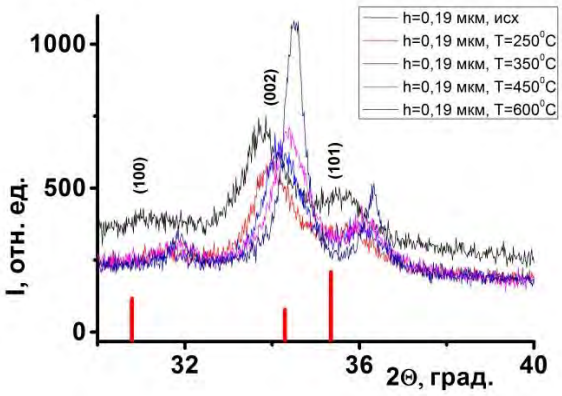


Рис.3. Рентгеновская дифракция многослойных систем $(ZnO/C)_{81}$ после термической обработки.

Оценки размера областей когерентного рассеяния исследуемых образцов после отжига показали, что размер зерна существенно увеличивается с ростом температуры, приводя к уменьшению площади границ зерен и к увеличению электрического сопротивления.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках проектной части государственного задания (проект № 3.1867.2017/ПЧ).

РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С ГРАФЕНОВЫМИ И ФЕРРИТНЫМИ ДОБАВКАМИ

RADIO-ABSORPTION COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY POLYMER WITH GRAPHENIC AND FERRITE ADDITIVES

Ivan Parfimovich
Graduate Student
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: irongrivus71@gmail.com
Fadey Komarov
Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus
DScPhysMath, Professor, Laboratory Head
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: komarovF@bsu.by
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Head of the Department
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Oleg Milchanin
Senior Researcher
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
E-mail: milchanin@tut.by
Maxim Grinchenko
Graduate Student
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
Minsk, Belarus
Nariman Memetov
PhD in Engineering, AssociateProfessor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: mnr979@gmail.com

Парфимович Иван Дмитриевич
магистрант
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: irongrivus71@gmail.com
Комаров Фадей Фадеевич
чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: komarovF@bsu.by
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru
Мильчанин Олег Владимирович
старший научный сотрудник
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
E-mail: milchanin@tut.by
Гринченко Максим Владимирович
магистрант
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: mnr979@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Проведены оптические исследования полимерных радиопоглощающих композитных материалов с ферритными и графеновыми добавками. Установлено, что преимущественно слоистые графеновые структуры оказывают существенное влияние на способность композитных материалов к экранированию электромагнитного излучения.

ABSTRACT

The radio absorption properties of polymer composite materials with ferrite and graphene additives were studied. Grafen-like structures have a significant effect on the ability of composite materials to shield from electromagnetic radiation.

Ключевые слова: экранирование; электромагнитное излучение; феррит; многостенная углеродная нанотрубка; композитный материал.

Keywords: shielding; electromagnetic radiation; ferrite; multi-walled carbon nanotube; composite material.

В настоящее время развитие электронной техники связано с повышением рабочей частоты электронных приборов, что способствует миниатюризации аппаратуры, снижению энергозатрат, повышению быстродействия, а также повышению надежности продукции в целом. Но широкое применение высокочастотной аппаратуры приводит и к электромагнитному загрязнению окружающего пространства, что может оказывать негативное воздействие как на работу электронных устройств, так и здоровье человека [1]. В этой связи проблема экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ) является весьма актуальной.

Известно, что в качестве эффективных экранов ЭМИ могут выступать композитные материалы на основе полимеров в сочетании с углеродными наноматериалами (графен, углеродные нанотрубки (УНТ)) [2]. Добавляя к подобным электропроводящим полимерам материалы, характеризующиеся сильными магнитными потерями, например, ферриты [3], предположительно можно добиться еще большей эффективности экранирования ЭМИ.

В данной работе проводились исследования процессов взаимодействия ЭМИ Ка-диапазона с композитными материалами на основе эпоксидной смолы с добавлением графеновых слоев и ферритных нанокластеров.

На рис. 1 представлены коэффициенты отражения, пропускания и поглощения от композитов с различными типами добавок. Для сравнения представлены результаты от чистого полимера и от композита с УНТ [4].

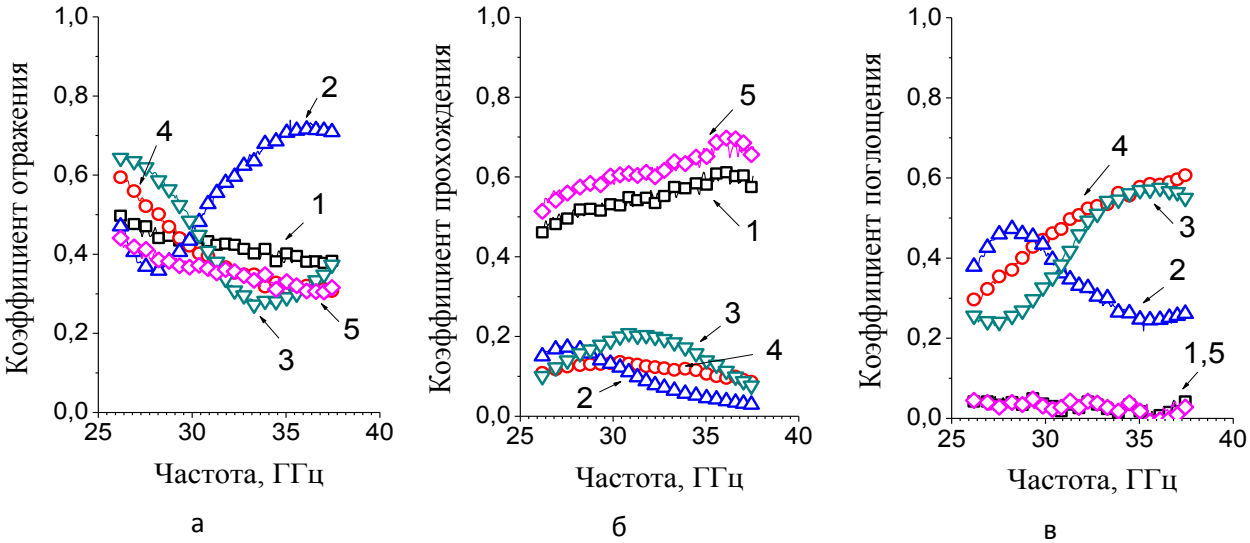


Рис.1. Коэффициенты отражения, прохождения, поглощения композитных материалов (толщина образцов 1 мм) с различными добавками: 1 – 35,7 % феррит; 2 – 35,7 % феррит + 7,1 % графен многослойный; 3 – 35,7 % феррит + 7,1 % графен малослойный; 4 – 8 % УНТ «Таунит-М»; 5 – исходный полимер.

Характеристики композита, содержащего только добавку ферритов (кривые 1 на рис. 1), сравнимы с характеристиками исходного эпоксидного полимера (кривые 5 на рис. 1). Расчетный коэффициент поглощения данного композита во всем диапазоне частот составляет менее 5 %, как и для исходного полимера, что находится в пределах погрешности измерений. Композиты с добавками ферритов и графена (кривые 2 и 3 на рис. 1) характеризуются коэффициентами поглощения с величинами от 25 до 60 % во всем диапазоне частот. При этом в случае использования многослойного графена максимум поглощения (50 %) находится на 28 – 29 ГГц, а при использовании малослойного графена максимум поглощения (60 %) регистрируется при 36 ГГц. Следует отметить, что характеристики композитов с ферритами и малослойным графеном близки к характеристикам композитов с УНТ типа «Таунит-М» [4], количество слоев в стенках которых сравнимо с количеством слоев малослойного графена.

Таким образом, установлено, что существенное влияние на характер взаимодействия графен-ферритных композитных материалов с ЭМИ оказывают углеродные наноматериалы графеноподобных структур.

Список литературы:

1. Krewski D. Recent advances in research on radiofrequency fields and health. Journal of Toxicology and Environmental Health B, 2001, Vol. 4, no. 1, pp. 145–159.

2. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Парфимович И.Д. и др. Спектральная зависимость поглощения и отражения СВЧ излучения композитом на основе эпоксидного полимера с многостенными углеродными нанотрубками // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84. – № 4. – С. 570–577.

3. Li B.W., Shen Y., Yue Z.X., et al. Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites. Applied Physics Letters, 2006, Vol. 89, no. 13, pp. 132504 (1-3).

4. Komarov F.F., Tkachev A.G., Milchanin O.V. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: structure, optical properties and interaction with microwave radiation. Advanced Materials and Technologies, Vol. 6, no. 2, pp. 19–25.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

EFFECT OF CARBON NANOMATERIALS ON MECHANICAL PROPERTIES OF PAINT AND VARNISH COATINGS

Tatiana Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: tpasko@yandex.ru
Roman Sorokin
Undergraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Anastasia Pasko
Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: paskonastya2013@gmail.com

Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: tpasko@yandex.ru
Сорокин Роман Александрович
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Пасько Анастасия Александровна
студент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: paskonastya2013@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена возможность использования наноматериалов в лакокрасочных покрытиях в качестве модификаторов. Установлено положительное влияние углеродных наноматериалов на механические свойства лакокрасочных материалов.

ABSTRACT

The possibility of using nanomaterials in paint coatings as modifiers is considered. The positive effect of carbon nanomaterials on the mechanical properties of paint and varnish materials has been established.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия; механические свойства; углеродные наноматериалы.

Keywords: paint and varnish coatings; mechanical properties; carbon nanomaterials.

Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов с заданным комплексом свойств. Наиболее простой и эффективный путь регулирования свойств лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий – введение различных модификаторов.

В последнее время все большее распространение получает направление по использованию наноматериалов в лакокрасочных и полимерных покрытиях, различных по своему назначению и обладающих рядом отличных друг от друга свойств.

Авторы доклада [1] описывают воздействия наноматериалов на лакокрасочные покрытия, изготовленные на основе различных по своей природе полимерах и обладающих специализированными свойствами (огнезащитными, вибро-шумопоглощающими, антиобледенительными). В результате полученные

материалы приобретают отличительные особенности и характеристики. Применение нанотел в производстве огнезащитных вспучивающихся композиций дает возможность получать покрытия, одновременно сочетающие такие свойства, как эластичность и высокую твердость; изготавливать материалы, обладающие высокой адгезией к поверхностям различной природы (металл, дерево, пластик и т.п.).

Применение наноматериалов в полимерных материалах позволяет разработать комбинированное покрытие, которое не только является вибро- и шумопоглощающим (при относительно малой толщине 10 – 20 мм), но и обладает полноценными огнезащитными свойствами.

Наноматериалы позволяют получать покрытия, устойчивые к большинству агрессивных сред и в то же время обладающие высокой гидрофобностью. При этом появляется возможность контролировать гомогенность распределения органических и неорганических частиц на молекулярном уровне, что, разумеется, благотворно сказывается на конечных характеристиках покрытия. Такие покрытия также обладают таким свойством, как самоочистка от грязи за счет фотокатализа.

В работе [2] исследовано влияние углеродных наноматериалов на физико-химические свойства лакокрасочных покрытий, их адгезию, прочность при ударных воздействиях, прочность при изгибе, твердость и защитные характеристики.

Более подробно эти исследования представлены в [3]. В качестве объектов исследования были выбраны меламиноалкидные и алкидные эмали производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), использующиеся на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве. В качестве углеродных наноматериалов были использованы углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА). В результате авторы данного исследования считают, что внесение углеродных наноматериалов в состав пигментированных лакокрасочных покрытий позволяет продлить долговечность защищаемых этими покрытиями поверхностей и может с успехом применяться в гражданском и промышленном строительстве.

К такому же мнению приходят и предприятия, выпускающие новые виды красок с измененными в лучшую сторону свойствами. Например, немецкий концерн Caparol, делающий фасадные краски с нанокварцевой решеткой. Такие краски дают покрытие повышенной прочности, низкой загрязняемости и, в то же время, высокой паропроницаемости. Благодаря этому свойству краски фасад остается чистым практически вечно. Кроме того, такое покрытие мало подвержено выцветанию и воздействию ветра и влаги.

С целью придания лакокрасочным материалам нового комплекса технических свойств, авторами [4] были проведены исследования по модификации органорастворимых ЛКМ углеродными наноматериалами (УНМ). В качестве объектов исследования были выбраны традиционные эмали и грунтовки, использующиеся на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве.

При модификации меламиноалкидной эмали горячей сушки МЛ-12 авторы наблюдали некоторое повышение твердости покрытия, возрастающее с увеличением концентрации модификатора, позволяющее сделать вывод о том, что углеродные нанотрубки можно считать добавкой, повышающей твердость полимерного материала при остальных неизменных показателях покрытия.

При исследовании грунтовки горячей сушки ГФ-021, предназначенной для грунтования металлических и деревянных поверхностей, модифицированной углеродными нанотрубками, было обнаружено увеличении наиболее ценного свойства лакокрасочного покрытия – адгезии – и незначительное увеличение твердости покрытия. Однако, с другой стороны, введение углеродных нанотрубок в алкидную грунтовку приводит к некоторому снижению эластичности материала, которая косвенно характеризуется ударной прочностью покрытия. Кроме того, снижается яркость ЛКП, что прогнозируемо по причине интенсивной черной окраски вводимого модификатора.

Было также проверено действие нанодобавок на свойства универсальных лакокрасочных материалов, широко используемых в быту. При модификации алкидной эмали ПФ-266, предназначенной для покрытия полов, получены следующие результаты: при введении лишь 0,05 % мас. добавки прочность при ударе повышается в 2,5 раза. Однако, твердость и адгезия модифицированных покрытий ниже, чем у немодифицированного образца.

Таким образом, использование нанотехнологий дает широкий спектр новых возможностей лакокрасочной промышленности. К примеру, возникает возможность производить покрытия, не только защищающие подложку и служащие украшением, но и выполняющие другие полезные функции.

Список литературы:

1. Чернова Н.С. Влияние наноматериалов на свойства специализированных покрытий // Фактория ЛС. Индустрия нанотехнологий. URL: http://www.f-ls.ru/innovacii/publikatsii-nashikh-uchenykh/44-vliyanie-nanomaterialov-na-svojstva-spetsializirovannykh-pokrytij. (Дата обращения 10.10.2017).

2. Жданок С.А., Крауклис А.В., Борисевич К.О. и др. Влияние углеродных наноматериалов на свойства лакокрасочных покрытий // Инженерно-физический журнал. - 2011. - Т. 84. - № 6. - С. 1158-1161.

3. Николайчик А.В., Прокопчук Н.Р., Лещинская И.К. Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами отечественного производства // Труды БГТУ. - 2008. Т. 1. - № 4. - С. 85-89.

4. Становой П.Г., Николайчик А.В. Модификация органорастворимых лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами // Ломономов-2010. 2010. URL: http://www.philol.msu.ru/~smu/work/science-day/2010/selection.php (дата обращения 10.10.2017).

ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИКАТОРЫ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

GRAPHENE-CONTAINING MODIFICATORS FOR PLASTIC LUBRICANTS

Alexey Tkachev
DScTech, Prof., Chair Head
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Kirill Ovchinnikov
Ph.D., CEO
"VNIINP" Ltd.
Moscow, Russia
E-mail: ovchinnikovka@vniinp.ru

Ruslan Bartko
PhD, Department Head
"VNIINP" Ltd.
Moscow, Russia
E-mail: BartkoRV@vniinp.ru

Nariman Memetov
PhD in Engineer, Chief Engineer
"NanoTechCenter" Ltd.
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Vladimir Pershin
DScTech, Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: pershin.home@mail.ru

Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., проф., зав. кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

Овчинников Кирилл Александрович
к.т.н., Генеральный директор
АО «ВНИИНП»
Россия, г. Москва
E-mail: ovchinnikovka@vniinp.ru

Бартко Руслан Владимирович
к.т.н., доцент, Начальник отдела
АО «ВНИИНП»
Россия, г. Москва,
E-mail: BartkoRV@vniinp.ru

Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., Главный инженер
ООО «НаноТехЦентр»
Россия, Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

Першин Владимир Федорович
д.т.н., проф., г.н.с.
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: pershin.home@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены варианты модифицирования пластичных смазок графеновыми наноструктурами. Предложены методика и аппаратурное оформление процесса модифицирования. Приведены результаты улучшения электрических, тепловых и механических свойств модифицированных смазок. Особое внимание уделено трибологическим характеристикам. Обсуждаются возможные области применения модифицированных смазок.

ABSTRACT

The variants of modifying grease with graphene nanostructures are considered. The method and the hardware design of the process of modification are proposed. The results of improving the electrical, thermal and mechanical properties of modified lubricants are given. Particular attention is paid to tribological characteristics. Possible applications for modified lubricants are discussed.

Ключевые слова: пластичная смазка; графен; трибологические характеристики.

Keywords: grease lubrication; graphene; tribological characteristics.

Основная функция смазочного материала – снижение трения до необходимого уровня, предотвращение заедания узлов трения, уменьшение интенсивности изнашивания трущихся тел, отвод теплоты из зоны фрикционного контакта, удаление продуктов износа и коррозии. Одним из недостатков пластичных смазок являются низкие трибологические характеристики, которые ограничивают срок службы узлов трения. Для повышения эксплуатационных свойств пластичных смазок в них вносятся различного рода присадки и добавки. На наш взгляд, перспективной присадкой является графен, поскольку он обладает уникальным сочетанием электрических, оптических, тепловых, механических свойств. Графен не только имеет очень низкий коэффициент трения, но и обладает уникальной способностью «залечивать» дефекты трущихся поверхностей. Berman D. и Deshmukh S. [1] показали, что двумерный монослой атомов углерода — графен — способен выдержать не меньше 6400 циклов трения между стальным шаром и пластиной вне зависимости от условий среды. А графен, уложенный в три-четыре слоя, может выдержать уже 47000 циклов трения. Данный факт дает основания надеяться на то, что при модифицировании пластичных смазок можно использовать не только малослойный (3 – 5 слоев), но и многослойный (15 – 25 слоев) графен.

Модифицирование пластичных смазок реализовали в два этапа. На первом этапе готовили на основе масла или сложного эфира графеновый концентрат, а на втором – смешивали концентрат с товарной смазкой. Оба этапа проводили на роторном смесителе, схема которого представлена на рис.1.

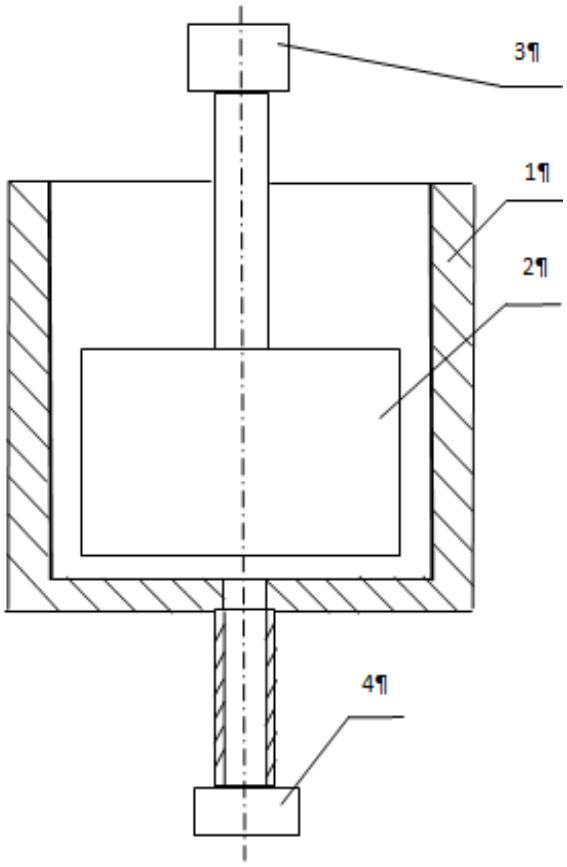


Рис.1. Схема дискового смесителя.

Смеситель состоит из стального цилиндрического корпуса 1 с емкостью диаметром 60.0 мм и высотой 50 мм, и ротора 2, размещенного внутри емкости. В экспериментах мы использовали два сменных ротора с диаметрами 59.8 мм и 59.9 мм. Высоты роторов были равны 25 мм. Ротор приводился во вращение приводом 3. Скорость вращения изменялась от 400 до 2500 об/мин. Индустриальное масло с графеном или пластичная смазка, содержащая графен подавалась через отверстие в дне емкости 1 поршневым насосом 4.

За счет давления и центробежных сил, создаваемых вращающимся ротором, обрабатываемый материал перемещался от центра к цилиндрической поверхности корпуса и далее по зазору между корпусом и

ротором перемещался вверх. Цикл обработки повторяли несколько раз.

Фактически, смешивание смазки с графеном происходит при движении в тонком слое вязкой жидкости между неподвижной и движущейся поверхностями. Как известно, в непосредственной близости к поверхности вязкие жидкости образуют тонкий слой, скорость движения которого равна скорости движения поверхности. Таким образом, на обрабатываемый материал постоянно действуют сдвигающие усилия, в результате этого происходит не только диффузионное смешивание смазки с графеном, но и сдвиговая эксфолиация многослойного графена и графита.

Для исходных смазок «Солидол Ж», «Литол-24» и «Циатим 201» и модифицированных графеном определяли: предел прочности; защитные и антикоррозионные свойства; теплопроводность и теплоемкость; противоизносные свойства; коэффициенты трения скольжения. Противоизносные свойства оценивали по диаметру пятна износа на четырехшариковой машине КТ-2, а коэффициенты трения – на универсальной машине трения УМТ-01. Кроме этого, проводились стендовые испытания смазок на реальных механизмах, содержащих подшипники качения и скольжения.

Результаты испытаний показали, что: внесение в товарную смазку (0,1 – 0,15 %) графена:

-снижает напряжения на сдвиг более чем в 2 раза;

-повышает теплопроводность от 10 до 50 %;

-снижается скорость коррозии и повышается защитный эффект;

-диаметр пятна износа уменьшается на 20 – 30 %;

-коэффициент трения уменьшается на 20 – 50 %.

Стендовые испытания смазок показали, что температура нагрева подшипников, работающих на смазках, обогащенных графеном, снижается на 30 –40 процентов, а содержание металла, образующегося за счет износа пар трения, уменьшается в 2 – 3 раза.

Результаты испытаний модифицированных смазок по ГОСТ 9490, проведенных в НИИНП, показали снижение диаметра пятна износа на 30 – 50 % и увеличение нагрузки сваривания в 1,5 – 2 раза

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Соглашение No. 14.577.21.0253, 2017. Уникальный идентификатор (ПНИ RFMEFI57717X0253).

Список литературы:

1. Berman D., Deshmukh S.A**.** Extraordinary macroscale wear resistance of one atom thick graphene layer. Advanced Functional Materials, 2014, Vol. 24, no. 42, pp. 6640—6646.

КОНЦЕНТРАТЫ CU/C НАНОКОМПОЗИТОВ

THE RELEASE FORMS FOR CU/C NANOCOMPOSITES

Yuri Pershin
Head of group
JSC Izhevsk Electromechanical Plant Kupol
Izhevsk, Russia
E-mail: docyp@ya.ru
Natalia Karavaeva
engineer chemist,
JSC Izhevsk Electromechanical Plant Kupol
Izhevsk, Russia
E-mail: natalya.carawaewa2012.16.ru@ya.ru
Vladimir Kodolov
DSc Chem, Full Professor, Head of the department
Izhevsk state Technical University
Izhevsk, Russia
E-mail: kodol@istu.ru

Першин Юрий Витальевич
руководитель группы НИЦ
АО «Ижевский электромеханический завод «Купол»
Россия, г. Ижевск
E-mail: docyp@ya.ru
Караваева Наталья Леонидовна
инженер-химик
АО «Ижевский электромеханический завод «Купол»
Россия, г. Ижевск
E-mail: natalya.carawaewa2012.16.ru@ya.ru
Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова»
Россия, г. Ижевск
E-mail: kodol@istu.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен способ получения концентрата металл/углеродного нанокомпозита на примере Cu/C нанокомпозита. Суть способа заключается в создании оболочки из полярного линейного полимера на поверхности нанокомпозита растворным методом. Проведен анализ дифрактограмм, РФЭ-спектра и ПЭМ-микрофотографий образца.

ABSTRACT

The article proposes a method for obtaining the release forms for metal/carbon nanocomposite concentrate for example Cu/C nanocomposite. The essence of the method consists in creating a shell of a polar linear polymer on the surface of a nanocomposite by a solute method. It is shown the analysis of X-ray diffractograms, X-ray spectrum and TEM-microphotographs of the sample.

Ключевые слова: металл/углеродный нанокомпозит; мезоскопическая физика; концентрат металл/углеродного нанокомпозита.

Keywords: metal /carbon nanocomposite; mesoscopic physics; the release forms for metal /carbon nanocomposite.

Добавление сверхмалых количеств (менее 10^{-3} % масс.) медь/углеродных нанокомпозитов в полимерные функциональные системы приводит к существенным изменениям в их надмолекулярной структуре в соответствии с принципами мезоскопической физики [1].

Способность к самоорганизации наночастиц реализуется благодаря их энергонасыщенности, проявляющейся в их колебаниях и электронном состоянии [2]. Однако, высокая активность частиц нанокомпозита приводит к их агломерации при хранении, взаимодействию ненасыщенных углеродных связей, присутствующих в нанокомпозите с окислителями в окружающей среде.

Таким образом, имеет смысл в создании защитной оболочки на поверхности нанокомпозита, которая может способствовать синергизму передачи энергии от металл/углеродного нанокомпозита на полимерную модифицируемую среду. Поскольку в настоявшее время имеется повышенный интерес к улучшению физико-механических характеристик композиционных материалов, в том числе на основе эпоксидных смол, в качестве оболочки, совместимой с эпоксидными композициями, было принято использовать полиэтиленгликоль с молекулярным весом менее 5000.

Суть способа заключается в приготовлении тонкодисперсной суспензии Cu/C нанокомпозита на основе раствора ПЭГ в спирте и дальнейшем ускоренным высаждением твердых частиц неполярным растворителем. Высокая полярность макромолекул ПЭГ способствует их ориентации на Cu/C нанокомпозит и, как следствие, получению осадка наночастиц без их коагулирования. Полученный осадок исследован методами рентгеновской и ренген-фото-спектроскопией, просвечивающей микроскопией (см рис. 1 – 3).

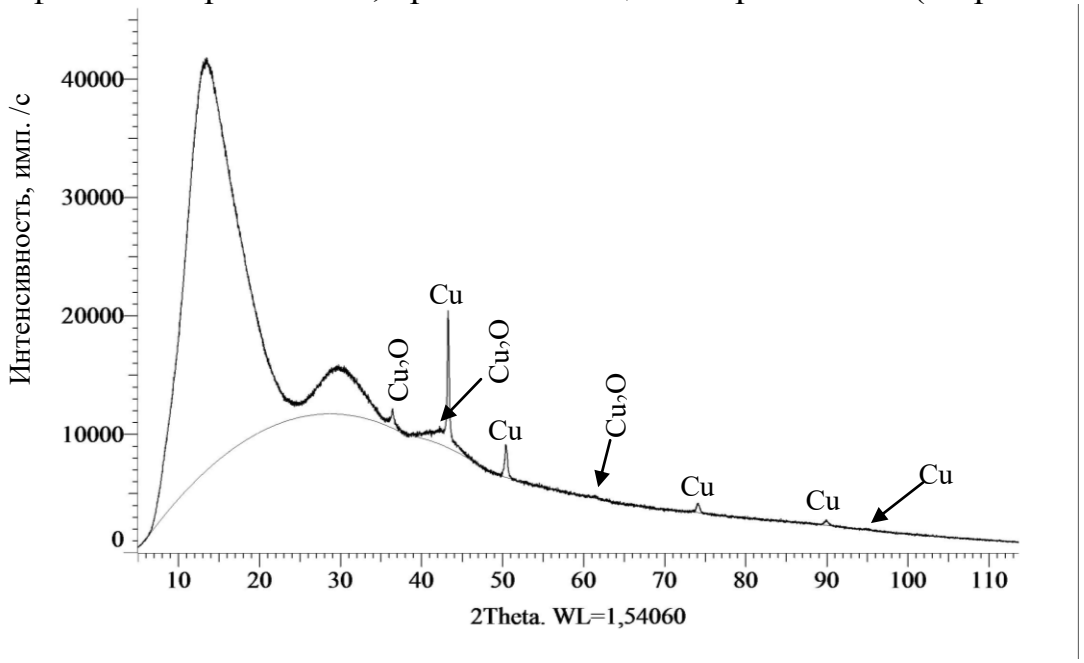


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма концентрата Cu/C нанокомпозита.

На основании полученных рентгеновских дифрактограмм концентрата Cu/C нанокомпозита установлено, что аморфная составляющая имеет значение 60,2 %, кристаллическая – 39,8 %, средний размер кристаллов меди составляет 26,5 нм.

На сновании РФЭ-спектров заметно присутствие ПЭГ и уменьшение sp^3 гибридизации углеродной связи, что может свидетельствовать о разрушении связанных углеродной фазой агломератов Cu/C нанокомпозита.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать концентрат Cu/C нанокомпозита в ПЭГ. Показано, что предотвращается коагуляция частиц нанокомпозита. Тем не менее, требуется уменьшение содержания ПЭГ с целью получения равномерной оболочки на поверхности Cu/C нанокомпозита, что может дать возможность использования концентрата для

равномерного распределения Cu/C нанокомпозита в эпоксидных компаундах без использования ультразвука.

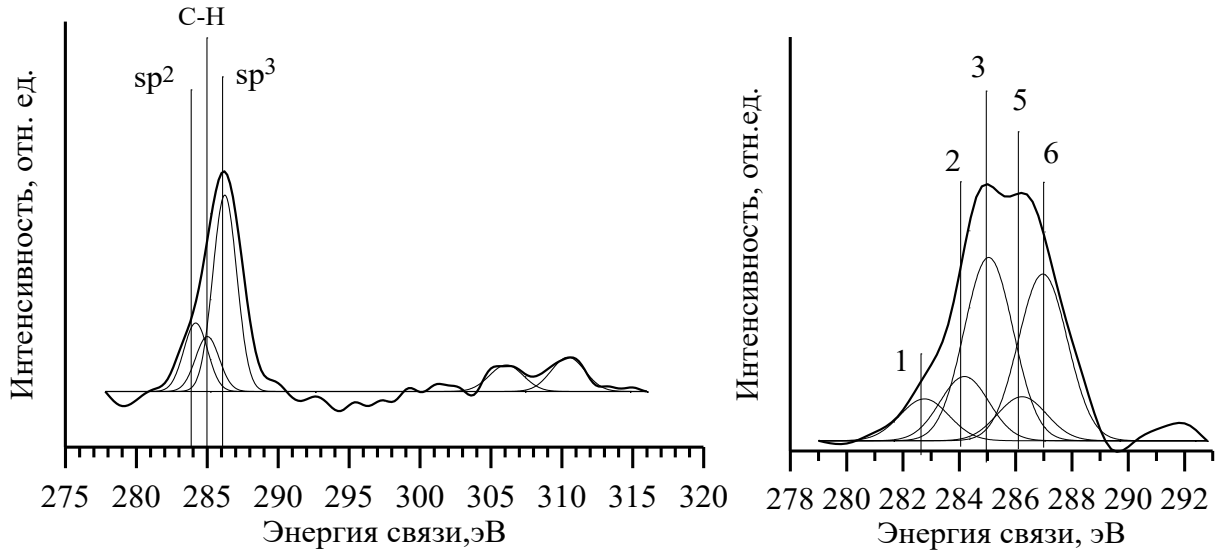


Рис.2. РФЭС C1s-спектр порошка Cu/C нанокомпозита (слева) и концентрата Cu/C нанокомпозита (справа, 1 – sp, 2 – sp^2, 3 – C-H, 5 – sp^3, 6 – C-O).

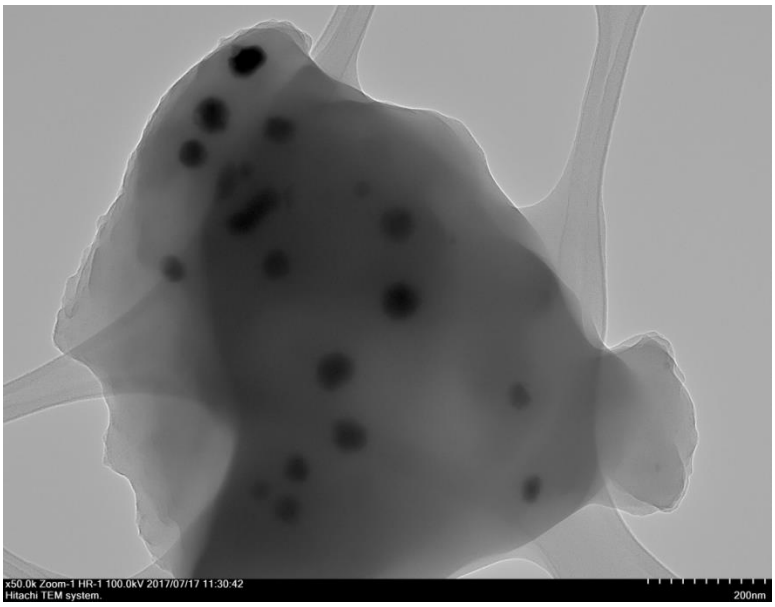


Рис.3. Микрофотографии ПЭМ концентрата Cu/C нанокомпозита в ПЭГ (x100·10^3). Размер частиц менее 100 нм.

Список литературы:

1. Першин Ю.В., Кодолов В.И. Модификация поликарбоната с применением медь/углеродного нанокомпозита // Химическая физика и мезоскопия. –2012. – Т. 14. – № 1. – С. 54-58.

2. Кодолов В.И., Тринеева В.В. Теоретические основы наноматериаловедения // Химическая физика и мезоскопия. – 2016. – Т. 18. – № 3. С. – 390-404.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОТРУБОК WS_2

STRUCTURAL FEATURES OF SILVER NANOPARTICLES GROWN ONTO WS_2 NANOTUBES

Alexander Polyakov
engineer
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia
E-mail: a.yu.polyakov@gmail.com
Nataliya Polyakova
student
I.M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation
Moscow, Russia
E-mail: nataliya.yu.polyakova@gmail.com
Vasily Lebedev
PhD in chemistry, engineer
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia
E-mail: vasya_lebedev@mail.ru

Поляков Александр Юрьевич
инженер
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва
E-mail: a.yu.polyakov@gmail.com
Полякова Наталия Юрьевна
студент
Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России
Россия, г. Москва
E-mail: nataliya.yu.polyakova@gmail.com
Лебедев Василий Александрович
к.х.н., инженер
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва
E-mail: vasya_lebedev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика синтеза нанокомпозитов на основе нанотрубок WS_2 – аналогов многостенных углеродных нанотрубок – и наночастиц серебра. Методика синтеза основана на взаимодействии суспензии нанотрубок и водного раствора $AgNO_3$ при 100 ^oC без использования дополнительных восстановителей. По результатам исследований методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения установлено, что структура части формирующихся наночастиц серебра описывается нетипичным гексагональным политипом 4H-Ag.

ABSTRACT

Facile technique for synthesis of nanocomposites based on WS_2 nanotubes (close analogues of multiwalled carbon nanotubes) and silver nanoparticles. The synthesis is based on chemical reaction of nanotube suspension with aqueous $AgNO_3$ solution at 100 ^oC without employment of additional reducing compounds. Carful HRTEM analysis revealed that part of the silver nanoparticles has unusual hexagonal 4H-Ag structure.

Ключевые слова: слоистые дисульфиды; нанотрубки WS_2; наночастицы серебра; нанокомпозиты; кристаллическая структура.

Keywords: layered disulfides; WS_2 nanotubes; silver nanoparticles, nanocomposites, crystal structure.

В настоящее время активно развиваются подходы к модификации поверхности углеродных нанотрубок и родственных тубулярных структур. Большое внимание исследователей привлекают нанокомпозиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и частиц благородных металлов, в частности, серебра и золота. УНТ, модифицированные наночастицами серебра (НЧС), рассматриваются в качестве перспективных катализаторов, антибактериальных

агентов, наноразмерных носителей для доставки лекарств, материалов для газовых сенсоров и т.д. [1 – 4].

Нанотрубки WS_2 (НТ-WS_2) являются аналогами многостенных углеродных нанотрубок и состоят из свѐрнутых слоѐв S-W-S, являющихся аналогами графенового слоя [5]. Нанокомпозиты дисульфидных нанотрубок с кобальтом и никелем уже показали свою эффективность в качестве катализаторов реакций гидрообессеривания серосодержащих гетероциклических соединений [6, 7]. Нанокомпозиты Pd@НТ-WS_2 катализируют реакции кросс-сочетания (реакции Хека и Сузуки) [8]. Ранее нами были получены нанокомпозиты Au@НТ-WS_2 и тонкие плѐнки на их основе [9, 10]. В то же время, подходы к модификации НТ-WS_2 наночастицами серебра остаются неизученными.

В данной работе была разработана методика модификации НТ-WS_2 наночастицами серебра по реакции суспензии нанотрубок с водным раствором $AgNO_3$ при 100 °C. Стоит отметить, что данный синтез не требует использования дополнительных восстановительных агентов. Характерная искажѐнная квазисферическая форма образующихся НЧС (рис. 1 а, б, г) свидетельствует об их росте непосредственно на поверхности НТ-WS_2. Размер НЧС – в диапазоне 5 – 60 нм. Также было установлено, что НЧС предпочтительнее формируются вблизи дефектов дисульфидной поверхности.

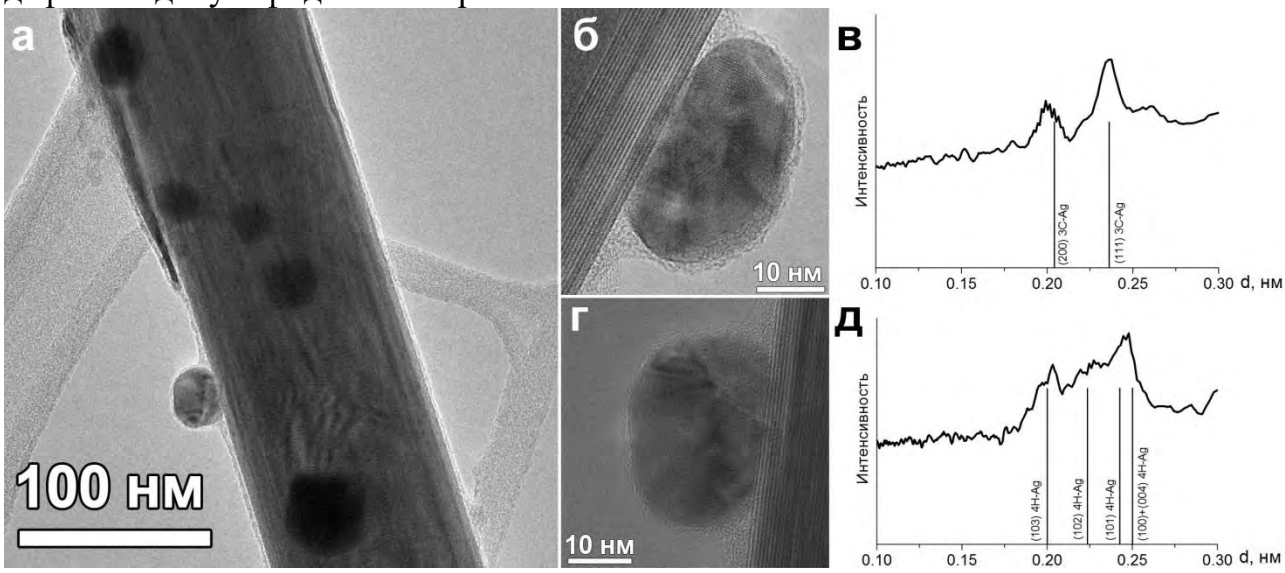


Рис.1. Микрофотографии полученных нанокомпозитов Ag@НТ-WS_2.
(а) – общий вид композитной частицы; (**б**, **г**) – микрофотографии ПЭМ ВР
(b) наночастиц серебра, выращенных на поверхности НТ-WS_2; (**в**, **д**) радиальные профили, извлечѐнные из быстрых Фурье-трансформант (FFT) изображений наночастиц серебра, представленных на (**б**) и (**г**), соответственно.

Анализ микрофотографий нанокомпозитов Ag@НТ-WS_2, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) позволил установить интересную особенность кристаллической структуры НЧС, сформировавшихся на поверхности дисульфидных нанотрубок. Было обнаружено, что одни НЧС имеют типичную кубическую кристаллическую структуру (3C-Ag, рис. 1 б, в), тогда как структура других частиц относится к «необычному» гексагональному политипу серебра (4H-Ag, рис. 1 г, д). Разрабатывается кристаллографическая модель, позволяющая объяснить

появление частиц серебра с гексагональной структурой на поверхности НТ-WS_2. Также рассматриваются варианты практического применения полученных нанокомпозитов.

Авторы работы благодарят Проф. Решефа Тенне (Reshef Tenne, Weizmann Institute of Science, Israel) за любезно предоставленные исходные нанотрубки WS_2. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-0158) и Стипендии Президента Российской Федерации молодым учѐным и аспирантам (СП-4789.2015.1). Исследования методом ПЭМ ВР проведены на микроскопе Carl Zeiss Libra 200 MC, приобретѐнном и функционирующем в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы:

1. Cui S., Pu H., Mattson E.C., et al. Ag nanocrystal as a promoter for carbon nanotube-based room-temperature gas sensors. Nanoscale, 2012, Vol. 4, no. 19, pp. 5887-5894.

2. Liu Y., Wu G., Cui Y. Ag/CNT-catalyzed hydroamination of activated alkynes with aromatic amines. Applied Organometallic Chemistry, 2013, Vol. 27, no. 4, pp. 206–208.

3. García B.O., Kharissova O.V., Rasika Dias H.V., et al. Nanocomposites with antibacterial properties using CNTs with magnetic nanoparticles. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2016, Vol. 7, no. 1, pp. 161–168.

4. Castle A.B., Gracia-Espino E., Nieto-Delgado C., et al. Hydroxyl-functionalized and N-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles preserve cellular function. ACS Nano, 2011, Vol. 5, no. 4, pp. 2458–2466.

5. Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. Journal of Materials Research, 2006, Vol. 21, no. 11, pp. 2726–2743.

6. Komarneni M.R., Yu Z., Burghaus U., et al. Characterization of Ni-coated WS_2 nanotubes for hydrodesulfurization catalysis. Israel Journal of Chemistry, 2012, Vol. 52, no. 11–12, pp. 1053–1062.

7. Tsverin Y., Livneh T., Rosentsveig R., et al. Photocatalysis with hybrid Co-coated WS_2 nanotubes. Nanomaterials and Energy, 2013, Vol. 2, no. 1, pp. 25–34.

8. Višić B., Cohen H., Popovitz-Biro R., et al. Direct synthesis of palladium catalyst on supporting WS_2 nanotubes and its reactivity in cross-coupling reactions. Asian Journal of Chemistry, 2015, Vol. 10, no. 10, pp. 2234–2239.

9. Polyakov A.Y., Yadgarov L., Popovitz-Biro R., et al. Decoration of WS_2 nanotubes and fullerene-like MoS_2 with gold nanoparticles. Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol. 118, no. 4, pp. 2161–2169.

10. Polyakov A.Y., Nesterov A.V, Goldt A.E., et al. Optical properties of multilayer films of nanocomposites based on WS_2 nanotubes decorated with gold nanoparticles. Journal of Physics: Conference Series, 2015, Vol. 643, pp. 012046.

ФОРМИРОВАНИЕ ГОТОВНОСТИ К ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО СОЗДАНИЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

FORMATION OF READINESS TO INNOVATIVE ACTIVITY ON CREATION OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

Andrei Popov
PhD in Pedagogics, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: olimp_popov@mail.ru

Попов Андрей Иванович
к.п.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: olimp_popov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Определены характеристики модели конкурентоспособного специалиста в области нанотехнологий. Описаны подходы к проектированию адаптивной системы управления подготовкой кадров для наноиндустрии и рассмотрены еѐ основные информационные блоки, способствующие подготовке к выполнению трудовых функций по созданию наноструктурированных материалов.

ABSTRACT

The characteristics of the model of competitive specialist in the field of nanotechnology. Describes approaches to design of adaptive control systems training for the nanotechnology industry and examines its basic information units that contribute to preparation for the implementation of labor functions to create nanostructured materials.

Ключевые слова: управление образованием; творческие способности; кадровый потенциал наноиндустрии.

Keywords: education management; creativity; human potential of nanotechnology.

Обеспечение высоких темпов получения новых знаний в приоритетных областях науки и сокращение сроков перехода от фундаментальных исследований к массовому использованию их результатов при производстве наукоѐмкой продукции предполагает активное развитие всех компонентов инновационно-инвестиционной инфраструктуры России, но в большей степени системы формирования и развития кадрового состава инвестиционных проектов. Ключевая роль нанотехнологий в становлении шестого технологического уклада предполагает проведение концептуального реинжиниринга всей системы профессионального образования по данному направлению подготовки, основанного на учѐте ключевых характеристик востребованных рынком специалистов.

Модель конкурентоспособного специалиста в области нанотехнологий, способного к реализации инновационных проектов, предполагает формирование следующих блоков готовности:

– наличие системного представления о развитии отрасти и тенденциях в проведении научных исследованиях;
– владение методологией творчества, проявление эвристического или креативного уровня интеллектуальной активности, ярко выраженная способность или к генерированию, или к анализу, или к продвижению новых идей в одном из сегментов нанотехнологий;
– сочетание целей личностного совершенствования, профессионального становления и целей общественно-экономического развития, высокий уровень духовности и нравственности, правового сознания; понимание своей роли и возможностей в процессе инновационных преобразований;
– обладание навыками самообразования и психологической готовности к смене, как объекта, так и области профессиональной деятельности;
– наличие стрессоустойчивости и психологической готовности к нестандартной комбинации внешних факторов деятельности.

Стремительное развитие нанотехнологий и их включение во многие традиционные технологии предполагают как обучение в вузах новых специалистов, так и профессиональную переподготовку работающих на смежных с нанотехнологиями предприятиях, а также создание условий для информального образования всех участников инноваций в рамках открытой электронной образовательной среды.

Формирование инновационной готовности на более высоком уровне становится возможным, если каждый сознательно связавший себя с нанотехнологической отраслью, сможет самостоятельно формировать свою образовательную траекторию. Разработанные концептуальные положения создания адаптивной системы управления творческим развитием обучающихся [1] целесообразно применить и к подготовке кадров для наноиндустрии.

В формализованном виде модель организации подготовки кадров для наноиндустрии MDE выглядит следующим образом:

$$MDE(S, RES, M) = LF,$$

$$LF_0 \subset LF,$$

где $S = \{s_i\}$ - множество обучающихся (как студентов, так и слушателей программ повышения квалификации), характеризующиеся уровнем развития их способностей и степенью освоения учебной программы;

$RES = (TR, MR)$ - множество ресурсов для освоения отдельных модулей и блоков программы (временных TR и материальных MR);

$M = \{m_j\}$ - множество модулей, учитывающих различные аспекты подготовки к инновационной деятельности по созданию наноструктурированных материалов;

LF - множество компетенций, определенных образовательными и профессиональными стандартами в наноиндустрии, включая множество компетенций LF_0, требующих формирования для выполнения трудовых функций по созданию новых материалов.

Для функционирования адаптивной системы управления необходимо создать следующие информационные блоки, обеспечивающие деятельность обучающихся на повышенном уровне сложности и в соответствии с их целеполаганием и имеющимся уровнем интеллектуальных способностей.

Первый блок включает информацию о методологии научных исследований, постоянно обновляемую базу данных, как о фундаментальных, так и о прикладных аспектах нанотехнологий. Особый интерес представляют сведения о наиболее перспективных способах получения и модифицирования наноструктурированных материалов и используемом оборудовании [2].

В составе второго блока системообразующим компонентом будет набор творческих задач, решение которых предполагает нестандартную комбинацию знаний физики, химии, математики и основных положений теории протекания процессов с участием наноразмерных объектов. Данные задачи должны быть разбиты на модули с методическими указаниями, что обеспечивает их использование для обучающихся с различным уровнем подготовки и внутренней мотивации. Особое внимание при проектировании творческих задач необходимо уделить отражению предметного и социального контекста реальных проектов по созданию наноструктурированных материалов.

Для подготовки студентов технических специальностей, деятельность которых связана с разработкой и внедрением технических и технологических инноваций, существенную значимость будет иметь блок духовного развития. Это предопределяется, прежде всего, недостаточной сформированностью правовых отношений при использовании достижений нанотехнологий, соблазном сделать приоритетной экономическую выгодность при принятии решений, недостаточным анализом социально-экономических изменений, детерминированных внедрением нанотехнологий и наноматериалов в производство.

Четвѐртый блок включает задания и методические разработки, позволяющие обучающему сменить область деятельности, получить и углубить знания по естественнонаучным дисциплинам, напрямую не связанным в настоящее время с получением наноструктурированных материалов. Интеллектуальное становление обучающихся при выполнении заданий данного блока обеспечит развитие дивергентного мышления, сформирует навыки самостоятельного поиска новой информации, позволит специалисту выйти за очерченные рамки научной и производственной проблемы и найти новое направление как вообще в нанотехнологиях, так и в способах получения и использования конструкционных материалов с добавлением наноразмерных объектов.

Пятый блок подготовки к инновационной деятельности определяет не столько содержание, сколько формы при адаптивном управлении обучением. Наиболее эффективно использовать различные творческие соревнования [3], как олимпиады, так и предполагающие лонгитюдные исследования в области нанотехнологий, осуществляемые виртуальным коллективом с использованием информационных технологий.

Описанные компоненты адаптивной системы управлением подготовки кадров для наноиндустрии показали свою эффективность в процессе организации саморазвития обучающихся, а также при подготовке к осуществлению трудовых функций по созданию наноструктурированных материалов.

Список литературы:

1. Краснянский М.Н., Попов А.И., Обухов А.Д. Математическое моделирование адаптивной системы управления профессиональным образованием // Вестник Тамбовского государственного технического университета. - 2017. - Т. 23. - № 2. - С. 196-208.

2. Панина Т.И., Толчков Ю.Н., Ткачев А.Г. и др. Эффективность применения комплексной наномодифицирующей добавки на основе цеолитов в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. - 2016. – Т. 8. - № 5. - С.116-132.

3. Попов А.И., Ракитина Е.А. Оценка качества технического образования в процессе совместной деятельности обучающихся // Alma Mater: Вестник высшей школы. - 2015. - № 5. - С. 67-69.

УПРАВЛЯЕМЫЙ ТЕПЛОВОЙ АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

MANAGED HEAT ACCUMULATOR BASED ON ADDITIVE TECHNOLOGY

Alena Popova
graduate student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: alyona.popova.93@list.ru
Alexander Shchegolkov
Ph.D., associate professor
Tambov State Technical Universitet
Tambov, Russia
E-mail: energynano@ya.ru

Попова Алѐна Алексеевна
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail:alyona.popova.93@list.ru
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail:Energynano@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе описаны подходы получения управляемых тепловых аккумуляторов на основе аддитивной технологии с применением наномодифицированных материалов и ацетата натрия в качестве вещества с фазовым переходом.

ABSTRACT

The paper describes the approaches for obtaining controlled heat accumulators based on additive technology using nanomodified materials and sodium acetate as a substance with a phase transition.

Ключевые слова: тепловой аккумулятор; аддитивная технология; 3D-технология.

Keywords: thermal accumulator; additive technology; 3D-technology.

3D технология послоевого получения различных технических устройств базируется на применении пластичных материалов, которые накладываются послойно по определенным законам, что позволяет сделать объект заданной программным способом формы. Для тепловых аккумуляторов, которые могут использоваться в различных технологических процессах, основная задача состоит в том, чтобы обеспечить правильные тепловые контакты и рациональное расположение в рамках того объекта, для которого они используются, что позволит получить тепловой аккумулятор заданной формы. Именно 3D-технология позволяет получить необходимую конфигурацию[1].

В нашем случае при применении ацетата натрия (АН), который имеет два устойчивых состояния (жидкое и твердое), материал вносится в заранее подготовленную конструкцию (имеющую нужную конфигурацию – адаптированную для технологического процесса), полученную на основе аддитивной технологии. Далее АН заливается во внутреннюю полость подготовленного корпуса. Таким образом, получается трехмерный объект. Для того, чтобы обеспечить инициацию тепловыделения в ТА используется

импульсное воздействие с помощью ультразвуковых резонаторов, которые устанавливаются в определенных местах ТА. Для того, чтобы зарядить аккумулятор, можно использовать электрическую энергию от внешней электрической сети или систему теплораспределения с теплотой от солнечных коллекторов. Термопласт (полипропилен с содержанием углеродных нанотрубок 10%), из которого изготавливается внешний корпус – электропроводный, при подаче на него электрического напряжения он нагревается, теплоаккумулирующий материал переходит из твердого состояния в жидкое. Это режим заряда ТА [1,2].

Работа над проектом рассчитана в несколько этапов (рис. 1). На первом этапе необходимо проанализировать технологическое оборудование, в котором планируется использовать, разрабатываемые ТА, на втором этапе рассчитать то количество теплоты, которое необходимо для нагрева заданной площади. На третьем этапе необходимо обосновать количество и режимы работы ТА, рассчитав экономическую и энергетическую эффективности, после чего на четвертом этапе, выбрав необходимую форму для теплового аккумулятора и обосновав выбор материала, написать программу, которая станет основой моделирования аккумулятора с помощью 3D принтера.

Рис.1. Алгоритм получения, управляемого ТА по 3D технологии.

На рис.2 представлена система автоматического регулирования, которая позволяет эффективно заряжать ТА от электрической сети в периоды низкого тарифа на электроэнергию (РО – регулирующий орган, Об.(ТА) – тепловой аккумулятор, Д(хк) – датчик)[2,3].

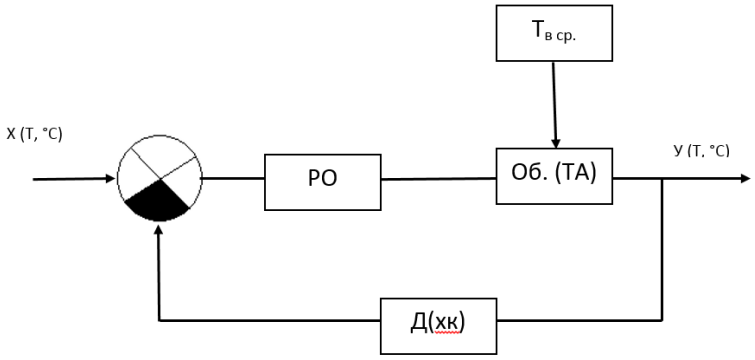


Рис.2. Схема система автоматического регулирования по отклонению.

Таким образом, показана технология получения теплового аккумулятора на основе аддитивной технологии с применением наномодифицированных материалов и ацетата натрия, а также разработана схема управления его режимами заряда и разряда.

Список литературы:

1. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. (Jr.), Galunin E. V., et al. Graphene-modified heat-accumulating materials and aspects of their application in thermotherapy and biotechnologies. Nano Hybrids and Composites, 2017, Vol. 13, pp. 21-25.

2. Попова А.А., Щегольков А.В. Теплоаккумулирующий материал на основе ацетата натрия, модифицированного графеном // Концепт. – 2016. – Т. 11. – С. 3661–3665.

3. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Попова А.А. Исследование теплоаккумулирующего материала с долговременным хранением энергии // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития [Электронный ресурс]: сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2015. – Т. VI. – С. 61-64.

СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

CONNECTIONS OF IMPLEMENTATION OF GRAPHITE. PROSPECTS FOR USE

Lidia Rakhmetulina
Postgraduate Student
E-mail: lidiyarah@mail.ru
Andrey Yakovlev
DScTech, Professor
E-mail: aw_71@mail.ru
Vladimir Krasnov
PhD in Engineering, Associate Professor
Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University Named After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
Elena Yakovleva
PhD in Chemistry, Associate Professor
Saratov State Technical University Named After Yu.A. Gagarin
Saratov, Russia

Рахметулина Лидия Анатольевна
аспирант
E-mail: lidiyarah@mail.ru
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор
E-mail: aw_71@mail.ru
Краснов Владимир Васильевич
к.х.н., доцент
Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Яковлева Елена Владимировна
к.х.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им.Ю.А.Гагарина
Россия, г. Саратов

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрено возможное применение СВГ и ТРГ в различных отраслях науки, техники и производства.

ABSTRACT

In article possible application of SVG and TRG in various branches of science, techniques and productions is considered.

Ключевые слова: терморасширяющиеся соединения графита; соединения внедрения графита; терморасширенный графит.

Keywords: thermally expandable graphite compounds; compounds graphite implementation; thermally expanded graphite.

Графит, различные композиционные материалы на его основе, в том числе и соединения внедрения графита (СВГ) традиционно широко используются в разнообразных отраслях науки, техники и производства.

Ряд СВГ с кислотами и солями применяется для получения терморасширенного графита (ТРГ), представляющего собой углеродные пеноструктуры, на основе которого производят низкоплотные углеродные материалы и изделия. Как и графит, ТРГ химически инертен и термостоек. Электропроводность и теплопроводность определяются поровой структурой материала и могут варьироваться в широких пределах. Существенным отличием ТРГ от всех прочих порошкообразных УМ является его способность формироваться в углеродные изделия без применения связующего. ТРГ хорошо прокатывается в гибкую графитовую фольгу, прессуется в прокладки и уплотнительные кольца, вводится в состав многофункциональных композитов. Уплотнения, футеровки, катализаторы, адсорбенты, огнезащитные композиты,

гибкие нагреватели и многое другое на основе ТРГ, благодаря уникальному сочетанию свойств материала и возможности их целенаправленного изменения, довольно распространены в современных высокотехнологичных отраслях промышленности. Высокая хемо- и термостабильность наряду с регулируемой электро- и теплопроводностью, пористостью, развитой удельной поверхностью создают перспективы для создания материалов многофункционального назначения.

ТРГ применяют в качестве электропроводных и структурирующих добавок в электроды литиевых химических источников тока (ХИТ), что повышает их удельные характеристики; фторированием ТРГ получают активные реагенты ХИТ; модифицированием металлами регулируют тепло-электропроводность. Порошки ТРГ являются эффективными адсорбентами нефтепродуктов (сорбционная емкость составляет 10 – 80 г/г) и некоторых катионов металлов (сорбционная емкость по катионам жесткости составляет 0,42 мг·экв/г). Возможно применение углеродных материалов, в том числе из ТРГ, в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Наиболее перспективным способом получения изделий из ТРГ с сохранением высокопористой структуры является терморасширение СВГ в газопроницаемой форме с заданными размерами – химическое прессование. В этом случае за счет пространственного сцепления частиц расширяющегося графита возникает возможность изготовления изделий сложного профиля с регулированием плотности, пористости и других свойств материала. Изменение указанных свойств достигается варьированием коэффициента заполнения формы. Кроме того, свойства изделий можно регулировать в широких пределах введением в СВГ до термообработки углеродных волокон и связующих (пек, фенольные смолы, оксиды металлов), или после получения матрицы из ТРГ упрочнить последнюю пироуглеродом из газовой фазы. Особое применение находят композиты, в состав которых входит интеркалированный графит. Процесс его терморасширения под воздействием открытого пламени или нагрева приводит к образованию негорючего термоизоляционного покрытия с одновременным выделением CO и CO_2, что замедляет и подавляет процесс горения. Подобные композиты в виде рулонных материалов, паст, красок получили название активных огнезащитных материалов. Выпускаемые в настоящее время отечественные материалы используются для защиты электрических кабелей, создания противопожарных дверей и перегородок, огнезащиты строительных конструкций [1].

В настоящее время подавляющую долю (до 50 тыс.т/год) ТРГ перерабатывают в гибкую графитовую фольгу и прессованные изделия. Фольгу получают прокаткой на системе вальцев в одном цикле с термообработкой без введения связующего. В результате получают рулонные материалы толщиной 0,15÷1,5мм, плотностью 0,7÷1,2г/см^3, прочностью на растяжение 4÷7МПа и удельным электросопротивлением $0{,}3 \div 0{,}7 \cdot 10^{-4}$Ом·м. Благодаря высокой инертности к агрессивным средам, термостабильности в сочетании с упругостью и пластичностью, углеродные материалы на основе ТРГ повсеместно вытесняют такие традиционные уплотнительные и прокладочные материалы, как асбест, паронит, фторопласт, медь, свинец. Особенно эффективно их применение в химическом, нефтегазовом машиностроении, в топливно-энергетическом

комплексе, коммунальном хозяйстве, что обеспечивает снижение аварийности, затрат на ремонт оборудования, экологическую безопасность.Кроме ТРГ, электрохимическая обработка порошков графита позволяет получить коллоидные графитовые препараты с размером частиц графита 1 – 10 мкм, способные при высыхании образовывать монослойные графитовые пленки с хорошей адгезией к металлам и стеклу [2]. По адгезии к металлической поверхности и способности к образованию зеркальной поверхности коллоидный графит превосходит все остальные смазочные материалы. Это свойство позволяет применять его для покрытия форм для литья под давлением, а также поверхностей для поглощения и отражения тепловых лучей. Последние характеристики зависят от степени шероховатости поверхности, образуемой коллоидным графитом. При изменении концентрации графита в препарате и добавках в него небольших количеств сажи возможно создание на металлических поверхностях абсолютно черного тела, которое не отличается от полученного методом покрытия никелевой чернью. Коллоидно-графитовые препараты применяются в качестве электропроводных покрытий стеклянных электронно-лучевых трубок, магнитных лент для звукозаписи, электродов химических источников тока и т.д.

Коллоидные графитовые препараты применяются также в различных целях: смазка штампов и матриц горячего прессования и штамповки, тяжелонагруженных подшипников скольжения; покрытия форм для литья под давлением; поверхностей для поглощения и отражения тепла; электропроводных покрытий стеклянных электронно-лучевых трубок и магнитных носителей информации. Растворы коллоидного графита применяются для пропитки катодов химических источников тока. Эксплуатационные характеристики коллоидно-графитовых препаратов, применяемых в качестве смазки, определяются их реологическими свойствами, которые характеризуются формой и структурой диспергированного графита, его концентрацией, дисперсионной средой, пептизирующими добавками.

Список литературы:

1. Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В. и др. Перспективы использования интеркалированного графита для получения графитовой фольги // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология : доклады Международной конференции "Композит-2016". - Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2016. – С. 344-347.

2. Закирова С.М., Неверная О.Г., Рахметулина Л.А. и др. Беспалладиевая активация поверхности диэлектриков и углеродных материалов солями одновалентной меди // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология . - 2016. - Т. 59. - № 8. - С. 45-50.

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННОЙ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

INVESTIGATION OF AUTO-EMISSION CELL BASED ON VERTICALLY ORIENTED CARBON NANOSTRUCTURES OBTAINING BY PLASMA CHEMICAL METHOD

Victor Klimin
PhD in Engineering, Associate Professor
Southern Federal University
Taganrog, Russia
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Alexey Rezvan
Student
Southern Federal University
Taganrog, Russia
E-mail: arezvan@sfedu.ru

Климин Виктор Сергеевич
к.т.н., доцент
Южный федеральный университет
Россия, г. Таганрог
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Резван Алексей Анатольевич
Студент
Южный федеральный университет
Россия, г. Таганрог
E-mail: arezvan@sfedu.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана конструкция и технология изготовления автоэмиссионной ячейки, катодом в которой является углеродная наноструктура на основе вертикально-ориентированных массива трубок графена. В работе был изготовлен макет автоэмиссионной ячейки и получены основные характеристики макета.

ABSTRACT

It was developed the construction and technique of auto emission formation. Cathode of this structure is carbon nanostructure based on massive of vertically oriented graphene tubes. There was manufactured experimental model of ato emission cell and was got its basic characteristics.

Ключевые слова: автоэмиссия; углеродные наноструктуры; плазмохимическое осаждение

Keywords: auto emission; carbon nanostructures; sorption gas sensors; plasma chemical deposition.

На данный момент развитие вакуумной микро- и наноэлектроники не стоит на месте, а приоритетной задачей исследователей является поиск и анализ новых разновидностей материалов, способных увеличить как адгезию получаемой экспериментальной модели, так и еѐ выходных характеристик: плотность эмиссионного тока, коэффициент усиления поля и др. Так, благодаря своей устойчивости к ионизирующим излучениям, низкому порогу полевой эмиссии, высокой подвижности носителей заряда, проводимости, автоэлектронная эмиссия на углеродных наноструктурах имеет ряд отличий от эмиссии из макроскопических эмиттеров на основе полупроводниковых

материалов. В связи с этим, актуальна разработка и создание автоэмиссионной структуры и современных приборов и устройств на еѐ основе [1 – 6].

Основной целью данной исследовательской работы являлось исследование режимов формирования углеродных наноструктур для получения автоэмиссионных устройств. Кроме того, был проведен анализ полученного экспериментального макета, а именно,измерение автоэмиссионных характеристик полученной автоэмиссионной структуры. По окончании экспериментального ряда была разработана конструкция автоэмиссионной ячейки, которая способна интегрироваться в современные кремниевые микро- и нанотехнологии. По результатам проделанной работы, а также по результатам исследования всевозможных литературных источников и на основе ряда экспериментальных данных была разработана лабораторно-технологическая инструкция изготовления элемента автоэмиссионной ячейки на основе углеродной наноструктуры [7–12].

Методика эксперимента состояла в формировании углеродных наноструктур с помощью метода плазмохимического осаждения из газовой фазы на заранее подготовленных платформах,структура которых была модифицирована методом фотолитографии. На подложке кремния были сформированы массивы никелевых вискеров. Следует отметить высокую однородность данной структуры. Высота образований, площадь поперечного сечения и плотность упаковки зависит от заявленных технологических требований и определяется параметрами фотолитографии.

По окончании экспериментального ряда было определено, что полученная структура автоэмиссионной ячейки обладает высокой степью адгезии. Параметры устройства варьируются при помощи методов модификации поверхности, например, фотолитографии: плотность автоэмиссионного тока *j*, работа выхода электронов*A* и напряженность поля начала автоэмиссии *E*. Так, по результатам данного исследования, в зависимости от структуры массива вертикально-ориентированных трубок, работа выхода электронов*A* находится в пределах от 3,1 до 5,3 мА/см^2[8–10].

Список литературы:

1. Климин В.С. Исследование влияния режимов профилирования поверхности структур на основе арсенида галлия методом плазмохимического травления с учетом потока хлорсодержащего газа // Известия ЮФУ. Техническиенауки. – 2017. – Т. 189. – № 4. – С. 169-178.

2. Ageev O.A., Klimin V.S., Solodovnik M.S., et al. The study of influence of the gas flow rate to etched layer thickness, and roughness of the anisotropy field of gallium arsenide is etched in the plasma chemical etching process. Journal of Physics: Conference Series, 2016, Vol. 741, no. 1. pp. 012178.

3. Klimin V.S., Solodovnik M.S., Smirnov V.A., et al. A study of the vertical walls and the surface roughness GaAs after the operation in the combined plasma etching. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering

"International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102241Z.

4. Климин В.С., Еськов А.В., Петров Н.Н. Исследование влияния режимов плазмохимического травления поверхности арсенида галлия в плазме BCL 3\AR\SF 6 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – Т. 170. – № 9. – С. 6-14.

5. Климин В.С., Агеев О.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов получения каталитических структур из пленки NI для выращивания углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 222-225.

6. Агеев О.А., Алябьева Н.И., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. - 2009. – С. - 159.

7. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 226-231.

8. Ильин О.И., Климин В.С., Надда М.З. и др. Исследование газочувствительных свойств пленок нанокомпозитов с углеродными нанотрубками // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – Т. 170. – № 9. – С. 116-136.

9. Ilina M.V., Blinov Y.F., Ilin O.I., et al. Resistive switching of vertically aligned carbon nanotube by a compressive strain. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102240 U.

10. Агеев О.А., Сюрик Ю.В., Климин В.С. и др. Получение нанокомпозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, на основе НАНОФАБ НТК-9 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – Т. 90. – № 1. – С. 135-142.

11. Агеев О.А., Золотарев Д.В., Климин В.С. и др. Изучение закономерностей роста углеродных нанотрубок при плазменно-химическом осаждении из газовой фазы // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 61-68.

12. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование возможности создания биомимических адгезионных покрытий на основе массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2014. – Т. 158. – № 9. – С. 58-67.

13. Рыжук Р.В., Федотов А.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования гибридных углеродных наноструктур на основе нанотрубок для создания наноструктурированных материалов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 23. – № 4-2 (23). – С. 18.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА СЕНСОРА ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

FORMATION OFGASSENSOR SENSING ELEMENT BASED ON VERTICALLY ORIENTED CARBON NANOSTRUCTURES

Victor Klimin
PhD in Engineering, Associate Professor
Southern Federal University
Taganrog, Russia
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Alexey Rezvan
Student
Southern Federal University
Taganrog, Russia
E-mail: arezvan@sfedu.ru

Климин Виктор Сергеевич
к.т.н., доцент,
Южный федеральный университет
Россия, г. Таганрог
E-mail: kliminv.s@mail.ru
Резван Алексей Анатольевич
студент
Южный федеральный университет
Россия, г. Таганрог
E-mail: arezvan@sfedu.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана конструкция и лабораторно-технологическая инструкция изготовления сорбционного сенсора газов с чувствительным элементом на основе массива вертикально-ориентированных углеродных наноструктур. Углеродные наноструктуры на основе графена были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы.

ABSTRACT

It was developed the construction and laboratory-technically instruction of formation of sorption gas sensor with sensing element based on massive carbon vertically oriented nanostructures.Those structures were obtained by the method of plasma chemical vapor deposition.

Ключевые слова: графен; углеродные наноструктуры; сорбционные сенсоры газа;плазмохимическое осаждение.

Keywords: graphene; carbon nanostructures; sorption gas sensors; plasma chemical deposition.

В настоящее время различные исследователи связывают дальнейшие перспективы развития микро- и наноэлектроники со структурами на основе углерода. Такое пристальное внимание и широкий интерес науки углеродные наноматериалы вызвали в первую очередь из-за открытия различных аллотропных его видоизменений, таких, как фуллерен, углеродные нанотрубки и графен, которые обладают уникальными физическими и механическими свойствами. Углеродные наноматериалы являются одним из перспективных материалов микро- и наноэлектроники. В связи с этим, актуальна разработка и создание портативных газовых сенсоров на их основе [1–7].

В ходе данной работы было проведено экспериментальное исследование способа формирования резистивного датчика газа с использованием

вертикально-ориентированных углеродных наноструктур. Экспериментальный макет представляет собой небольшую изолирующую подложку, на которой расположены измерительные электроды, чувствительный элемент и нагреватель, находящиеся на разных сторонах подложки. Нагреватель необходим для дегазации, восстановления чувствительного элемента и поддержания постоянной температуры процессов, протекающих на поверхности полупроводника при хемосорбции газов. Так, первоначально, экспериментальный макет представлял собой кремневую подложку типа (100), на которую был нанесѐн слой диэлектрика Si_3N_4с помощью методамагнетронного распыления [8–10]. Также с помощью методамагнетронного распыления на данной структуре был сформирован каталитический слой Ni. После этого полученная структура была подвержена обработке методами фотолитографии. По окончании обработки структура слоя Ni приобрела вид массива, состоящего из вертикально-ориентированных трубок. Углеродная наноструктура данного экспериментального макета была получена методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, углеродсодержащим газом являлся ацетилен. Окончательным этапом изготовления чувствительного элемента являлось вытравливание оставшихся частиц слоя Ni. После чего поверх чувствительного слоя были сформированы электрические контакты, соединяющиеся с устройством обработки сигнала [11–13].

В итоге проведения работы была разработана конструкция сорбционного сенсора газов, также были проведены экспериментальные исследования по формированию пленок углеродных наноструктур на основе графена. В результате испытания макета было показано, что изготовленный макет резистивного сенсора газов на основе чувствительного элемента из пленок графена обладает чувствительностью к акцепторным молекулам газа NO_2 и донорным молекулам газов NH_3, COс различной степенью коэффициента чувствительности зависящего от концентрации.

Список литературы:

1. Климин В.С. Исследование влияния режимов профилирования поверхности структур на основе арсенида галлия методом плазмохимического травления с учетом потока хлорсодержащего газа // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2017. – Т. 189. – № 4. – С. 169-178.

2. Ageev O.A., Klimin V.S., Solodovnik M.S., et al. The study of influence of the gas flow rate to etched layer thickness, and roughness of the anisotropy field of gallium arsenide is etched in the plasma chemical etching process. Journal of Physics: Conference Series, 2016, Vol. 741, no. 1, pp. 012178.

3. Klimin V.S., Solodovnik M.S., Smirnov V.A., et al. A study of the vertical walls and the surface roughness GaAs after the operation in the combined plasma etching. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102241Z.

4. Климин В.С., Еськов А.В., Петров Н.Н. Исследование влияния режимов плазмохимического травления поверхности арсенида галлия в плазме BCL 3\AR\SF 6 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – Т. 170. – № 9. – С. 6-14.

5. Климин В.С., Агеев О.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов получения каталитических структур из пленки NI для выращивания углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 222-225.

6. Агеев О.А., Алябьева Н.И., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. - 2009. – С. 159

7. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 226-231.

8. Ильин О.И., Климин В.С., Надда М.З. и др. Исследование газочувствительных свойств пленок нанокомпозитов с углеродными нанотрубками // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – Т. 170. – № 9. – С. 116-136.

9. Ilina M.V., Blinov Y.F., Ilin O.I., et al. Resistive switching of vertically aligned carbon nanotube by a compressive strain. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016", 2016, pp. 102240 U.

10. Агеев О.А., Сюрик Ю.В., Климин В.С. и др. Получение нанокомпозитных полимерных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, на основе НАНОФАБ НТК-9 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2009. – Т. 90. – № 1. – С. 135-142.

11. Агеев О.А., Золотарев Д.В., Климин В.С. и дрИзучение закономерностей роста углеродных нанотрубок при плазменно-хим. ическом осаждении из газовой фазы // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 61-68.

12. Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С. и др. Исследование возможности создания биомимических адгезионных покрытий на основе массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2014. – Т. 158. – № 9. – С. 58-67.

13. Рыжук Р.В., Федотов А.А., Ильин О.И. и др. Исследование режимов формирования гибридных углеродных наноструктур на основе нанотрубок для создания наноструктурированных материалов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 23. – № 4-2 (23). – С. 18.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

EFFECT OF HYDROSTATIC COMPRESSION ON THE PROPERTIES OF CARBON DIAMOND-LIKE PHASES

Leysan Rysaeva
PhD Student
Institute for Metals Superplasticity Problems RAS
Ufa, Russia
E-mail: lesya813rys@gmail.com
Julia Baimova
DScPhysMath, Senior Researcher
Institute for Metals Superplasticity Problems RAS
Ufa, Russia
E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

Рысаева Лейсан Халиловна
аспирант
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
Россия, г. Уфа
E-mail: lesya813rys@gmail.com
Баимова Юлия Айдарован
д.ф.-м.н., с.н.с.
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН
Россия, г. Уфа
E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В последнее время ведутся интенсивные исследования новых углеродных материалов, которые могут демонстрировать новые свойства и применения. Среди таких структур большой интерес представляют алмазоподобные фазы, которые могут быть использованы как сверхпрочные защитные покрытия. В данной работе методом молекулярно-динамического моделирования исследуется влияние растягивающей деформации на механические свойства углеродных алмазоподобных фаз на основе фуллеренов, нанотруб, листов графена.

ABSTRACT

Recently, intensive research has been carried out on new carbon materials that can demonstrate new properties and applications. Among such structures, diamond-like phases are of great interest, which can be used as heavy-duty protective coatings. In this paper, the effect of tensile deformation on the mechanical properties of carbon diamond-like phases on the basis of fullerenes, nanotubes, and graphene sheets is studied using the molecular dynamics simulation method.

Ключевые слова: ауксетики; углеродные алмазоподобные фазы; механические свойства; молекулярная динамика.

Keywords: auxetics; carbon diamond-like phases; mechanical properties; molecular dynamics.

Поиск новых углеродных структур не прекращается на протяжении последних десятилетий, поскольку как теория, так и эксперимент, демонстрируют, что на основе атомов углерода могут быть созданы новые структуры с уникальными, ранее не известными свойствами [1 - 5]. Среди таких структур большой интерес вызывают углеродные алмазоподобные фазы (УАФ), различные конфигурации которых были описаны в работах [6, 7].

Данные структуры представляют собой углеродный материал, созданный на основе различных полиморфов углерода (графен, фуллерен, нанотрубка), где все атомы углерода имеют sp^3 гибридизацию, подобно структуре алмаза. Примеры структуры УАФ показаны на рис. 1. УАФ должны обладать достаточно высокой прочностью, близкой к алмазу, рассматривается их применение в качестве эффективных защитных покрытий, поэтому важной задачей является изучение их механических свойств, например, поиск структур-ауксетиков [8].

Для исследования УАФ и их деформационного поведения используется метод молекулярной динамики, который достаточно хорошо позволяет воспроизводить свойства системы и детально изучить структурные изменения при деформации. Все расчеты проводились с помощью свободно распространяемого пакета моделирования LAMMPS со встроенным межатомным потенциалом AIREBO [9].

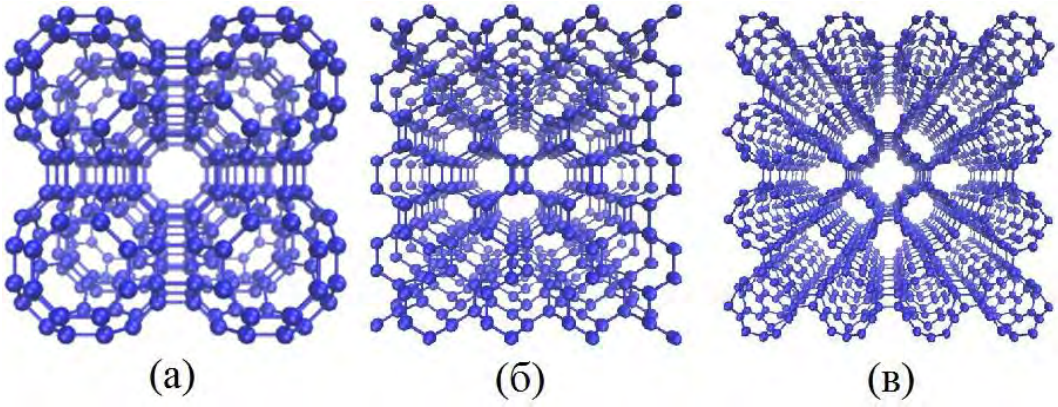


Рис.1. Пример УАФ на основе (а) фуллереноподобных молекул, (б) листов графена, (в) углеродных нанотруб.

В результате исследования среди рассмотренных УАФ на основе фуллереноподобных молекул, листов графена и углеродных нанотруб были найдены устойчивые конфигурации. Результаты показали, что представленные УАФ с равновесными углами в 90° не являются устойчивыми и их релаксация приводит к изменению валентных углов и длины валентных связей. Достаточно большие степени деформации, достижимые для УАФ, объясняются эффективными структурными перестройками, удлинением одной из ключевых связей.

Список литературы:

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов // Физика твердого тела. – 2015. - Т. 57. - № 6. – С. 1229-1234.

2. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6, l_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твердого тела. - 2015. – Т. 57. - №. 10. - С. 2071-2078.

3. Крылова К.А., Баимова Ю.А., Дмитриев С.В. и др. Расчет структуры углеродных кластеров на основе фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} // Физика твердого тела. - 2016. - Т. 58. - № 2. – С. 384-391.

4. Lisovenko D.S., Baimova J.A., Rysaeva L.Kh. Equilibrium diamond-like carbon nanostructures with cubic anisotropy: elastic properties. Physica Status Solidi (b), 2016, Vol. 253, no. 7, pp. 1295-1302.

5. Crain J., Clark S.J., Ackland G.J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment. Physical Review B, 1994, Vol. 49, no. 8, pp. 5329.

6. Грешняков В.А., Беленков Е.А., Березин В.М. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. Издательский центр ЮУрГУ, Челябинск, 2012. 150 с.

7. Беленков Е.А., Грешняков В.А. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 // ЖЭТФ. – 2014. - Т. 146. - № 1. – С. 116-122.

8. Лисовенко Д.С., Баимова Ю.А., Рысаева Л.Х. Равновесные структуры из углеродных алмазоподобных кластеров и их упругие свойства // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. - № 4. - С. 801-809.

9. Stuart S., Tutein A., Harrison J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. The Journal of Chemical Physics, 2000, Vol. 112, pp. 6472.

СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF QUANTUM DOTS

Evgeny Sheshin
DScPhysMath, Professor
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
sheshin.ep@mipt.ru
Victoria Sitnik
Student
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
victory9480@gmail.com
Huda Kh. Mjmaa
Ph.D. Student
Moscow Institute of Physics and Technology (State University)
Dolgoprudny, Russia
huda_ht@yahoo.com

Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Долгопрудный
sheshin.ep@mipt.ru
Ситник Виктория Андреевна
Студент
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Долгопрудный
victory9480@gmail.com
Huda Kh. Mjmaa
аспирант
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Россия, г. Долгопрудный
huda_ht@yahoo.com

АННОТАЦИЯ

Квантовая точка — частица материала с размером, близким к длине волны электрона в этом материале (обычно размером 1–10 нм), внутри которой потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами. Когда квантовая точка подвергается воздействию тока или света, электрон переходит между энергетическими уровнями иизлучает фотон определенной частоты. Регулируя размеры квантовой точки, можно изменить частоту излучения, то есть цвет луча. Химический состав квантовой точки влияет на диапазон излучения и на свойства квантовых точек. Исследования описывают новый класс квантовых точек, который использует комбинированное действие напряжения и электрических полей для изменения формы эмиссионных свойств одиночных квантовых точек.

ABSTRACT

A quantum dot is a particle of a material with a size close to the wavelength of an electron in this material (usually 1-10 nm in size), within which the potential energy of the electron is lower than beyond. When quantum dot is exposed to a current or light, the electron passes between energy levels and emits a photon with particular frequency. By adjusting the size of the quantum dot, you can change the frequency of the radiation, that is, the color of the beam. The chemical composition of a quantum dot affects the range of radiation and the properties of quantum dots. The studies describe a new class of quantum dots, which uses a combined action of voltage and electric fields to change the shape of the emission properties of single quantum dots.

Ключевые слова: квантовые точки; эмиссия; электроны; полупроводники.
Keywords: quantum dots; emission; electrons; semiconductors.

Квантовые точки (КТ) – это изолированные нанообъекты, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава. Сразу следует отметить, что квантовые точки являются скорее математической моделью, нежели реальными объектами. И связано это с невозможностью формирования полностью обособленных структур – малые частицы всегда взаимодействуют с окружающей средой, находясь в жидкой среде или твердой матрице.

Способность генерировать и развивать неклассический свет с использованием инструментов передовой полупроводниковой технологии несет большие перспективы для реализации квантовой связи. Квантовые точки могут генерировать одиночные и запутанные фотоны. В отличие от своего природного аналога, они могут быть легко интегрированы в оптико-электронном приборе. Тем не менее, случайный характер квантовых процессов роста точек приводит к отсутствию контроля над их свойствами. Исследования описывают новый класс квантовых точек, который использует комбинированное действие напряжения и электрических полей для изменения формы эмиссионных свойств одиночных квантовых точек. Полученные электромеханические упругие поля позволяют управлять излучением и энергией связи, зарядовыми состояниями и расщеплениями уровней энергии.

В результате квантового удержания происходит смещение ширины запрещенной зоны, а также появление дискретных поддиапазонов, соответствующих квантованию вдоль направления удержания. По мере увеличения размеров конфайнмента ширина запрещенной зоны уменьшается, что приводит к сдвигу межзонного перехода на более высокую длину волны и, наконец, приближается к размеру объемного значения для большого размера. Это позволяет материаловедам иметь свободу изменять свойства материала, просто контролируя его размер частиц, что приводит к изготовлению целого ряда устройств.

ВАРИАТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

VARIATIVE NANOCOMPOSITE POROUS STRUCTURES BASED ON SILICON AND GRAPHENE-LIKE FILMS

Vitali Starkov
PhD in Engineering, Senior Researcher
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS
Chernogolovka, Russia
E-mail: starka@iptm.ru
Daria Sedlovets
Ph.D., Research Associate
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS
Chernogolovka, Russia
Ekaterina Gosteva
Lecturer
NUST «MISiS»
Moscow, Russia
E-mail: gos-3@mail.ru

Старков Виталий Васильевич
к.т.н., с.н.с.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
Россия, г. Черноголовка
E-mail: starka@iptm.ru
Седловец Дарья Михайловна
к.ф-м.н., научный сотрудник
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН
Россия, г. Черноголовка
Гостева Екатерина Алексеевна
Преподаватель
НИТУ «МИСиС»
Россия, г. Москва
E-mail: gos-3@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика формирования графеноподобных пленок на стенках нано- и микропор в градиентно-пористых кремниевых структурах с вариативной морфологией пор (ГПК-вар структур). Синтез графеноподобных пленок осуществлялся CVD методом путем разложения паров этанола. Для формирования пленок на стенках макропор по всей глубине предложен оригинальный РПД режим (режим Резкого Перепада Давления) CVD процесса, позволяющий формировать графеноподобные слои в пористых мембранах с толщиной около 200 мкм. В работе представлены экспериментальные результаты по применению предложенной методики для осаждения графеноподобных пленок в нано- и мезопористой структуре ГПК-вар слоев.

ABSTRACT

A technique for the formation of graphene-like films on the walls of nano- and micropores in gradient-porous silicon structures with variable pore morphology (GPSi-var structures) has been developed. Synthesis of graphene-like films was carried out by the CVD method by decomposition of ethanol vapor. To form films on the walls of macropores along the entire depth, an original SPC mode (Sharp Pressure Changes mode) of the process is proposed, which makes it possible to form graphene-like layers in porous membranes with a thickness of about 200 μm. The paper presents experimental results on the application of the proposed technique for the deposition of graphene films in the nano- and mesoporous structure of the GPSi-var layers.

Ключевые слова: графен; градиентно-пористый кремний; CVD в парах спирта.

Keywords: grapehene; gradient-porous silicon; CVD in vapor of alcohol.

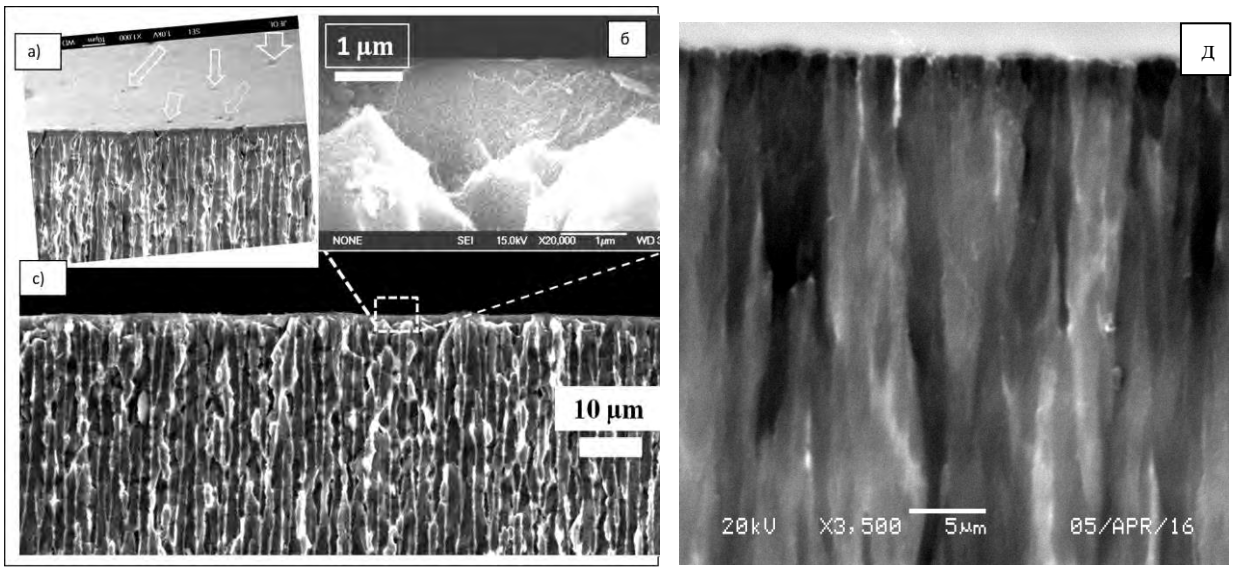


Рис.1. СЭМ изображение внешнего нанопористого слоя на торце произвольного скола ГПК-вар структуры. (а), (б), (с) – Кремний с удельным сопротивлением 40 Ω·cm. (д) – Кремний с удельным сопротивлением 10 Ω·cm.

Весьма привлекательной до настоящего времени является возможность создания в монолитном исполнении электродов микротопливных элементов на основе пористых кремниевых мембран, включающих в себя водородосепарирующие пленки, газоподводящие и газодиффузионные слои с сильно развитой удельной поверхностью, а также токоподводящие и водород сепарирующие пленки [1]. В этой связи наиболее перспективными являются пористые мембраны на основе ГПК-вар структур, которые формируются методом глубокого анодного травления кремния в растворах на основе плавиковой кислоты в спирте. На рис. 1 представлены изображения поверхностного слоя ГПК-вар структур, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). ГПК-вар структуры формировалась анодным травлением кремния сопротивлением 40 Ω·cm (рис. 1 а, б, с) и 10 Ω·cm (рис. 1д), ориентация поверхности (100) в растворе HF:ISO = 6:1 (с добавлением хлорид цетилтриметилмамония: CTAC ~10^{-3} M) при плотности анодного тока травления 10 mA/cm^2. Внешний нанопористый слой обоих образцов характеризуется относительно плоской, планарной поверхностью. Было установлено, что степень изменения шероховатости поверхности после анодного травления зависит от величины исходной шероховатости поверхности. Так, увеличение параметра Rz для поверхности с исходной величиной $R_{Z\ \mathrm{silicon}}$ = 1,85 nm произошло в 8 раз ($R_{Z\ \mathrm{pore}}/R_{Z\ \mathrm{silicon}}$ = 14,8 nm / 1,85 nm = 8). Для поверхности с $R_{Z\ \mathrm{silicon}}$ = 20,13 nm это увеличение составило 2,3 раза ($R_{Z\ \mathrm{pore}}/R_{Z\ \mathrm{silicon}}$ = 46,29 nm /20,13 nm = 2,3). Существенное различие наблюдается в структуре пористых слоѐв, сформированных под внешним нанопористым слоем. Для кремния с более высоким сопротивлением характерна «губчатая» структура пор с диаметром на уровне 1 – 2,5 мкм. Поверхностное сопротивление пористого слоя составляет 140 – 190 Ω/sq. В работе [2] авторами было показано, что синтез на внутреннюю поверхность ГПК-вар с такой морфологией пор графеноподобных слоев уменьшает поверхностное сопротивление до 0,12 – 0,16 Ω/sq, что позволяет значительно улучшить

характеристики электродов микротопливных элементов. В настоящей работе исследована возможность формирования графеноподобных слоѐв в ГПК-вар структуре с мезопористой структурой пор нижерасположенного под нанопористым слоем (рис. 1 д) по методике, изложенной в [2]. В работе обсуждаются особенности процесса синтеза графеноподобных слоѐв в ГПК-вар структуре. Оценка глубины проникновения и структуры графеноподобных слоѐв проводилась по спектрам комбинационного рассеяния (КР). КР спектры таких нанокристаллических материалов имеют характерные особенности: наиболее интенсивные полосы – *D* и *G* пики в области 1350 $см^{-1}$ и 1590 $см^{-1}$, соответственно [3]. G пик появляется в результате растяжения C-C связи. *D* пик отвечает за наличие дефектного углерода, что в нашем случае вызвано большим количеством краевых эффектов и разориентацией графеновых зерен в пленке [4].

На рис. 2 видно, что углерод покрывает поры на глубине вплоть до 40 мкм, у «дна» (область и соответствующий спектр 3, рис. 2 б) пористой структуры характерный спектр не наблюдается. Однако при увеличении времени синтеза (и, соответственно, количества РПД циклов) углерод осаждается в пористой пленке по всей ее глубине (до 60 мкм, рис. 2 с).

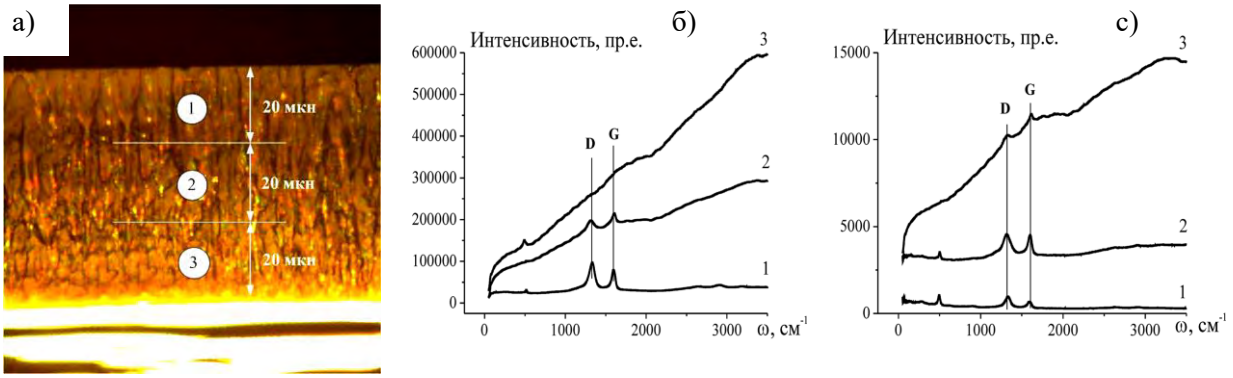


Рис.2. Оптическое изображение скола ГПК-вар структуры с мезопористым несущим слоем и КР спектры, соответствующие исследуемым областям на сколе образцов после осаждения графеноподобных пленок.

Список литературы:

1. Starkov V.V. Multifunctional integrated fuel cells electrode on macroporous silicon. Design & technology. In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Veziroglu T.N., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., etc., Eds., Berlin: Springer, 2006, pp. 765-771.

2. Starkov V.V., Sedlovets D.M., Knyazev M.A., et al. Composite electrodes for current sources based on graphene-like films in porous silicon. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, Vol. 53, no. 1, pp. 85–87.

3. Ferrari A., Meyer J., Scardaci V., et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers. Physical Review Letters, 2006, Vol. 97 pp. 187401.

4. Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V. Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown by pyrolysis of ethanol - water mixture vapor. Applied Surface Science, 2013, Vol. 275, pp. 278-281.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

STATEMENT OF THE PROBLEM OF TECHNOLOGY AND EQUIPMENT DEVELOPMENT FOR FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

Dmitry Tarov
PhD Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Vladimir Tarov
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

Таров Дмитрий Владимирович
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Таров Владимир Петрович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ методов получения стабильных дисперсий углеродных нанотрубок, которые применяются в производстве полимерных композитов и смазочных материалов. Выявлены признаки этих методов, обеспечивающих формирование на поверхности трубок титано-жирно-кислотного модифицирующего слоя из водного раствора реагентов. Предложена схема линии получения углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана, включающая пять стадий.

ABSTRACT

The analysis of methods to obtain stable dispersions of carbon nanotubes that are used in the polymer composites and lubricants production was conducted. The signs of these methods, ensuring the formation of a titanium-fatty acid modifying layer on the tubes surface from an aqueous solution of reagents, were defined. A scheme for the titanium stearate-functionalized carbon nanotubes production, including five blocks, was presented.

Ключевые слова: нанотрубки; функционализация; стеарат титана, функциональная схема.

Keywords: nanotubes; functionalization; titanium stearate; functional scheme.

Углеродные нанотрубки (УНТ) находят все более широкое применение в самых различных областях. Это обусловлено специфическими свойствами УНТ (способность к холодной эмиссии электронов, хорошая электропроводность, сорбционные свойства, химическая и термическая стабильность, высокая прочность). Постоянно возрастает количество изделий и материалов, полученных

с применением модификаторов на основе УНТ: смазочные вещества, бетоны специального назначения, присадки для моторных топлив, антистатические, фотоустойчивые и радиопоглощающие покрытия, компоненты электронной аппаратуры, сенсоры и многое другое [1, 2, 4, 6].

Функционализированные (полифункциональные) углеродные нанотрубки (ФУНТ) представляют собой полупродукты с модифицированными поверхностными свойствами за счет их предварительной обработки с целью повышения совместимости с различными полимерными матрицами. Соответственно решение задач разработки промышленных производств ФУНТ является весьма актуальным.

При поиске путей решения указанной задачи представляется целесообразным использовать методологию системного подхода к исследованию сложных систем. Она существенно облегчает решение таких задач и на ее основе можно осуществлять следующие этапы исследования проблемы [3, 7]:

1. Определение внутренней структуры исследуемой технологии получения ФУНТ, состава ее элементов и видов взаимосвязей между ними.

2. Формулирование состава задач с целью распределения по уровням иерархии всего многообразия конкретных задач оптимизации.

3. Формулирование иерархии технико-экономической информации с целью определения состава тех показателей, которые необходимы для оптимизации системы.

4. Использование комплекса математических моделей физико-химических взаимодействий, который служит инструментом для решения задач оптимизации состава оборудования для стадий получения ФУНТ.

Так, для получения олеофильных многослойных полифункциональных УНТ, модифицированных стеаратом титана, используются следующие исходные материалы [5].

1. Триэтаноламин сорт «Высший» ТУ 2423-061-05807977-2002. Массовое содержание триэтаноламина 99%.

2. Триэтаноламинтитанат (ТЭАТ-1) ТУ 6-09-11-2119-93. Внешний вид – вязкая прозрачная жидкость.

3. Стеариновая кислота «Техническая» (стеарин) марка Т-1 ГОСТ 6484-96. Массовое содержание неомыляемых веществ, не более 0,5 %.

4. Диоксид углерода жидкий, «Высший сорт» (в баллонах) ГОСТ 8050-85. Объемная доля двуокиси углерода – не менее 99,8 %.

5. Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.

Суммарный процесс, который приводит к образованию на УНТ гидрофобного поверхностного слоя, предположительно можно записать следующим уравнением реакции:

$$\mathbf{Ti\{N(CH_2CH_2O\text{-})_2(CH_2CH_2OH)\}_2}\ \text{(водный раствор)} + \mathbf{2(HOCH_2CH_2)_3NH^+(C_{17}H_{35}COO) + 4CO_2 \rightarrow Ti(O\text{-})_2(C_{17}H_{35}COO^-)_2 + 4(HOCH_2CH_2)_3NH^+(HCO_3)},$$

где черточки при атоме кислорода в формуле $Ti(O\text{-})_2(C_{17}H_{35}COO^-)_2$ обозначают связи, которыми атом титана присоединен к поверхности УНТ.

При постановке задач оптимизации необходимо выбрать критерий качества, параметры оптимизации, ограничения на эти параметры, методику расчета критериев качества и функций ограничений. Были выделены **пять стадий,** соответствующих основным стадиям производства:

- стадия 1 – получение раствора водорастворимого бис-триэтаноламин-титаната;

- стадия 2 – получение раствора триэтаноламиновой соли стеариновой кислоты;

- стадия 3 – функционализация УНТ в водном растворе, содержащем триэтаноламиновую соль жирной кислоты и бис-триэтаноламин-титанат насыщением реакционной смеси углекислым газом;

- стадия 4 – выделение ФУНТ фильтрованием с промывкой водой и сушкой насыщенной наноструктурированной смеси;

- стадия 5 – утилизация фильтрата, содержащего карбонат триэтаноламина.

В качестве глобального и локальных критериев оптимальности предлагается экономический критерий – себестоимость продукции. Так как данный критерий является единственно применимым при разработке промышленного производства в реалиях общества потребления. Таким образом, глобальный критерий оптимальности собирается как совокупность локальных с учетом норм расхода и соотношения материальных потоков.

Список литературы:

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2001. - Т. 70. № 10. - С. 934-973.

2. Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотркбок: синтез, свойства и применение фторированных производных // Успехи химии. - 2011. - Т. 80. - № 8. - С.739-760.

3. Рухов А.В. Методика проектирования аппаратурного оформления производств углеродных нанотрубок и нановолокон // Фундаментальные исследования. - 2013. - № 8. - С. 1351-1355

4. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.

5. Шубин И.Н., Ткачев А.Г., Таров Д.В. и др. Технологические основы функционализации многостенных углеродных нанотрубок стеаратом титана для последующего производства композитов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. - 2016. - Т. 3. - № 22. - С. 501-509.

6. Eder D., Windle A.H. Morphology control of CNT-TiO_2 hybrid materials and rutile nanotubes. Journal of Materials Chemistry, 2008, Vol. 18, pp. 2036–2043

7. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1982. 288 с.

ГРАФЕН КОМПАНИИ ООО «АККО ЛАБ» И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

GRAPHENE OF THE AKKO LAB COMPANY AND ITS APPLICATION

Sergey Tkachev
PhD in Chemistry, Senior Researcher
AKKO LAB Ltd.
Moscow, Russia
E-mail: tkachev_svmsu@mail.ru
Denis Kornilov
PhD in Engineering, Laboratory Head
AKKO LAB Ltd.
Moscow, Russia
E-mail: kornilovdenis@rambler.ru
Sergey Gubin
DScChem, Professor
AKKO LAB Ltd.
Moscow, Russia
E-mail: gubin@igic.ras.ru

Ткачев Сергей Викторович
к.х.н., с.н.с.
ООО «АкКо Лаб»
Россия, г. Москва
E-mail: tkachev_svmsu@mail.ru
Корнилов Денис Юрьевич
к.т.н., Зав. лабораторией
ООО «АкКо Лаб»
Россия, г. Москва
E-mail: kornilovdenis@rambler.ru
Губин Сергей Павлович
д.х.н, профессор
ООО «АкКо Лаб»
Россия, г. Москва
E-mail: gubin@igic.ras.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены графеновые продукты, производимые компанией ООО «АкКо Лаб». Даны их основные характеристики. Приводятся результаты по использованию графеновых материалов, полученных авторами, в различных приложениях и областях индустрии. Обсуждается перспективность и целесообразности их применения.

ABSTRACT

The work presents graphene products produced by AKKO LAB Ltd. company. The main characteristics of graphene products are given. The results of using of graphene materials obtained by the authors in various applications and areas of the industry are presented. The prospects and feasibility of the graphene materials application are discussed.

Ключевые слова: графен; оксид графена; применение.
Keywords: grapehene; graphene oxide; application.

Создание и поиск новых функциональных материалов и композитов на основе графена и родственных ему наноформ углерода является актуальной современной задачей для развития промышленности. Графен – это единственное оптически прозрачное вещество в мире с рекордными значениями теплопроводности, электропроводности и механической прочности [1]. Усилия ученых направлены на изготовление необходимых материалов и создание устройств на основе графена с уникальными характеристиками.

Авторами разработана методика получения графена в автоклаве, позволяющая восстанавливать порошок оксида графена до графена сверхкритическими спиртами [2]. Отработаны методики получения дисперсий оксида графена и графена в различных растворителях при действии мощного

ультразвука. Разработана методика получения геля оксида графена, а именно, его высококонцентрированной дисперсии в воде с содержанием основного вещества до 7 мг/мл.

Для оценки применимости оксида графена и графена в различных приложениях были синтезированы порошки обсуждаемых нанообъектов и приготовлены их дисперсии. Согласно данным РФА, на дифрактограмме для графена идентифицирован уширенный рефлекс 2θ = 26,5о, принадлежащий фазе графита, и для оксида графена найден рефлекс 2θ = 11,5о, соответствующий фазе оксида графита. Методом СЭМ выявлено, что латеральные размеры чешуек оксида графена и графена варьируются от 30 нм до 2 мкм. Согласно данным АСМ, толщины углеродных чешуек в дисперсиях оксида графена составляют до 2 нм, в дисперсиях графена – до 5 нм.

Ниже приведены основные результаты по использованию полученных авторами графеновых материалов в различных приложениях и дана оценка перспективности и целесообразности их применения.

Авторами было найдено, что при нанесении геля оксида графена на тефлоновые поверхности с помощью ракеля и последующего высушивания формируются пленки из оксида графена заданной толщины, как правило, от 2 до 5 мкм. Показано, что такие пленки из оксида графена можно снять с поверхности и скрутить в прочные и гибкие нити. Прогнозируемый модуль Юнга такие нитей составляет более 70 ГПа. Следует отметить, что полученные результаты открывают возможности создания новых функциональных и конструкционных материалов на основе графена для различных приложений.

Для оценки применимости графеновых материалов в устройствах хранения энергии сотрудниками компании ООО «АкКо Лаб» был разработан и анонсирован тонкопленочный конденсатор на основе оксида графена [3]. В частности, для создания такого конденсатора был использован гель оксида графена, из которого были сделаны пленки оксида графена, необходимые для формирования самостоятельных электродных материалов. Важно отметить, что электроды на основе оксида графена не требуют связующих добавок, что существенно упрощает ряд технологических операций при сборке конденсаторов. Авторами была продемонстрирована отличительная особенность разработанного симметричного суперконденсатора – формирование электродов непосредственно в ячейке конденсатора в результате электрохимического восстановления оксида графена. По результатам исследований рабочие характеристики графенового конденсатора составили: емкость 1 мФ/см^2, толщина электрод-мембранного слоя менее 3 мкм. Таким образом, был продемонстрирован значительный потенциал графена в создании устройств хранения энергии. Качество и однородность графеновой пленки определяет возможность создания полностью беспробойных конденсаторов [4].

В АО «ВНИИАЛМАЗ» созданы алмазные круги на органической связке, в состав которых введено от 0,25 до 2 об. % графеновых материалов. Было

показано, что добавка графенового материала (1 об. %) увеличивает износостойкость алмазного круга в 4 раза, при этом значительно снижая удельный расход алмазов [5]. Было отмечено, что при работе с алмазным инструментом с добавкой графенового материала отсутствует дробление, вибросколы на краях, дребезжание при использовании.

Также было исследовано влияние добавки оксида графена на изменение механических свойств образцов из спеченных алюминиевых порошков. Было найдено, что введение оксида графена в количестве до 2 об. % в матрицу порошка алюминия позволяет увеличить усилие разрушения примерно в 13 раз и повысить степень деформации образца без его разрушения в 6 раз. Было выявлено, что введение оксида графена позволяет значительно повысить прочность и твердость спеченных алюминиевых порошков.

Использование графена и графеноподобных материалов прогнозируется перспективным и в печатной электронике. Ожидается, что использование графеновых материалов в гибкой электронике позволит создавать печатные токопроводящие структуры и пассивные элементы. Так, с помощью рейсфедера была нарисована линия длиной 10 см и шириной 0,4 см из гелеобразной дисперсии оксида графена на полиимидной пленке и высушена при 70 ^{o}C в течение 1 часа. Установлено, что удельное сопротивление такой структуры составляло 10 МОм, однако, при дальнейшем отжиге при 150 ^{o}C в течение 2 часов удельное сопротивление уменьшалось до 1 кОм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует о перспективе использование оксида графена, графена и материалов на их основе в различных областях индустрии, в том числе в устройствах хранения энергии, в создании новых конструкционных и функциональных материалов, гибкой и печатной электронике.

Список литературы:

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. Изд. 4-е, доп. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.

2. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др. Графен, полученный восстановлением оксида графена // Неорганические материалы. - 2012. - Т. 48. - № 8. - С. 909-915.

3. http://www.printedelectronicsworld.com/articles/10293/graphene-oxide-for-thin-film-capacitor

4. Губин С.П., Рычагов А.Ю., Чупров П.Н. и др. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. - 2015. - Т. 15. - №2. - С. 57-63.

5. Пат. №2558734 РФ. Масса для изготовления алмазного инструмента / Дудаков В.Б., Губин С.П., Корнилов Д.Ю. и др.

НАНОМОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БАЛЛАСТНЫХ ПОКРЫТИЙ ТРУБОПРОВОДОВ

NANOMODIFIERS BASED ON CARBON NANOMATERIALS FOR COATINGS, BALLAST PIPING

Yuri Tolschkow
PhD Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: Tolschkow@mail.ru
Zoya Mikhaleva
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: zoyamih3@gmail.com

Толчков Юрий Николаевич
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: Tolschkow@mail.ru
Михалева Зоя Алексеевна
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: zoyamih3@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Нефтегазовая промышленность России требует инновационных технологий, которые помогут снизить материальные и энергетические затраты, вызванные подготовкой к безопасной транспортировки нефти и газа.

ABSTRACT

The oil and gas industry requires innovative technologies that will help reduce material and energy costs caused by the preparation for safe transportation of oil and gas.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; покрытия трубопроводов.
Keywords: carbon nanomaterials; pipeline coatings.

В заболоченных и обводненных районах, на участках подводного, в том числе морского расположения необходимо обеспечивать пространственное положение трубопроводов. Одним из рациональных вариантов решения этой задачи является применение обетонированных труб [1].

Одними из востребованных и получающих широкое применение конструкций труб с бетонными покрытиями заводского изготовления являются конструкции «труба в трубе» с утяжеляющим покрытием и металлополимерной оболочкой.

Заводское обетонирование труб методом набрызга является наиболее распространенным в зарубежной практике строительства. Широкое применение этого способа объясняется высокой производительностью, возможностью получения бетонного покрытия любой заданной толщины и высокой прочности.

Разработаны новые оптимальные составы наномодификатора для балластировочных покрытий нефте-и газовых трубопроводов. Углеродные нанотрубки прошли апробацию в качестве наномодификатора бетона для регулирования свойств материалов на наноуровне, использовался углеродный

наномодификатор под торговой маркой «Таунит», полученный в ООО «НаноТехЦентр» Тамбовского государственного технического университета.

Новые функциональные модификаторы на основе углеродных многослойных нанотрубок применимы для улучшения эксплуатационных и физико-механических свойств.

Наномодификаторы способствуют целенаправленному регулированию процессов структурообразования матрицы бетонного состава.Использование наномодификатора на основе углеродного наноматериала упрочняет микро-макро- и наноуровень бетонной матрицы, приводит к улучшению физико-механических характеристик, таких как прочность, морозостойкость, водопроницаемость. Армирование бетонной матрицы углеродными нанотрубками способствует высокой степени сопротивления трещинообразованию, то есть приводит к блокированию образования и развития трещин, следовательно, к приросту прочности на сжатие и растяжение при изгибе.

Были осуществлены совместные исследования по определению эффективности использования наномодификаторов бетонных смесей на основе УНТ «Таунит» в условиях промышленного производства. Результаты испытаний были использованы при формировании содержания сертификатов соответствия: № 0000193, 0000194 (АНО «Наносертифика») и подтвердили данные преимущественные характеристики наномодифицированной бетонной смеси различных типов («Утяжеляющая», «Защитная»).

Характеристики смеси бетонной наномодифицированной для защитного универсального бетонного покрытия «ЗУБ», полученные за счет применения нанотехнологий: предел прочности на сжатие составляет 59,9 МПа (28 суток), требования нормативной документации не менее 56МПа, водонепронецаемость составляет 1,4 МПа(W14), по требованиям нормативной документации должна быть не ниже W12 (ООО «Испытательная лаборатория «СтройЭксперт»).

Характеристики наноразмерных структур, входящих в состав смеси наномодифицированной бетонной для защитного универсального бетонного покрытия «ЗУБ»: наномодификатором является углеродный наноструктурный материал «Таунит» (наружный диаметр углеродных нанотрубок 20 – 50нм).По сертификату соответствия – наносодержащая продукция – категории «Б», сертификат выдан обществу с ограниченной ответсвенностью ООО «БТ СВАП».

Наномодификаторы в виде водного концентрата многослойных УНТ не подвержены пост агломерации в течении минимум 6 месяцев и требуют только механического перемешивания (взбалтывания перед использованием).

Существует реальная возможность дальнейшего повышения эффективности наномодификатора, а значит и готового изделия за счет использования гидрофильных форм УНТ, полученных на единственной в РФ установке производительностью 500 кг/год.

Имеются дополнительные, не отраженные в «Сертификатах» эффекты от использования многослойных нанотрубок, подтвержденные результатами научных исследований:

-набор прочности в ранние сроки до 50%,

-повышение характеристик трещиностойкости и морозостойкости (исследования морозостойкости образцов мелкозернистого бетона показали, что бетон выдержал без снижения прочности, потери массы и видимых признаков разрушений 150 циклов попеременного замораживания и оттаивания),

-оптимизация условий транспортировки наномодификатора (до -35°С),

-низкие концентрации внесения $(5–7)*10^{-4}$ % от массы цемента (что подтверждается результатами сторонних организаций:Министерство транспорта Российской Федерации,Федеральное дорожное агентство ФГУП РОСДОРНИИ, Сибирский научно-исследовательский институт строительных материалов и новых технологий, испытательный центр материалов изделий и веществ «СИБНИИСТРОЙ», ООО Научно-производственное предприятие «Ястик», ООО «Этиз-Актив» и др.).

В силу того, что в настоящее время наномодификаторы недостаточно исследованы, к ним сложилось скептическое отношение. В связи с этим необходимо продолжать изучение в направлении упрочнения структуры цементного камня на наноуровне с помощью наноуглеродных добавок.

Список литературы:

1. Ашарин С.Н., Сирота Д.С. Улихин А.Н. и др. Контроль коррозионного состояния и состояния защитных покрытий трубопроводов с многослойными и утяжеляющими покрытиями // Трубопроводный транспорт (теория и практика). – 2016. – Т. 54. - № 2. - С. 5–10.

ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОНСОЛИДАЦИИ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА ($SiC-Al_2O_3$ –(ZrO_2-10 %Fe_2O_3))

HOT PRESSING BY ELECTRO CONSOLIDATION OF COMPOSITES ($SiC-Al_2O_3$ –(ZrO_2-10 %Fe_2O_3))

Karen Torosyan
PhD student
Penza State University
Penza, Russia
E-mail: *lsic@list.ru*
Pak Chir Gen
PhD in Engineering, Associate Professor
Penza State University
Penza, Russia
E-mail: *v.g.pak@yandex.ru*
Edwin Gevorkyan
DScTech, Professor
Ukraine State University of Railway Transport
Kharkov, Ukraine
E-mail: *cermet-u@mail.com*
Dmitry Moskovskikh
PhD in Engineering, Senior Researcher
National University of Science and Technology «MISiS»
Moscow, Russia
E-mail: *mos@misis.ru*
Valery Andreev
DscTech, Professor
Penza State University
Penza, Russia
E-mail: *ilem58@mail.ru*
Sarkis Torosyan
PhD in Chemistry, CEO
"KZPF" LLC
Kuznetsk, Russia

Торосян Карен Саркисович
аспирант
Пензенский государственный университет
Россия, г. Пенза
E-mail: lsic@list.ru
Пак Чир Ген
к.т.н, доцент
Пензенский государственный университет
Россия, г. Пенза
E-mail: v.g.pak@yandex.ru
Геворкян Эдвин Спартакович
д.т.н., профессор
Украинский государственный университет железнодорожного транспорта
Украина, г. Харьков
E-mail: cermet-u@mail.com
Московских Дмитрий Олегович
к.т.н., с.н.с.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Россия, г. Москва
mos@misis.ru
Андреев Валерий Георгиевич
д.т.н., профессор
Пензенский государственный университет
Россия, г. Пенза
E-mail: *ilem58@mail.ru*
Торосян Саркис Степанович
к.х.н., Генеральный директор
ООО «КЗПФ»
Россия, г. Кузнецк

АННОТАЦИЯ

В данной работе приводятся результаты, которые подтверждают возможность получения высокоплотной керамики из субмикронных порошков SiC, полученных методом СВС, нанопорошков оксида алюминия и смеси диоксида циркония с оксидом железа с образованием жидкой фазы, за счет эвтектического расплавления.

ABSTRACT

In this paper, the results of which confirm the possibility of obtaining high-density ceramics from submicron powders SiC obtained by SHS of nano alumina and mixture of zirconia with iron oxide to form a liquid phase, due to eutectic melting.

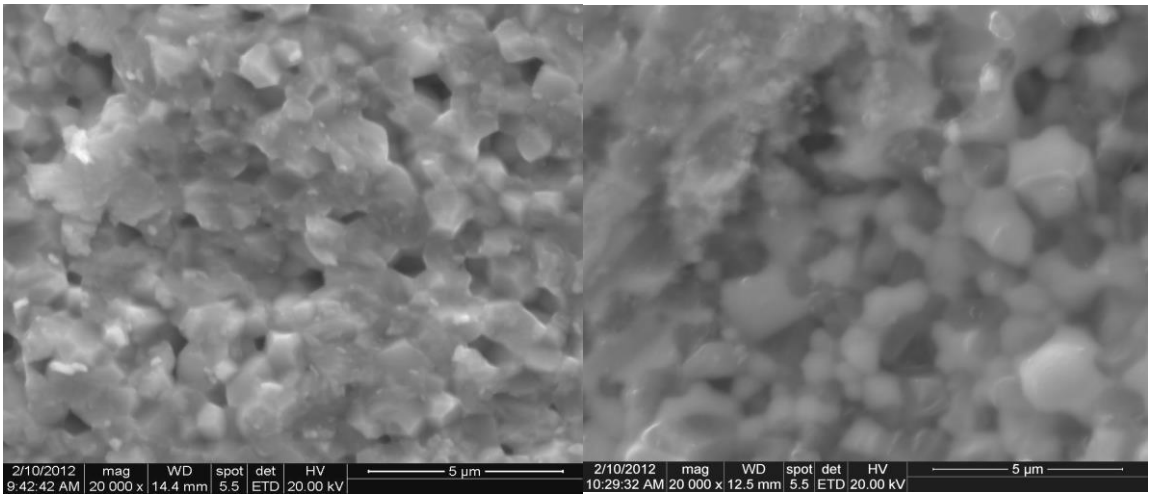
Ключевые слова: нанопорошки; карбид кремния; оксид алюминия.
Keywords: nanopowders; silicon carbide; alumina.

Керамика на основе карбида кремния представляет большой интерес в связи с уникальными абразивными свойствами этого соединения. Особый интерес представляют и материалы на основе нанопорошков оксида алюминия и диоксида циркония. Важнейшей стадией технологии изготовления изделий из нанопорошков является формование качественных прессовок из порошков для последующего их горячего изостатического прессования или квазиизостатического прессования. Нанопорошки керамических составов обладают метастабильностью структурно-фазового состояния, развитой удельной поверхностью и, вследствие этого, высокой поверхностной активностью. Как правило, они характеризуются плохой формуемостью и прессуемостью из-за специфики своих физико-химических свойств, в частности, высокого межчастичного и пристеночного трения (обусловленного высокой удельной поверхностью), агломерирования и значительного количества сорбированных примесей.

Согласно литературным данным [1] для преодоления большого межчастичного трения и разрушения агломератов при холодном прессовании керамических нанопорошков требуется давления от 1 до 9 ГПа. При таких давлениях возможно изготовление кристаллических образцов с высокой плотностью и с наноразмерными зернами. Однако реализация таких давлений с технологической точки зрения вызывает определенные трудности.

Авторами проведены эксперименты по отработке технологии формования изделий из нанопорошка составов ZrO_2, ZrO_2 – 20 % Al_2O_3 и SiC – 5 мас. % (Al_2O_3-ZrO_2 – 10 мас. % Fe_2O_3), с использованием нанопорошков оксида алюминия, диоксида циркония и оксида железа. Для изготовления плотных спеченных таблеток применяли горячее прессование (электроконсолидация) нанопорошков состава SiC – 5 мас. % (Al_2O_3-ZrO_2 – 10 мас. % Fe_2O_3), при высоких температурах, в частности 1750 ˚С, давлении 40 МПа и времени выдержки от 2 минут и более. Полученная структура керамики с большим процентным содержанием нанозерен является оптимальной и обеспечивает высокие значения прочностных характеристик.

Повышение плотности и равномерное распределение пористости достигается при приложенном давлении и такой температуре спекания, когда процесс интенсивной рекристаллизации еще не начался. Обычное спекание при температуре 1500 °С и времени выдержки 1 час образцов ZrO_2 и ZrO_2 – 20 % Al_2O_3 с исходным размером частиц 120 нм и 40 нм, соответственно, позволило получить материал с относительной плотностью 81 % (ZrO_2) и 86 % (ZrO_2 – 20 % Al_2O_3). Но при этом наблюдался значительный рост зерен до 580 нм, а отдельные зерна объединились в агломераты размером до 950 нм (рис.1). Кроме того, спекание сопровождалось значительной усадкой образца, что характеризуется уменьшением объема на 40 % от объѐма предварительно спрессованного компакта.



а) б)

Рис.1. Микроструктура образцов ZrO_2 (а), ZrO_2 – 20 % Al_2O_3 (б).

Приложение давления (P = 40 МПа) на начальной стадии спекания обеспечивает высокую стартовую плотность образца, что позволяет снизить T выдержки до 1200 °С, которая является достаточной для получения зерен размером ниже 250 нм. Соответственно керамика, полученная при недостаточном начальном давлении, характеризуется большими размерами зерен. Согласно АСМ-данным, для всех режимов электроконсолидации скол в компактах проходит по границам зерен (агломератов) с наличием характерных межзеренных и межсубзеренных фасеток с ручьистым узором, что свидетельствует о нестабильности границ [2].

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- поведение поликристаллического тела при спекании определяется не столько свойствами отдельных частиц, сколько свойствами агрегатов; прочность связей между частицами порошка оказывает значительное влияние на процесс спекания и на конечные свойства керамики;

- в зависимости от величины начального давления и, соответственно, стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева, получаются разные значения относительной плотности образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

Список литературы:

1. Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. Технология производства порошковых ферритовых материалов / Под ред. акад. РАН В.Н.Анциферова. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 408 с.

2. Карбань О.В., Канунникова О.М., Саламатов Е.И. и др. Применение современных методов исследования для изучения оксидных наномеров // Химическая физика и мезоскопия – 2009. - Т. 11. - № 4. – С. 499-511.

ПРИМЕНЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ МНОГОЦЕЛЕВЫХ МОДУЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ДИЗИНТЕГРАТОРОВ/АКТИВАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНО-ПРОДУКТОВ

APPLICATION OF UNIVERSAL MULTIPURPOSE MODULES OFINDUSTRIAL DIZINTEGRATORS/ACTIVATORS FOR OBTAIN OF NANO-PRODUCTS

Anatoly Kulakov
DScPhysMath, Professor,
Corresponding Member of RAS
Expert-Analytical Centre
of Ministry of Education and Science of RF
Moscow, Russia
E-mail: kulan07@yandex.ru

Valentine Rantsev-Kartinov
PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher
Kurchatov Institute
Moscow, Russia

Vyacheslav Tyutyunnik
DrScTech, Professor, Director-General
International Information Nobel Centre (IINC)
Tambov, Russia
E-Mail: vmtyutyunnik@gmail.com

Кулаков Анатолий Васильевич
д.ф.-м.н., профессор, чл.-корр. РАН,
заместитель директора
Экспертно-аналитический центр
Министерства образования и науки РФ
Россия, г. Москва
E-mail: kulan07@yandex.ru

Ранцев – Картинов Валентин Андреевич
к.ф.-м.н., с.н.с.
Курчатовский институт
Россия, г. Москва

Тютюнник Вячеслав Михайлович
д.т.н., профессор, Генеральный директор
Международный Информационный
Нобелевский Центр (МИНЦ)
Россия, г. Тамбов
E-Mail: vmtyutyunnik@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Сконструированы Универсальные Многоцелевые Модули (УММ), которые использованы для дезинтеграции/активации крахмала из клубней картофеля и зѐрен злаковых культур в сухой тонкодисперсный нанопродукт. УММ имеют эффективность на единицу конечной продукции почти в 200 раз выше, чем известные аппараты, в 6 раз меньшее энергопотребление, почти на порядок меньшую материалоѐмкость и являются малошумящими. Приведены результаты эксперимента по получению крахмала из сырого протѐртого картофеля в зависимости от времени их измельчения в УММ.

ABSTRACT

It was designed Universal Multi-purpose Modules (UMM) which was used for disintegration/activation of starch from potato tubers and grains of cereal crops in the dry fine nano-product. UMM have the efficiency per unit of final product almost 200 times higher than the known apparatus, in 6 times lower power consumption, almost an order of magnitude lower material requirement and are the quietest. It was shown the results of the experiment for obtaining starch from raw potato jelly depending on their time grinding in UMM.

Ключевые слова: универсальные многоцелевые модули; дезинтеграция/активация сельскохозяйственных культур; тонкодисперсный нано-продукт.

Keywords: Universal Multi-purpose Modules; disintegration/activation of agricultural crops; fine nano-product.

Зелѐные растения под действием ультрафиолета из углекислоты и воды синтезируют глюкозу, которая является универсальным источником энергии для всего живого мира:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

В свою очередь, образующаяся в зелѐных растениях при фотосинтезе глюкоза, теряя воду, полимеризацией превращается в крахмал, который накапливается в виде зѐрен в качестве запасного вещества растений:

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$$

Процесс накопления крахмала в растениях можно записать в виде:

$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2$$

Содержание крахмала в растительном сырье может изменяться в пределах от 22% (в клубнях картофеля) до 60 – 80% (в зѐрнах злаковых культур).

Современные технологии извлечения крахмала из растительного сырья позволяют добиться высоких технико-экономических показателей. Однако непосредственное употребление крахмала, как для пищевых, так и для технических нужд ограничено. Более высокий спрос существует на продукты переработки крахмала, к которым следует отнести, в первую очередь, крахмальную патоку.

Крахмальная патока представляет собой насыщенный раствор смеси глюкозы, мальтозы и олигосахаридов сложного состава. Технология получения крахмальной патоки заключается в кислотном, ферментативном или смешанном гидролизе крахмала до достижения заданного значения глюкозного эквивалента смеси. В значительной степени потребительские и технологические характеристики патоки определяются еѐ химическим составом и, прежде всего, распределением сухих веществ патоки по размерам. Если максимум распределения смещается в сторону низкомолекулярных соединений, то говорят о высокоосахаренной патоке, патоку с максимумом распределения, находящимся в области олигосохаридов, относят к низкоосахаренной патоке.

Процесс кислотного гидролиза требует достаточно сложной технологической схемы. Технологические процессы сопровождаются образованием примесей, в том числе красящих веществ, для последующего удаления которых необходимо задействовать значительные производственные ресурсы.

Ферментативный гидролиз позволяет получить патоку с более монодисперсным составом по молекулярным массам. Однако сам процесс гидролиза требует значительных затрат времени и энергоресурсов. При этом сохраняется необходимость последующей термообработки гидролизата, который неизбежно приводит к образованию красящих веществ. Чистота такой патоки снижается за счѐт остающихся в еѐ составе дезактивированных ферментов, которые в процессе дальнейшего использования патоки, например в кондитерском производстве, может привести к образованию меланоидинов.

Окончательное сгущение патоки в вакуум-аппаратах позволяет добиться максимального содержания сухих веществ не более 78,5%. Таки образом, при транспортировке патоки одновременно с ценными сухими веществами мы вынуждены перевозить 21,5% воды, что снижает технико-экономические показатели работы всей производственной цепочки предприятий, изготавливающих и использующих в качестве сырья карамельную патоку.

Фактической задачей технологов, ещѐ со времен Кирхгофа, является дезинтеграция молекулы крахмала до размеров, способных вступать в биохимические реакции с рецепторами ротовой полости, формируя при этом сладкий стимул. Заданную дисперсию получают путѐм химического (биохимического) дробления молекулы крахмала в жидкой среде, поскольку вода является необходимым участником реакции в обоих случаях. При этом

необходимую энергию активации реакции гидролиза получают за счѐт внешних источников энергоресурсов, в виде подогрева гидролизатов.

Однако необходимую для реакции дробления молекулы крахмала энергию можно передать крахмальному зерну путѐм непосредственного механического воздействия. Для этого необходимо использовать механические дезинтеграторы (дробилки), которые могут обеспечить достаточную вероятность столкновений отдельных зѐрен крахмала и их фрагментов с частотой и энергией достаточной для механического разрушения молекулы крахмала. Используемые для этих целей дисковые дезинтеграторы не могли обеспечить требуемый уровень подвода энергии к частицам крахмала.

Для решения данной технической задачи авторы предложили использовать разработанные ими устройства, которые получили общее название Универсальные Многоцелевые Модули (УММ) [1]. УММ, являясь по своей сути энергосберегающими, могут обладать ещѐ и очень высокой эффективностью в описанных выше технологических процессах. Универсальность и высокая эффективность УММ в данном случае обусловлена: а) множеством и активностью протекающих в их рабочих зонах процессов – дробление посредством «стеснѐнного удара», ультразвук (при обработке в жидкой среде); б) высокой плотностью энергии магнитной индукции в их рабочей зоне (при $B \sim 10^4 Гс$,$W \sim 4\ 10^5 Дж/м^3$), в сотни раз превышающей плотность энергии в рабочих зонах других подобных устройств (шаровых, молотковых роторных и планетарных мельницах); в) почти стопроцентным КПД; г) низкой материалоѐмкостью.

По сравнению с современными импортными агрегатами, которые применяются для мелкодисперсного помола в пищевой промышленности, УММ имеют эффективность на единицу конечной продукции почти в 200 раз выше, в 6 раз меньшее энергопотребление, почти на порядок меньшую материалоемкость и являются малошумящими.

Основным техническим результатом, на которое было направлено внимание авторов, является управляемое повышение плотности магнитной энергии в рабочих зонах одного из образцов УММ [1]. Такое повышение плотности энергии обусловлено следующими факторами:

а) оптимизацией конструкции магнитного индуктора, собранного из шести отдельных П-образных сердечников с электромагнитными катушками, сделанными из медных трубок, охлаждаемых проходящим потоком трансформаторного масла;

б) более высоким значением магнитной индукции в рабочей зоне устройства (вплоть до трѐх кратного);

в) применением для элементов рабочего тела материалов с большой коэрцитивной силой.

Эффективность предлагаемого устройства обусловлена также физико-химической активацией получаемых при этом частиц. Технические характеристики УММ приведены в табл.1.

Принципиальная схема установки приведена на рис.1.

Для увеличения производительности модули устанавливают параллельно. Для получения более высоких параметров размола при неизменной производительности модули соединяют последовательно. Авторами показано, что прибыльность при помоле в УММ растѐт с увеличением начальной дисперсности исходного материала.

Таблица 1. Технические характеристики УММ в расчѐте на один модуль.

Производительность (на проток или на просыпание), $м^3$/ч	15
Диаметр трубы, м	0,1
Требование к источнику питания	220/380 В; 50–60 Гц
Габаритные размеры (высота, ширина, длинна), м	1 × 1 ×1
Мощность, КВА	1,5–3,0 – активная 30–40 – реактивная
Масса, кг	500 –750

Предложенную технологию можно применять для непосредственного получения сухой смеси продуктов дезинтеграции зѐрен крахмала. Такой продукт можно назвать «сухой патокой», а степень диспергирования регулировать путѐм изменения интенсивности и длительности ударного воздействия. При этом крахмал после его дезинтеграции до заданного уровня может служить также эффективным субстратом для дальнейшего ферментативного гидролиза.

Высокая степень помола в данных аппаратах является ключевой характеристикой, поскольку процесс гидролиза крахмала под действием, скажем, ферментов является сугубо поверхностным, а потому с увеличением тонины помола исходного продукта быстро растѐт его эффективность, которая пропорциональна удельной площади частиц исходного продукта на единицу его массы. В этом проявляются свойства УММ как активаторов химических процессов. Рост эффективности можно объяснить переходом к нанотехнологии, что повышает гомогенизацию суспензии частиц крахмала за счѐт их одноименной заряженности, что позволяет вести процесс равномерно по всему объѐму протекания гидролиза.

На рассчитанном и созданном нами образце УММ при участии сотрудников Всероссийского научно-исследовательского института крахмальных продуктов проведѐн эксперимент по получению крахмала из сырого протѐртого картофеля (кашка картофельная) в зависимости от времени их измельчения в УММ. Результаты эксперимента приведены в табл.2.

Известно, что в кукурузе крахмала всего 65%, а в картофеле – 22%. Получение 56,3% крахмала после шестиминутной дезинтеграции картофельной кашки(превышение в 2,5 раза от хрестоматийно известного) иллюстрирует уникальные возможности УММ. Количество крахмала определяется, как правило, методом Эверса – по поляризации крахмала. Очевидно, в нашем случае измельчилось не только зерно, но и сам крахмал, и гидролиз прошѐл более полно. Возможны и другие причины, но вновь связанные с увеличением поверхности молекул крахмала и интенсификацией реакций. Наша гипотеза о возможности получения «сухой патоки» нашла косвенное подтверждение.

Предварительные расчѐты показывают, что экономическая эффективность использования при помоле УММ растѐт тогда, когда прибыльность применения других типов мельниц падает. В обсуждаемой технологии окупаемость затрат равна приблизительно 100 часам работы агрегата. В зависимости от решаемой технической задачи рентабельность использования новой технологии помола может изменяться в диапазоне от 100 до 500% и выше.

Предложенный универсальный многоцелевой модуль является многофункциональным эффективным устройством, способным решать широкий спектр технологических задач. К таким задачам (только в сфере производства продуктов питания) можно отнести: получение пересыщенных растворов, смешивание различных сортов муки, диспергирование коры деревьев и древесины,

биологическую активацию воды, снижающую в ней содержание солей тяжѐлых металлов и растворимых газов, использование УММ в качестве маслобойки и для получения маргаринов и майонезов.

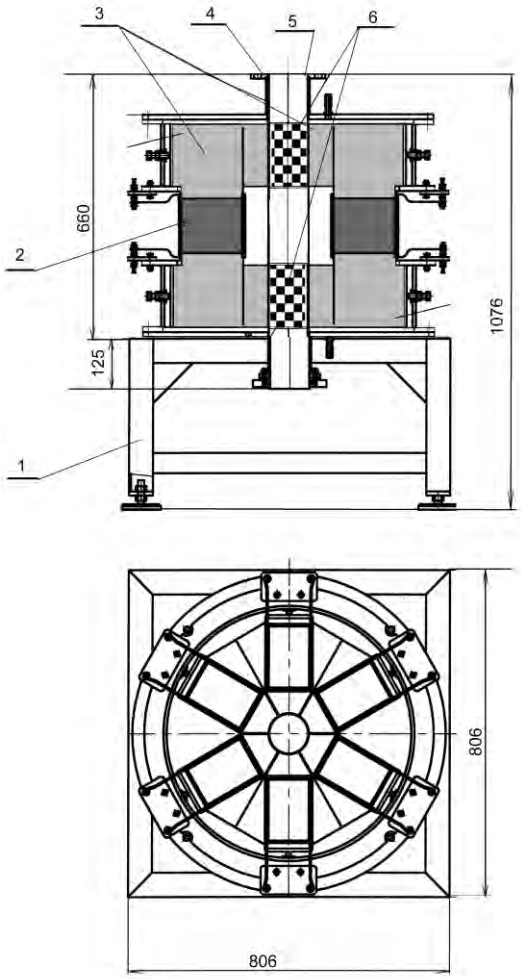


Рис.1. Принципиальная схема установки УММ: 1 – стойка, (Х18Н9Т); 2 – электромагнитные катушки; 3 – индуктор; 4 – основная труба; 5 – втулка (Х18Н9Т) с рабочими зонами; 6 – рабочие зоны с рабочим телом.

Таблица 2.

Наименование	Мезга крупная, г/%	Мезга мелкая, г/%	Крахмал, г/%	Масса сухих веществ, г/%
Кашка кукурузная ОК-5/4 мин.	6,03/22,9	1,32/5,0	18,99/**72,1**	26,33/100
Кашка картофельная КО-3/2 мин.	1,55/63,8	0,16/6,6	0,72/**30,6**	2,43/100
Кашка картофельная КО-4/2 мин.	1,95/62,3	0,06/1,9	1,11/**35,6**	3,13/100
Кашка картофельная КО-6/4 мин.	2,513/57,1	0,10 /2,3	1,79/**40,7**	4,4/100
Кашка картофельная КО-8/6 мин.	0,86/41,2	0,06/3,0	1,17/**56,0**	2,09/100
Кашка картофельная КО-10/6 мин.	0,87/38,1	0,13/5,6	1,29/**56,3**	2,28/100

Список литературы:

1. Патент на полезную модель № 161751. Универсальный модуль промышленных дезинтеграторов/активаторов / Кулаков А.В., Ранцев-Картинов В.А. - Зарегистрир. в Гос. реестре полезных моделей РФ 03.03.2015.

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF LUBRICANTS WITH CARBON NANOPARTICLES

Nadezhda Usol'tseva
DScChem, Professor, Director
Nanomaterials Research Institute
Ivanovo State University
Ivanovo, Russia
E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Elena Berezina
DScTech, Professor
Ivanovo State University
Ivanovo, Russia
E-mail: elena_berezina@mail.ru

Antonina Smirnova
PhD in Physics and Mathematics, Senior Researcher
Ivanovo State University
Ivanovo, Russia
E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

Dmitry Ostapenko
Student
Ivanovo State University
Ivanovo, Russia
E-mail: ginn-da@mail.ru

Alexandr Gvozdev
DScTech, Professor
Ivanovo State Agricultural Academy
Ivanovo, Russia
E-mail: resurs59@yandex.ru

Alexey Tkachev
DScTech, Professor, Chair Head
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru

Усольцева Надежда Васильевна
д.х.н., профессор, директор
НИИ Наноматериалов
Ивановский государственный университет
Россия, г. Иваново
E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Березина Елена Владимировна
д.т.н., профессор, доцент
Ивановский государственный университет
Россия, г. Иваново
E-mail: elena_berezina@mail.ru

Смирнова Антонина Игоревна
к. ф.-м.н., с.н.с.
Ивановский государственный университет
Россия, г. Иваново
E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

Остапенко Дмитрий Сергеевич
Студент
Ивановский государственный университет
Россия, г. Иваново
E-mail: ginn-da@mail.ru

Гвоздев Александр Анатольевич
д.т.н., профессор
Ивановская государственная
сельскохозяйственная академия
Россия, г. Иваново
E-mail: resurs1959@yandex.ru

Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, Зав. кафедрой
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: nanotam@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты влияния присадок углеродных наночастиц (графена, одно- и многостенных нанотрубок) к трем промышленным пластичным смазочным материалам на их триботехнические характеристики. Показано, что влияние наночастиц существенно зависит не только от их типа, но и от базового смазочного материала, и может как снижать, так и увеличивать момент трения. Однако, введение наночастиц повышает предельную нагрузку задира. Полученные результаты обсуждаются на основе принципов формирования физически адсорбированных граничных смазочных полимолекулярных слоев и их самоорганизации в мезогенные структуры.

ABSTRACT

The results of the effect of carbon nanoparticle additives (graphene, single- or multi-wall carbon nanotubes) on tribotechnical characteristics of three industrial plastic lubricants are presented. The effect depends on nanoparticle type as well as

the base lubricant, both reducing and increasing the moment of friction. However, the introduction of nanoparticles increases the limiting load of seizure. The results are discussed on the basis of the principles of the formation of physically adsorbed boundary lubricating polymolecular layers and their self-organization into mesogenic structures.

Ключевые слова: трибология; пластичные смазки; углеродные наночастицы; эпитропная мезофаза; жидкие кристаллы.

Keywords: tribology; greases; carbon nanoparticles; epitropic mesophase; liquid crystals.

Теория и практика реализации трибологических процессов привлекают все большее внимание как объекты интердисциплинарных исследований, оказывающих серьезное влияние на экономику развитых стран. Было доказано, что соответствующее применение трибологических принципов в индустрии и их практическая реализация могут сэкономить за счет снижения износа от 1.0 до 1.4 % валового национального продукта государства.

Приповерхностный слой смазочного материала, ориентированный силовым полем твердой поверхности, образует эпитропную мезофазу. Тот факт, что молекулы мезогенов могут образовывать поверхностно-ориентированные слои, привлек к ним внимание как к присадкам, к смазкам и смазочно-охлаждающим технологическим средствам. Установление в последние годы мезогенности углеродных нанотрубок расширило круг поиска жидкокристаллических веществ, которые можно использовать в качестве присадок.

Данная работа продолжает и развивает исследования авторов по анализу влияния мезогенов различной химической природы на их реологические и триботехнические характеристики в составе смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) [1]. Поскольку мезогены разной природы оказали позитивное влияние на триботехнические характеристики СОТС, мы обратились в своих исследованиях к пластичным смазкам.

С помощью универсальной машины трения модели МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) были исследованы триботехнические характеристики промышленных пластичных смазок: Claas AGRIGREASE EP2 (**A**), Газпромнефть LX EP2 (**B**) и Литол-24 (**C**), а также их композиций, содержащих 0.5 мас. % углеродных наночастиц различного строения: графена (графен многослойный окисленный, производства Тамбов), одностенных (SWNT) и многостенных (MWNT) углеродных нанотрубок (производства Arry Germany GmbH).

В ходе эксперимента установлено, что влияние углеродных наночастиц при концентрации 0,5 мас. % существенно зависит не только от их типа, но и от используемого пластичного смазочного материала, и может как снижать (пластичная смазка **A**), так и увеличивать (пластичные смазки **B** и **C**) момент

трения. Тем не менее, для всех исследованных составов при введении наночастиц наблюдается повышение предельной нагрузки задира (рис. 1).

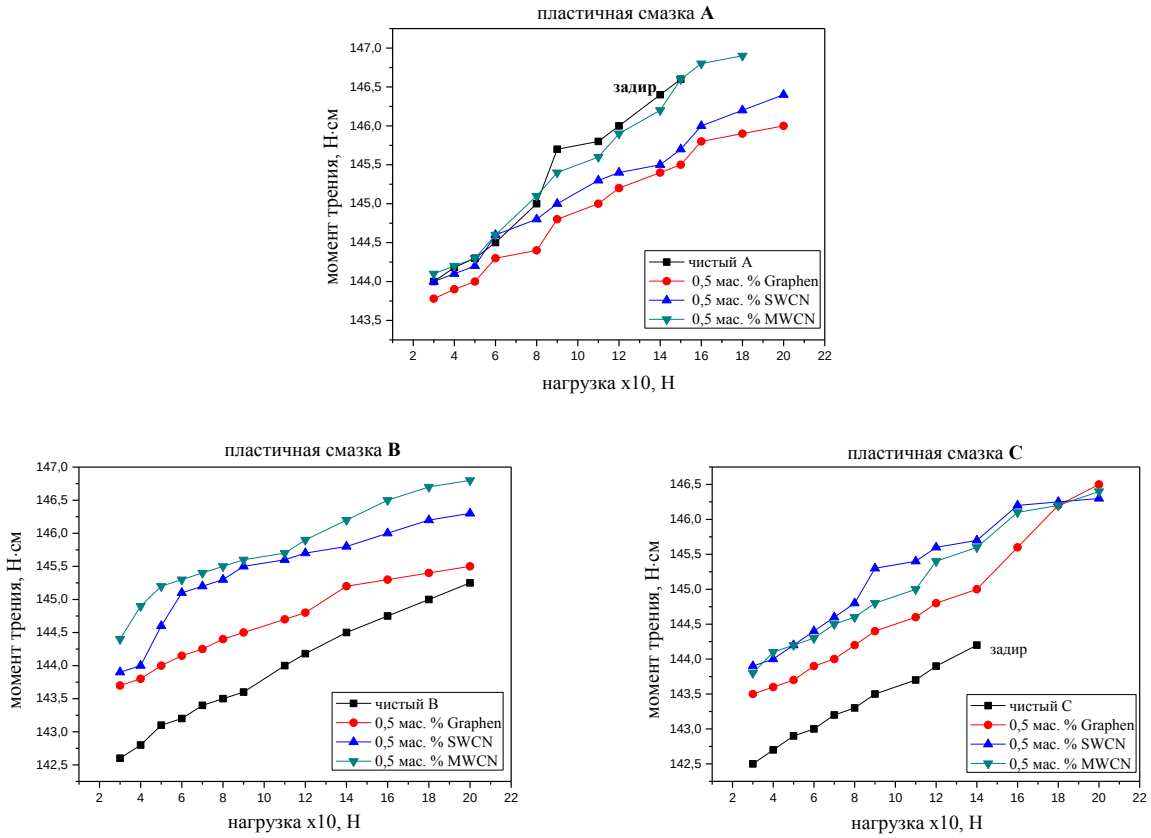


Рис.1. Зависимости момента трения от нагрузки для пластичных смазок **A**, **B** и **C** и их композиций с углеродными наночастицами.

Полученные результаты обсуждаются на основе принципов формирования физически адсорбированных граничных смазочных полимолекулярных слоев и их самоорганизации в мезогенные структуры.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ «Наука будущего» (Грант Ивановскому государственному университету № 16.1037.2017/4.6).

Список литературы:

1. Усольцева Н.В., Якемсева (Смирнова) М.В., Смирнова А.И. Наноструктурированные системы мезогенов и композиции с углеродными частицами на их основе // Нанотехника. – 2014. – Т. 37. - № 1. – С 61–66.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ГИДРОФИЛЬНЫЙ АЭРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

ELECTROCONDUCTIVE AND HYDROPHILIC GRAPHENE-CARBON NANOTUBE COMPOSITE AEROGEL AS AN ELECTRODE MATERIAL FOR THE CAPACITIVE DEIONIZATION OF WATER

Ruslan Khamizov
DScChem, Chief Researcher
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI) RAS
JSC Scientific Production Enterprise "Radiy"
Moscow, Russia
E-mail: khamiz@mail.ru

Tamuna Bakhiya
Undergraduate Student, Researcher
M.V. Lomonosov Moscow State University
JSC Scientific Production Enterprise "Radiy"
Moscow, Russia
E-mail: crbakhia@list.ru

Magomet Konov
General Director, President
JSC Scientific Production Enterprise "Radiy"
Moscow, Russia
E-mail: info@npp-radiy.ru

Mukhamed Bavizhev
DScPhysMath., Prof., Vice President, Director of SIC
JSC Scientific Production Enterprise "Radiy"
Moscow, Russia
E-mail: mbavizhev@mail.ru

Хамизов Руслан Хажсетович
д.х.н., г.н.с.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН
АО «НПП «Радий»
Россия, г. Москва
E-mail: khamiz@mail.ru

Бахия Тамуна
Магистрант, научный сотрудник
МГУ им. М. В. Ломоносова
АО «НПП «Радий»
Россия, г. Москва
E-mail: crbakhia@list.ru

Конов Магомет Абубекирович
Генеральный директор, президент
АО «НПП «Радий»
Россия, г. Москва
E-mail: info@npp-radiy.ru

Бавижев Мухамед Данильевич
д.ф.-м.н., проф., вице-президент, директор НИЦ
АО «НПП «Радий»
Россия, г. Москва
E-mail: mbavizhev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан модифицированный метод синтеза композитных аэрогелей из оксида графена и углеродных нанотрубок и получен новый высокопористый электродный материал для емкостной деионизации воды (ЕДВ), являющийся одновременно электропроводящим и гидрофильным, и соответствующий другим требованиям, вытекающим из результатов моделирования процесса ЕДВ.

ABSTRACT

The modified method for synthesis of composite aerogels from graphene oxide and carbon nanotubes has been elaborated, and a new high-porous electrode material has been obtained for the capacitive deionization of water (CDI), which is both electroconductive and hydrophilic one and corresponding to other requirements resulting from the CDI process simulation

Ключевые слова: графен; оксид графена; углеродные нанотрубки, композитный аэрогель, емкостная деионизация.

Keywords: graphene; graphene oxide; carbon nanotubes, composite aerogel, capacitive deionization.

Емкостная деионизация воды (ЕДВ или CDI), а именно, удаление ионов из потока раствора путем приложения весьма малых значений внешнего напряжения к электродам с большой удельной площадью поверхности, представляется сегодня одним из наиболее перспективных методов опреснения воды, который в будущем будет конкурировать с наиболее экономичными технологиями, используемыми сегодня, включая технологию обратного осмоса с рекуперацией электрической энергии [1]. Проблема состоит в получении доступных материалов, обладающих большой пористостью, электропроводностью, гидрофильностью, хорошими механическими свойствами, позволяющими использовать в течение десятков тысяч циклов опреснения-десорбции концентрата.

Наиболее перспективными электропроводящими аэрогелями являются композитные материалы из графена (ГР) и углеродных нанотрубок (НТУ) – ГР-НТУ, в которых графеновые листы служат каркасом, а нанотрубки – ребрами жесткости на этих листах. Такие аэрогели обладают прекрасными механическими свойствами (одновременно жесткостью и эластичностью), хорошей пористостью, их легко синтезировать в виде блоков, т.е. готовых конструкционных материалов. Однако существующие методы синтеза предназначены для получения гидрофобных сорбционных материалов, предназначенных, в основном, для сбора нефти и нефтепродуктов [2]. Кроме того, такие методы требуют применения токсичных химических веществ.

Проведение физико-химического и математического моделирования процессов ЕДВ позволяет проводить численные эксперименты и предсказать весь комплекс необходимых свойств перспективных материалов для электродов.

Предложенный в данной работе способ получения композитного аэрогеля (патентная заявка № 2017135559) позволяет использовать в качестве исходного сырья графит и многослойные углеродные нанотрубки и включает стадии: получения оксида графена (ГРО) с использованием модифицированного метода Хаммерса; химического восстановления с использованием глюкозы в качестве реагента и СВЧ - обработки коллоидной смеси ГРО и УНТ с получением гибридного гидрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок; лиофильной сушки гидрогеля с получением аэрогеля и гидрофилизации последнего с использованием смесей, содержащих разбавленный раствор азотной кислоты. Достигаемый результат заключается в обеспечении наряду с электропроводностью гидрофильности получаемого продукта, имеющего узкое распределение размеров пор, при одновременном обеспечении нетоксичности и безопасности технологии получения композитного аэрогеля.

Ниже на рис. 1 представлены фотографии образцов полученных продуктов и электронную микрофотографию участка поверхности аэрогеля (рис. 2).

Рис.1. Фото материала, синтезированного в виде блока,
а также отдельных его кусочков до и после гидрофилизации.

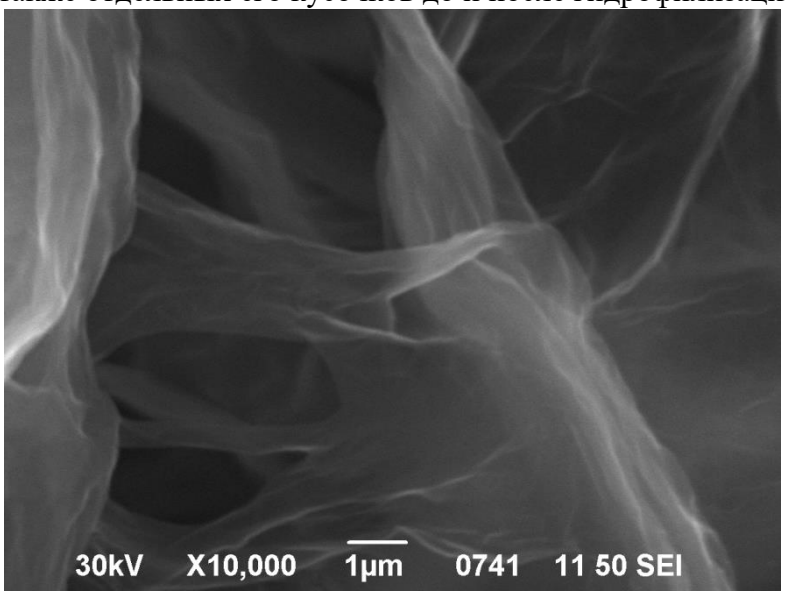


Рис.2. Электронная микрофотография участка поверхности аэрогеля.

Основные характеристики одного из полученных продуктов приведены ниже.

В настоящее время проводятся практические испытания созданного материала с использованием специальных ячеек для емкостной деионизации.

Таблица 1. Характеристики образца композитного аэрогеля.

Электропроводность до гидрофилизации, См/м	Электропроводность после гидрофилизации, См/м	Плотность, г/см^3	Пористость, %	Максимальный объем мезо-пор, см^3 /г
2 000	2 000	0.0196	99.1	46.5

Список литературы:

1. Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). Desalination, 2008, Vol. 228, pp. 10-29.

2. Zhang R., Li W., Liu Y., et al. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes. Environmental Science: Nano, 2016, Vol. 3, pp. 107-113.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТУБКИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COMPOSITE COATINGS ZINC-NICKEL-CARBON NANOTUBES IN THE PULSE MODE

Vitaly Tseluikin
DScTech, Chair Head
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
E-mail: tseluikin@mail.ru
Anastasia Koreshkova
PhD Student
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia
Veronika Mashtakova
Student
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
Saratov, Russia

Целуйкин Виталий Николаевич
д.т.н., Зав. кафедрой
Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
E-mail: tseluikin@mail.ru
Корешкова Анастасия Александровна
Аспирант
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Маштакова Вероника Валерьевна
Студент
Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс

АННОТАЦИЯ

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава цинк–никель, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ) в импульсном режиме электролиза. Исследованы микроструктура, трибологические и коррозионные свойства данных КЭП.

ABSTRACT

It was deposited composite electrochemical coatings zinc-nickel-carbon nanotubes in the pulse mode. Microstructure, tribological and corrosion properties were investigated.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; углеродные нанотрубки; трибологические и коррозионные свойства.

Keywords: composite electrochemical coatings; carbon nanotubes; tribological and corrosion properties.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при электрокристаллизации из электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы различной природы. Включаясь в состав гальванических осадков, частицы улучшают эксплуатационные свойства металлических поверхностей (твердость, износостойкость, коррозионную стойкость и др.), поэтому КЭП используются в различных отраслях промышленности (машиностроение, приборостроение, изготовление медицинских инструментов, химической аппаратуры и др.).

Цель настоящей работы – получить в импульсном режиме композиционные покрытия цинк–никель–УНТ, исследовать их структуру, трибологические свойства и коррозионное поведение.

Дисперсные частицы различной природы легко соосаждаются как с никелем, так и с цинком, но их введение в состав электролита оказывает влияние на кинетику электродных процессов. На *E, t* – кривых наблюдается смещение потенциалов в сторону более отрицательных значений при переходе от чистого сплава цинк–никель к КЭП цинк–никель–УНТ. Одновременно имеет место увеличение скачков потенциала на кривых, полученных при осаждении композиционного покрытия. Можно предположить, что частицы дисперсной фазы продвигаются к катоду и встраиваются в электролитический осадок не только вследствие конвекции, но и за счет адсорбции на их поверхности катионов металлов. Адсорбированные на частицах УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Данное связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, усиливая адгезию.

При переходе от покрытия сплавом цинк–никель без дисперсной фазы (рис. 2а) к КЭП цинк–никель–УНТ (рис. 2б) наблюдается изменение микроструктуры поверхности электролитических осадков. Композиционное покрытие имеет мелкозернистую поверхность. Вероятно, частицы нанотрубок выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют равномерному распределению осадка КЭП на основе сплава цинк–никель по катодной поверхности.

Одной из важных характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения. Для КЭП цинк–никель–УНТ значения коэффициента трения скольжения уменьшается в 1.35 – 1.65 раза по сравнению со сплавом цинк–никель без дисперсной фазы. Вероятно, данный эффект обусловлен тем, что нанотрубки, которые в процессе электроосаждения включаются в матрицу композиционного покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другим эксплуатационным свойством электрохимических покрытий, имеющим существенное практическое значение, является защитная способность по отношению к коррозионному воздействию. Частицы углеродных нанотрубок повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матрицы, поэтому потенциалы начала пассивации сплава цинк–никель без дисперсной фазы и КЭП цинк–никель–УНТ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП цинк–никель–УНТ является уширение пассивной области. В дальней анодной области потенциалов частицы УНТ в покрытии оказывают наиболее значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий существенно различаются). Следует ожидать, что стойкость к коррозии КЭП цинк–никель–УНТ будет выше, чем у чистых покрытий сплавом цинк–никель.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение частиц УНТ в электролит осаждения сплава цинк–никель способствует формированию КЭП. Углеродные нанотрубки оказывают определяющее влияние на структуру, трибологические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение композиционных покрытий, полученных в импульсном режиме.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

ULTRASONIC EQUIPMENT FOR MANUFACTURE OF CARBON NANOMATERIALS

Vladimir Khmelev
DScTech, Professor
Biysk Technological Institute
Biysk, Russia
E-mail: vnh@bti.secna.ru
Sergey Tsyganok
PhD in Engineering, Associate Professor
Biysk Technological Institute
Biysk, Russia
E-mail: grey@bti.secna.ru
Roman Barsukov
PhD in Engineering, Associate Professor
Biysk Technological Institute
Biysk, Russia
E-mail: roman@bti.secna.ru
Maxim Khmelev
Director
"Center of Ultrasound Technologies" LLC
Biysk, Russia
E-mail: maxx@bti.secna.ru

Хмелев Владимир Николаевич
д.т.н., профессор
Бийский технологический институт
Россия, г. Бийск
E-mail: vnh@bti.secna.ru
Цыганок Сергей Николаевич
к.т.н., доцент
Бийский технологический институт
Россия, г. Бийск
E-mail: grey@bti.secna.ru
Барсуков Роман Владиславович
к.т.н., доцент
Бийский технологический институт
Россия, г. Бийск
E-mail: roman@bti.secna.ru
Хмелев Максим Владимирович
директор
ООО «Центр ультразвуковых технологий»
Россия, г. Бийск
E-mail: maxx@bti.secna.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена анализу ультразвукового технологического оборудования для кавитационной обработки дисперсных систем с преимущественно жидкой фазой, применяемого для проведения научных исследований и промышленного производства углеродных наноматериалов.

ABSTRACT

The article is devoted to the analysis of ultrasonic technological equipment for cavitation treatment of disperse systems with a predominantly liquid phase, used for scientific research and industrial production of carbon nanomaterials.

Ключевые слова: графен; ультразвуковое диспергирование; ультразвуковой реактор; мощный ультразвук.

Keywords: graphene, graphite, ultrasonic dispersion, ultrasonic reactor, high-power ultrasound

Наиболее известный способ разделения многослойных графитовых наноматериалов основывается на ультразвуковом диспергировании в жидкой среде под действием кавитации. Для реализации способа используются различные по мощности и функциональным возможностям ультразвуковые аппараты, как импортного, так и отечественного производства [1,2].

В работе рассматриваются ультразвуковые аппараты, создаваемые Бийским технологическим институтом АлтГТУсовместно с ООО «Центр ультразвуковых технологий» для реализации технологий получения углеродных наноматериалов на различных производствах нашей страны и за рубежом.

В основу ультразвуковых аппаратов положены новые подходы к проектированию и реализации электронных генераторов с системами автоматического поддержания рабочей частоты и стабилизации амплитуды колебаний при любых внешних и внутренних воздействиях (температура, давление, изменение дисперсности и т.п.) [3-5]. В качестве излучателей ультразвуковых колебаний используются колебательные системы с одно или многопакетными пьезоэлектрическими излучателями и рабочими инструментами, как традиционного «грибкового» типа, так и в виде многополуволновых стержней переменного сечения [6-8].

Такие схемотехнические и конструктивные решения обеспечили создание аппаратов с потребляемой электрической мощностью до 10000 ВА, излучающей поверхностью до 500 см^2, обеспечивающих излучение ультразвуковых колебаний в обрабатываемые среды с интенсивностью не менее 10 Вт/см^2. Такие энергетические воздействия позволяют реализовать процесс диспергирования с необходимой эффективностью при заданных производительностях получения наноматериалов.

На рис. 1 показаны примерыпроизводимого оборудования, которые обеспечивают реализацию процессов ультразвукового диспергирования в различных условиях – от лабораторных исследований до промышленного серийного производства.

Рис.1. Лабораторные (слева) и промышленные (справа) ультразвуковые аппараты.

К сожалению, потребности современных производств сложно удовлетворить самым мощным, но одним ультразвуковым аппаратом. Поэтому, для повышения производительности диспергирования применяется тиражирование оборудования путем объединения нескольких ультразвуковых аппаратов в единую последовательную или параллельную конструктивную схему. Для этих целей применяются специальные ультразвуковыеаппараты, имеющие конструкцию, представленную на рис. 2.

Отличительной особенностью является возможность управления работой отдельных ультразвуковых аппаратов от внешнего устройства по интерфейсу RS-485.

Максимальная эффективность ультразвукового воздействия обеспечивается за счет использования в каждом ультразвуковом аппарате информационно-

измерительной и управляющей систем, обеспечивающих оптимизацию воздействия за счет регулирования параметров генератора при осуществлении непрерывного контроля акустических свойств кавитирующей жидкой среды и удельного энергетического воздействия ударных волн при схлопывании кавитационных пузырьков с частотой и амплитудой ультразвуковых колебаний высокой интенсивности, создаваемых в жидкости.

Рис.2. Аппарат ультразвуковой проточный серии «Булава-П» модель УЗАП-10/18-ОПг.

Приведенное на рис. 1 и 2 оборудование используется в составелинейки промышленных установок TUBBOX мощностью 64 кВт, 32 кВт, 16 кВт, 8 кВт и 1 кВт, выпускаемых фирмой OCSiAl для синтеза одностенных углеродных нанотрубок Graphetron 1.0 и у других производителей.

Список литературы:

1. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Барсуков Р.В. и др. Применение ультразвуковых колебаний высокой интенсивности в промышленности. Барнаул: АлтГТУ, 2010. 200 с.

2. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Хмелев С.С. и др. Ультразвук. Аппараты и технологии. Барнаул, 2015. 667 с.

3. Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Ильченко Е.В. и др. Контроль параметров кавитирующих жидких сред, подвергаемых ультразвуковому воздействию // Ползуновский вестник. - 2012. - № 2-1. - С. 154-158.

4. Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Ильченко Е.В. Система контроля свойств технологических сред, при воздействии на них ультразвуковых полей высокой интенсивности // Датчики и системы. - 2013. – Т. 6. - № 169. - С. 52-56.

5. Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Ильченко Е.В. Пути совершенствования электронных генераторов ультразвуковых технологических аппаратов // Научно-технический вестник Поволжья. - 2014. - №3. - С. 247-253.

6. Патент России № 2332266. Ультразвуковая колебательная система / Хмелев В.Н., Савин И.И., Цыганок С.Н. и др. - 2008 – Бюл. № 24.

7. Патент России № 2473400. Ультразвуковая колебательная система / Хмелев В.Н., Цыганок С.Н., Левин С.В. и др. - 2013. - Бюл. № 3.

8. Хмелев В.Н., Хмелев С.С., Цыганок С.Н. и др. Источники ультразвукового воздействия: особенности построения и конструкции. Барнаул: АлтГТУ, 2013. 195 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ БИОАКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

USE OF DETONATION NANODIAMONDS IN THE SOL-GEL SYNTHESIS OF ENVIRONMENTALLY SAFE BIOACTIVE NANOCOMPOSITE COATINGS

Olga Shilova
DScChem, Professor, Laboratory Head
Institute of Silicate Chemistry Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: olgashilova@bk.ru
Tamara Khamova
PhD in Chemistry
Institute of Silicate Chemistry Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: ltpp@rambler.ru
Dmitry Vlasov
DScBiol, Professor
Saint-Petersburg State University
St. Petersburg, Russia
E-mail: dmitry.vlasov@mail.ru
Gaiane Panova
PhD in Biology, Laboratory Head
Agrophysical Research Institute
St. Petersburg, Russia
E-mail: gaiane@inbox.ru
Gennady Kopitsa
Deputy Department Head
Petersburg Nuclear Physics Institute
named by B.P.Konstantinov
National Research Centre "Kurchatov Institute"
Gatchina, Russia
E-mail: kopitsa@lns.pnpi.spb.ru
Irina Glebova
Junior Researcher
Institute of Silicate Chemistry Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, Russia
E-mail: iraglebova@mail.ru
Aleksandr Sinel'nikov
PhD in Physics & Mathematics
Voronezh State University
Voronezh, Russia
E-mail: aa_sinelnikov@mail.ru
Valery Dolmatov
DScTech, Head of the Center for Intensive Technologies
Special Design Bureau "Technolog"
St. Petersburg, Russia
E-mail: diamondcentre@mail.ru

Шилова Ольга Алексеевна
д.х.н., профессор, Зав. лабораторией
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: olgashilova@bk.ru
Хамова Тамара Владимировна
к.х.н.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: ltpp@rambler.ru
Власов Дмитрий Юрьевич
д.б.н., профессор
Санкт-Петербургский
государственный университет
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: dmitry.vlasov@mail.ru
Панова Гаянэ Геннадьевна
к.б.н., Зав. лабораторией
Агрофизический
научно-исследовательский институт
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: gaiane@inbox.ru
Копица Геннадий Петрович
Зам. зав. отделом
Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова
НИЦ "Курчатовский институт"
Россия, г. Гатчина
E-mail: kopitsa@lns.pnpi.spb.ru
Глебова Ирина Борисовна
М.н.с.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: iraglebova@mail.ru
Синельников Александр Алексеевич
к.ф.-м.н., Зав. лабораторией
Воронежский государственный университет
Россия, г. Воронеж
E-mail: aa_sinelnikov@mail.ru
Долматов Валерий Юрьевич
д.т.н.,
руководитель Центра интенсивных технологий
СКТБ «Технолог»
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: diamondcentre@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Детонационный наноалмаз (ДНА) и шихта ДНА, легированная соединениями бора в процессе взрыва, использованы как легирующая добавка при золь-гель синтезе органо-неорганических покрытий на основе алкоксидов кремния и титана. Установлено, что небольшие добавки ДНА изменяют структуру покрытий и придают им биостойкость против агрессивных плесневых грибов.

Из золей, содержащих ДНА и легированную бором шихту ДНА, сформированы покрытия на поверхности семян. Показано, что добавка легированной шихты ДНА способствует улучшению ростовых показателей растений и защищает их от фитопатогенов.

ABSTRACT

The detonation nanodiamond (DND) and the batch of DND doped by boron compounds during the explosion, were used as dopants in sol-gel synthesis of organo-inorganic coatings based on silicon and titanium alkoxides. It has been established, that small DND additives change the coatings structure and give them biostability against of aggressive mold fungi.

The sol-gel coatings containing DND and boron-doped batch of DND were formed on the surface of the seeds. It have been shown, the addition of the B-doped batch of DND improves the growth parameters of plants and protects them from phytopathogens.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз; алмазная шихта; золь-гель синтез, биостойкие покрытия, предпосевная обработка семян.

Keywords: detonation nanodiamond; diamond batch; biostable coatings; seed preplant treatment.

Порошки детонационного наноалмаза (ДНА) отличаются высокой биосовместимостью, низкой токсичностью, биоактивностью [1]. Поэтому представляло интерес апробировать их в качестве мягких биоцидных добавок. В данной работе исследовалось влияние добавок ДНА на структуру и свойства покрытий, предназначенных для защиты каменных поверхностей от биодеградации. Была установлена способность ДНА ингибировать развитие ряда плесневых грибов, что связано с его биологической активностью [2]. Эффект ингибирования роста и развития микромицетов возникает, в том числе, за счет того, что наночастицы ДНА распределены по всей структуре покрытия и выходят непосредственно на поверхность. При этом, как это следует из рис. 1, хорошо просматриваются графитовые луковичные структуры на поверхности наночастиц ДНА.

В отличие от ДНА, шихта ДНА обогащена графитом и гораздо дешевле. Шихта ДНА, легированная бором, была использована в качестве добавки при формировании золь-гель оболочки на поверхности семян ячменя и пекинской капусты. Обнаружено ее положительное влияние ростовые показатели растений, биомассу и на противодействие фитопатогенам.

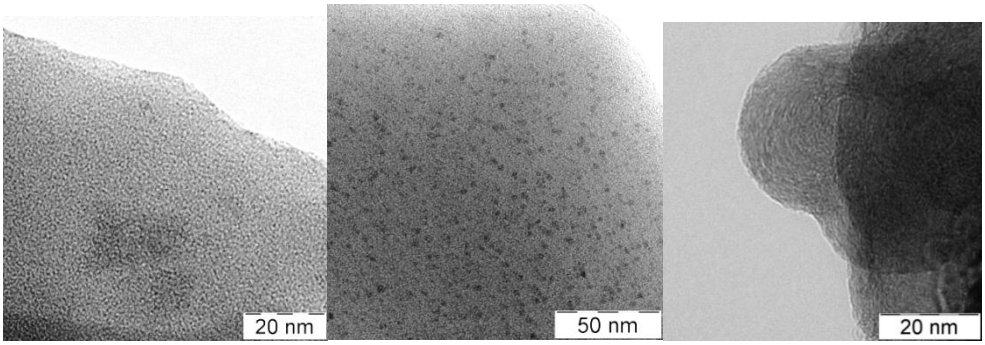


Рис.1. ПЭМ изображения немодифицированного эпоксидно-силоксанового покрытия (слева) и модифицированного ДНА (посередине и справа).

Авторы благодарят Программу РАН ОХНМ-02 и Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (Проект РФФИ № 15-29-05837 офи_м).

Список литературы:

1. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. СПб.: из-во: НПО «Профессионал», 2011. 534с.

2. Хамова Т.В., О.А. Шилова, Власов Д.Ю. и др. Биоактивные покрытия для каменных материалов на основе эпоксисилоксановых золей, модифицированных наноалмазами // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 7. – С. 803-810.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ УНТ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ АЭРОЗОЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CNT FIBERS PREPARED FROM AEROSOL CVD CNT

Eugeny Shulga
Ph.D., Researcher
Skolkovo Institute of Science and Technology
Moscow, Russia
E-mail: e.shulga@skoltech.ru
Maria Goncharova
Graduate Student
Skolkovo Institute of Science and Technology
Moscow, Russia
E-mail: maria.goncharova@skolkovotech.ru
Albert Nasibulin
DScTech, Professor
Skolkovo Institute of Science and Technology
Moscow, Russia
E-mail: A.Nasibulin@skoltech.ru

Шульга Евгений Васильевич
к.т.н., научный сотрудник
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: e.shulga@skoltech.ru
Гончарова Мария Алексеевна
Аспирант
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: maria.goncharova@skolkovotech.ru
Насибулин Альберт Галийевич
д.т.н., профессор
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
E-mail: A.Nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В докладе будут представлены данные исследований механических и электрических свойств волокон из однослойных УНТ (ОУНТ). Волокна изготавливаются из тонкой пленки, состоящей из ОУНТ. Отличительная особенность волокон, полученных этим методом является высокая электропроводность и простота варьирования толщины.

ABSTRACT

In current work, mechanical and electrical properties of yarns made of single walled CNT (SWCNT) will be presented. Yarns are prepared from thin films made of SWCNTs. A distinctive feature of yarns obtained by this method is the high electrical conductivity and the simplicity of varying the thickness.

Ключевые слова: нанотрубки; волокна; электрические свойства; механические свойства.

Keywords: nanotubes; yarns; fibers; electrical properties; mechanical properties.

В эру быстрого развития персональных устройств предпринимается все больше и больше попыток создания гибкой носимой электроники, интегрированной в одежду или непосредственно носимой на теле. Такое применение предъявляет существенные требования к проводникам электрического тока в электронных схемах. Так, проводники должны выдерживать многократные циклы сгибания, обладать низким весом, выдерживать нагрузку при растяжении и деформации устройства. Обладать достаточной токопроводностью. Одним из перспективных материалов,

позволяющим решить эти проблемы, являются волокна на основе однослойных углеродных нанотрубок (УНТ).

На данный момент существует несколько способов получения волокон из УНТ. Самые распространенные из них – этовытягивание из ориентированного леса [1], выдавливание из дисперсии в суперкислоте в коагуляционную ванну [2], прямое вытягивание из аэрозольного газофазного реактора одновременно с синтезом УНТ [3]. Эти методы имеют свои особенности и полученные с их помощью волокна отличаются по своим механическим и электрическим характеристикам [4].Но все эти методы объединяет то, что для вытягивания волокна используется достаточно сложная аппаратная база. А также трудоемкий процесс варьирования параметров для получения волокон разной толщины.Это затрудняет их использование для исследований и создания прототипов устройств. В данной работе мы используем простой и доступный способ изготовления волокон для демонстрации влияния толщины волокна из ОУНТ на их механические и электрические свойства. Для этого мы использовали полуфабрикат в виде тонкой пленки из ОУНТ полученной путем аэрозольного газофазного химического осаждения из газовой фазы. Такой способ получения волокон позволяет быстро и без применения сложного оборудования изготавливать волокна с отличными механическими и электрическими свойствами разной толщины в небольших количествах, необходимых для проведения научных исследований.

Список литературы:

1. Miao M., McDonnell J., Vuckovic L., et al. Poisson’s ratio and porosity of carbon nanotube dry-spun yarns. Carbon, 2010, Vol. 48, no. 10, pp. 2802–2811.

2. Behabtu N., Young C.C., Tsentalovich D.E., et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. Science, 2013, Vol. 339, no. 6116, pp. 182–186.

3. Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. Science., 2004, Vol. 304, no. 5668, pp. 276–278.

4. Wu A.S., Chou T.W. Carbon nanotube fibers for advanced composites. Materials Today, 2012, Vol. 15, no. 7–8, pp. 302–310.

ПЕЧАТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

PRINTED TECHNOLOGIES FOR SUPERCAPASITORS

Yury Shulga
PhD in Chemistry, Acting Laboratory Head
Institute of Problems of Chemical Physics RAS
Chernogolovka, Russia
E-mail: yshulga@gmail.com

Шульга Юрий Макарович
к.х.н., и.о. зав. лабораторией
Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка
E-mail: yshulga@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Описаны результаты собственных работ по изучению возможности применения печатных технологий при изготовлении суперконденсаторов, а также по изготовлению проводящих чернил на основе восстановленного оксида графена и расщепленного графита.

ABSTRACT

The report describes the results of our own research into the feasibility of using printed technologies in the manufacture of supercapacitors, as well as the manufacture of conductive inks based on the reduced graphene oxide and split graphite.

Ключевые слова: печатные технологии; суперконденсаторы; оксид графена; расщепленный графит; проводящие чернила.

Keywords: printing technologies; supercapacitors; graphene oxide; split graphite; conductive ink.

Прямые печатные технологии являются особенно привлекательными для изготовления портативных устройств хранения и превращения энергии. Несомненной сильной стороной этих технологий является естественное вовлечение в технологический процесс наноразмерных объектов. Компания Graphene 3D Lab показала первый в мире аккумулятор на основе графена, распечатанный на 3D принтере [1]. Очень важная деталь: распечатанные на 3D принтере аккумуляторы могут принимать практически любую форму, нужную заказчику.

При освоении печатных технологий возникают также интересные научные задачи. Об этом свидетельствует обращения к печатным технологиям таких крупных ученых, как лауреаты нобелевской премии Гейм и Новоселов, которые вместе с соавторами установили [2], что проводимость электрода, напечатанного с использованием «графеновых» чернил, существенно возрастает, если электрод подвергнуть механическому уплотнению.

Процитированные работы указывают также на то, что печатные технологии требуют проведение поисковых работ по созданию чернил, соответствующих возникающим задачам.

В данном сообщении мы представляем результаты наших исследований в этой области, которые были получены в последние 3 года. В частности, в докладе будет описана работа по получению чернил на основе расщепленного

ультразвуком графита (РУГ), а также результаты сравнительного исследования некоторых свойств пленок, полученных печатным способом с использованием РУГ и восстановленного оксида графена (ВОГ).

Одним из наиболее перспективных вариантов автономных устройств хранения энергии являются суперконденсаторы (СК). В настоящее время они применяются в ряде электроприборов в качестве основных и резервных источников питания. Кроме того, благодаря своим свойствам СК являются идеальным накопителем электроэнергии для систем рекуперации.

В работе [3] было впервые показано, что пленка глубоко окисленного оксида графена (ОГ) может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора. Далее, в работе [4] были опубликованы данные о работе СК с электродами из оксида графита, восстановленного в процессе микроволновой эксфолиации (МВЭ-ОГ), и сепаратором из оксида графена. Далее возникла задача изготовления токосъемника из материала, который бы не коррозировал в кислотном электролите. Анализ литературы показал, что такая задача может быть решена за счет использования полимерных композитов с углеродными наноматериалами.

В настоящем докладе мы демонстрируем возможность изготовления токосъемника СК методом послойного наплавления с помощью 3D-принтера из промышленно выпускаемого филамента, содержащего графеновую компоненту. Токосъемники исследованы методом ИК спектроскопии. Были изготовлены также электроды из ОГ, восстановленного микроволновым излучением, и собран микро-суперкондесатор, который не содержал металлических компонентов. Для изготовленного СК проведены электрохимические испытания, в том числе протестирована его циклическая устойчивость вплоть до 1000 циклов.

Описана также методика получения чернил для 2D печати на основе РУГ [5]. Установлено, что проводимость пленки, полученной путем микрофильтрации таких чернил, составляет 26.4 См/см. Приводятся также сведения о морфологии и составе пленки РУГ и их сравнение с аналогичными данными для пленки из ВОГ. Показано также, что механическое уплотнение приводит к увеличению проводимости покрытий на основе ВОГ при давлении более 10 атмосфер.

Для получения графена в последнее время используют ультразвуковое облучение и размол графита в жидкости. В настоящем докладе описаны также некоторые результаты наших работ в этом направлении. Было установлено, что ультразвуковое облучение графита в N-метилпирролидоне сопровождается образованием аморфных полимер-подобных пленок, которые имеют малый удельный вес. Эти пленки образуют агрегаты с *n*-слойными графеновыми частицами, что удерживает графеновые частицы от выпадения в осадок при центрифугировании.

Суспензия, образующаяся при ультразвуковом облучении смеси графита с N,N-диметилформамидом (ДМФА), была изучена методом ^{1}H ЯМР

спектроскопии. Установлена зависимость ширины сигнала ЯМР от содержания N,N-диметилформамида в суспензии.

Наконец, методом порошковой рентгенографии изучены продукты механической обработки графита на вибрационной шаровой мельнице в присутствии ДМФА, а также продукты ультразвукового облучения графита в ДМФА. Установлено, что размол графита в шаровой мельнице сопровождается образованием ромбоэдрической фазы. При ультразвуковом облучении графита в ДМФА образование ромбоэдрической фазы не происходит.

Работа поддержана проектом РНФ № 15-13-00166.

Список литературы:

1. Hamill J. Husband and wife team unveil the world's first 3D-printed graphene battery. http://goo.gl/jb3qxL.

2. Huang X., Leng T., Zhang X., et al. Binder-free highly conductive graphene laminate for low cost printed radio frequency applications. Applied Physics Letters, 2015, Vol. 106, pp. 203105.

3. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., et al. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors. Journal of Power Sources, 2014, Vol. 245, pp. 33.

4.Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V., et al. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, Journal of Power Sources, 2015, Vol. 279, pp. 722-730.

5. Шульга Ю.М., Лобач А.С., Баскаков С.А. и др. Чернила для 2D печати на основе расслоенного ультразвуком графита // Письма в Журнал технической физики. - 2017. - Т..43. - № 5. - С. 84-94

6. Шульга Ю.М., Лобач А.С., Милович Ф.О. и др. Новые данные о составе продуктов ультразвукового облучения графита в N-метилпирролидоне // Химия высоких энергий. - 2017. - Т. 51. - № 2. - С. 157-160.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

INVESTIGATION OF CAPACITY PROPERTIES OF GRAPHENE NANOCOMPOSITES AS THE ELECTRODE MATERIAL OF CHEMICAL SOURCES OF CURRENT

Alexey Shchegolkov
Postgraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: alexxx5000@mail.ru

Щегольков Алексей Викторович
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: alexxx5000@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе изучается возможность использования графенового нанокомпозита в качестве электродного материала для химических источников тока (ХИТ). Основным методом исследования емкостных характеристик электрода является циклическая вольтамперометрия, позволяющая дать количественную оценку возможности использования того или иного материала.

ABSTRACT

The possibility of using a graphene nanocomposite as an electrode material for chemical current sources (CCS) is studied. The main method of studying the capacitive characteristics of the electrode is a cyclic voltammetry, which makes it possible to quantify the possibility of using a material.

Ключевые слова: углерод; графен; циклическая вольтамперометрия.
Keywords: carbon; graphene; cyclic voltammetry.

Углеродные материалы играют значительную роль в развитии альтернативных энергосберегающих технологий, которые обеспечивают будущие потребности человечества. За последние годы в этом направлении был достигнут значительный прогресс. Результатом затраченных усилий явились термоэлектрические генераторы, фотоэлектрические преобразователи, топливные элементы, суперконденсаторы и т. д. Одним из важных путей решения проблемы сохранения электрической энергии является разработка новых химических источников тока (ХИТ) и повышение их энергоэффективности за счет создания наноструктурных электродных материалов на основе углерода.

Графен является одним из наиболее перспективных углеродных наноматериалов [1 - 4]. Поскольку графен обладает уникальным сочетанием электрических, оптических, тепловых, механических свойств [1], то он в значительной степени является актуальным материалом для создания на его основе электродов. Производство и практическое использование графеновых материалов в виде монослоев зачастую оказывается слишком трудоемким и

дорогостоящим процессом. По этой причине графеновые нанопластинки (ГНП), состоящих из 2 и более графеновых слоев, используют главным образом в составе композиционных материалов.

Электроды на основе ГНП, используемые в ХИТ, допируются электропроводящими наполнителями. В работах [5, 6] нанокомпозитный электрод с высокой электропроводностью поликарбонат (ПК)/стирол акрилонитрила (САН)/ многостенные углеродные нанотрубки. Такой графеновый нанокомпозит имеет высокую электропроводность. Механизм повышения электропроводности в графеновом нанокомпозите подробно описан в работах [5, 6] при использовании несмешивающихся друг с другом полимеров и технического углерода (сажа) в качестве наполнителя. Структура электродного графенового нанокомпозитного материала представлена на рис.1.

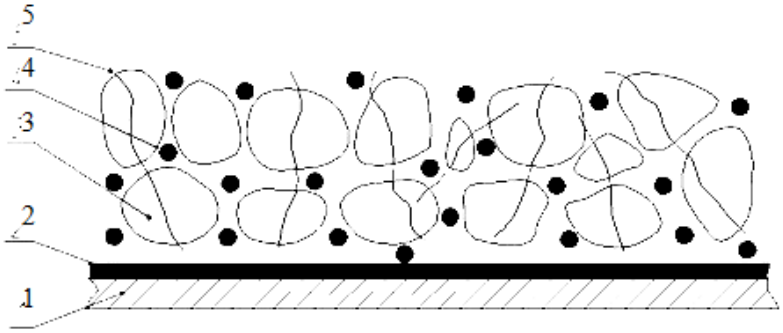


Рис. 1. Структура электродного материала: 1 - металлический токоподвод (подложка); 2 - токопроводящий адгезив; 3 - графеновый нанокомпозиционный материал; 4 - высокопроводящий наполнитель; 5 - полимерное связующее.

На рис. 2 представлены циклические вольтамперные кривые исследуемых образцов графеновых нанокомпозиционных материалов с разной скоростью развертки потенциала (5 – 100 мВ/с), полученные в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле $TEABF_4$ в AN и в 3 М растворе H_2SO_4.

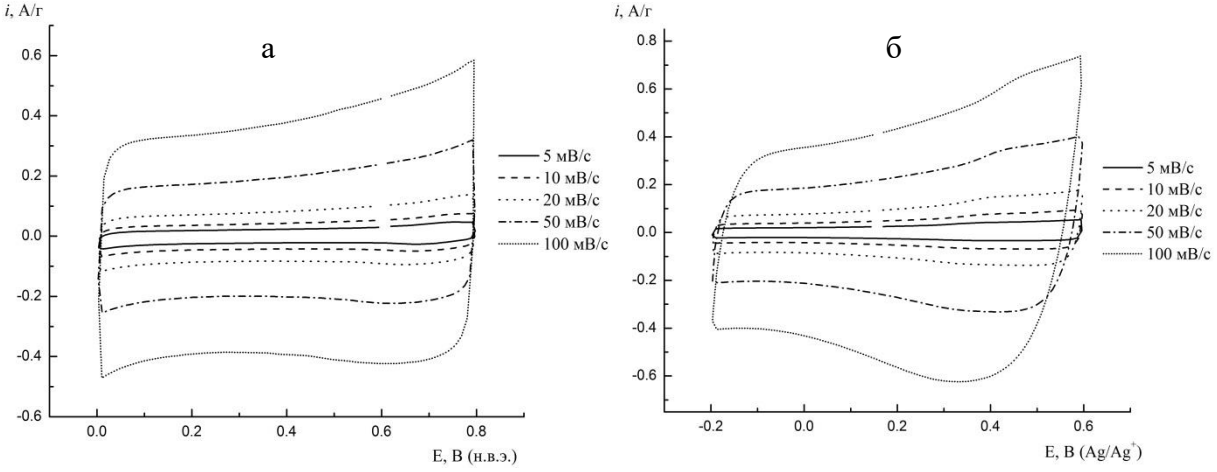


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые с различной скоростью развертки потенциала для электрода на основе графенового нанокомпозита: а – в 3 М растворе H_2SO_4; б – в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле ($TEABF_4$ в AN).

Список литературы:

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. 4-е изд., доп. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.

2. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. Nature Materials, 2007, Vol. 6, pp. 183-191.

3. Geim A.K. Graphene: status and prospects. Science, 2009, Vol. 324, no. 5934, pp. 1530-1534.

4. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., et al. A roadmap for grapheme. Nature, 2012, Vol. 490, pp. 192-200.

5. Khamlich S., Barzegar F., Nuru Z.Y., et al. Polypyrrole/grapheme nanocomposite: High conductivity and low percolation threshold. Synthetic Metals, 2014, Vol. 198, pp. 101-106.

6.Maiti S., Suin S., Shrivastava N.K., et al. Low percolation threshold in melt-blended PC/MWCNT nanocomposites in the presence of styrene acrylonitrile (SAN) copolymer: Preparation and characterizations. Synthetic Metals, 2013, Vol. 165, pp. 40-50.

ТЕРМОУСТОЙЧИВЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

THERMAL RESISTANT NANODIFIED HEAT TREATMENT MATERIALS

Alexander Shchegolkov
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: Energynano@yandex.ru
Mikhail Krasnyansky
DScTech, Professor
E-mail: kras@tambov.ru
Alexey Tkachev
DScTech, Professor, Chair Head
E-mail: nanotam@yandex.ru
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент
E-mail: Energynano@yandex.ru
Краснянский Михаил Николаевич
д.т.н., профессор
E-mail: kras@tambov.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой
E-mail: nanotam@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения термоустойчивых материалов, обладающих эффектом накопления теплоты в фазовом переходе. Проведены исследования термоустойчивости наномодифицированных композитов, содержащих парафин и фторопласт.

ABSTRACT

The technique of receiving the heat-resistant materials having effect of accumulation of warmth in phase transition was developed. Studies on the heat stability of the nanomodified composites containing paraffin and fluoroplastic were carried out.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; парафин, фторопласт.
Keywords: carbon nanotubes; paraffin, fluoroplastic.

Повышение эффективности различных технических устройств и систем связано с созданием материалов нового поколения. Эти материалы должны обладать особыми функциональными возможностями. Одними из таких типов материалов являются материалы, способные накапливать тепловую энергии за счет фазового перехода [1]. Сфера применения теплоаккумулирующих материалов может быть разнообразной и затрагивать как крупные системы солнечной энергетики, где они требуются в больших количествах, так и портативные средства индивидуальной защиты, для которых их требуется не больше 10 – 100 г. [2]. Общим требованием во всех этих сферах применения теплоаккумулирующих материалов является пожаробезопасность и отсутствие токсических составляющих. Этому требованию могут соответствовать термоустойчивые материалы, которые способны работать в условиях высоких температур (до 1000 ˚С).

Наиболее устойчивый эффект фазового перехода наблюдается в органических материалах парафинового ряда. Однако, такие материалы склонны к возгоранию при попадании на открытое пламя, и при высоких

температурах разлагаются с выделением газообразных компонентов. Указанные обстоятельства сдерживают их применение. В этом отношении актуальным является рассмотрение возможностей придания парафинам огнеупорных свойств при сохранении способности накапливать тепловую энергию при фазовом переходе. Это возможно достигнуть при их наномодификации углеродными наноматериалами [3, 4]. При введении углеродных наноструктур в термопласты или реактопласты возможно улучшение их термостабильности и, в ряде случаев, возможно устранить склонность к возгоранию на открытом пламени. Таким образом, изучение влияния углеродных наноструктур на свойства композитов на основе фторопластов и парафинов открывает новые перспективные возможности. В первую очередь наличие в композите фазопереходного материала может в значительной мере повлиять на устойчивость такого композита за счет теплопоглощения в момент фазового перехода, что обеспечивает возможность более длительного нахождения в условиях открытого пламени. Придание новых свойств приводит к изменению других теплофизических параметров. Совмещение фторопласта и парафина, модифицированного УНТ, позволит получить материал, способный не воспламеняться в нормальных атмосферных условиях при воздействии источника открытого пламени.

В целях проведения экспериментальных исследований был подготовлен образец композитного материала, который содержал 30 % наномдифицированного парафина П-2 [6] и 70 % фторопласта Ф4. Для модификации парафина использовали углеродные нанотрубки (УНТ) серии «Таунит». Представленный композит готовился с добавлением изопропилового спирта с содержанием дистиллированной воды 30 %. Перемешивание проводилось лопастной мешалкой с приводом от электрического двигателя мощностью 1 кВт при 100 об/мин. В результате перемешивания получали однородную пластичную массу. Для исследования фазовых переходов использовалась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Полученный композит в количестве 8 г. помещали в металлическую емкость из нержавеющей стали и воздействовали источником открытого пламени на расстояние 30 мм в течение 8 минут (рис.1).

В результате проведенного опыта установлено, что образец не склонен к возгоранию и не выгорает, а происходит лишь плавление по поверхности контакта с сохранением целостности композита.

Рис.1. Испытания наномодифицированного композита в условиях открытого пламени.

Исследования на ДСК показали, что полученный композит обладает эффектом фазового перехода, что является следствием наличия в его структуре модифицированного парафина. Однако, температура фазового перехода смещена относительно исходного парафина, для которого при помощи касательных она равна 52 °С, а для композита соответствует 72 °С. В тоже время, если сравнивать с модифицированным УНТ парафином, то для него эта температура находиться на уровне 65 °С. При этом наномодифицированный парафин без фторопласта возгорается при тех же температурах, что и исходный чистый парафин.

Таким образом, показана возможность получения пожаробезопасного материала с эффектом фазового перехода при температурах около 70 °С. Полученный материал может быть использован для термостабилизации элементов портативных средств самоспасения, а также в экипировке персонала, работающего в условиях высоких температур.

Список литературы:

1. Warzoha, R.J., Fleischer, A.S. Effect of carbon nanotubes interfacial geometry on thermal transport in solid–liquid phase change materials. Applied Energy, 2015, 15, pp. 271-276.

2. Shchegolkov A.V., Regenerative heat exchanger based on graphene-modified paraffin for portable respiratory devices. Nano Hybrids and Composites, 2017, Vol. 13, pp. 69-74.

3. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering R, 2009, Vol. 63, pp. 100-125.

4. Loutfy R.O, Wexler E.M. Ablative and flame-retardant properties of fullerenes. In: Osawa E, editor. Perspectives of Fullerene Nanotechnology. Dordrecht: Springer Science + Business Media B.V., 2002. pp.275-280.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ (УНМ) В КАЧЕСТВЕ МАРКЕРОВ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ГСМ) И СПОСОБ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

APPLICATION OF CARBON NANOMATERIALS (CNM) AS MARKERS OF FUEL-LIQUID MATERIALS (FLM) AND THE METHOD OF THEIR IDENTIFICATION

Victor Yagubov
PhD Student
E-mail: vitya-y@mail.ru
Vladimir Nagdaev
PhD in Engineering
E-mail: V.nagdaev1950 @yandex.ru
Timur Memetov
Graduate student
E-mail: 05101985@mail.ru
Nadezhda Zencheva
Graduate student
E-mail: nv.zench@gmail.com
Tambov State Technical University
Tambov Russia

Ягубов Виктор Сахибович
аспирант
E-mail: vitya-y@mail.ru
Нагдаев Владимир Константинович
к.т.н.
E-mail: V.nagdaev1950@yandex.ru
Меметов Тимур Рустемович
Магистрант
E-mail: 05101985@mail.ru
Зенчева Надежда Васильевна
Магистрант
E-mail: nv.zench@gmail.com
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Изучена возможность применения УНМ в качестве маркеров ГСМ, предложена методика введения и определения в состав ГСМ.

ABSTRACT

The possibility of using CNM as markers of fuels and lubricants has been studied, the method of introduction and determination into the composition of fuels and lubricants has been proposed.

Ключевые слова: УНМ; ГСМ; поверхностно-активные вещества; моторные масла; смазки.

Keywords: UNM; petroleum products; surfactants; motor oils; lubricants.

В настоящее время рынок ГСМ динамично развивается. Существует огромное количество названий и марок моторных масел и смазок. Поскольку рынок ГСМ приносит большую прибыль, существует большое количество фальсифицированных продуктов. Так же ведется активная работа по разработке новых методов определения фальсифицированных ГСМ.

Маркированием материалов называется процесс внедрения в состав вещества маркеров в относительно малом количестве. Маркеры – это вещества, вводимые в состав маркируемого продукта для дальнейшей их идентификации химическими или аппаратными методами с целью выявления принадлежности продукта конкретному производителю. В работе [1] С.В. Нехорошев описывает возможность введения в маркируемый продукт Н-

алканов C_{16} - C_{26}, которые принято называть химическим маркером. Их идентификацию производят методом капиллярной газожидкостной хроматографии. М.Д. Смит [2] описывает способ маркирования нефтепродуктов флуоресцентным маркером. Согласно этому методу маркирования, изготавливается композиция, включающая нефтепродукт и определяемое количество маркера, отличающаяся тем, что в качестве маркера содержит химическое соединение, состоящее из алкильных групп, водорода или хлора, причем указанный маркер приобретает окраску и флуоресценцию в контакте с проявляющим реактивом, который трансформирует маркер в дианион.

Таким образом, следует сделать вывод о том, что исследование возможности маркирования нефтепродуктов УНМ является актуальной задачей для современной науки, решение которой способно заинтересовать нефтяные компании России и экспертные системы, которые занимаются идентификацией фальсифицированных продуктов.

В данной работе в качестве маркеров ГСМ использовались УНМ серии «Таунит», выпускаемые ООО «НаноТехЦентр» в г. Тамбове, в частности коаксиальные углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит-М».

В процессе получения УНТ «Таунит-М» используются катализаторы, в состав которых входят металлические элементы, такие как Al, Co, Mo и др., которые в малом количестве остаются в конечном синтезированном продукте. Например, известно, что содержание Co в «Таунит-М» составляет приблизительно 2 %.

Используемый материал в работе [3] изменяет физические и трибологические свойства фрикционных материалов. Применение УНМ в составе фрикционного материала позволяет повысить стойкость к выцветанию поверхностей, которые работают в непосредственном контакте друг с другом, а также устанавливают стабильность коэффициента трения.

Внедрение УНМ не оказывает отрицательного эффекта на свойства материала и может использоваться в качестве маркера в составе ГСМ.

В качестве маркируемых ГСМ были выбраны минеральное, полусинтетическое, синтетическое моторные масла нефтяной компании «Роснефть», а также смазка «Литол-24».

Для маркирования моторных масел были изготовлены концентраты маркеров, методика приготовления которых описана ниже. В чистую тару добавляли 100 г моторного масла, в которое в количестве 0,5 г помещали УНТ «Таунит-М» и 1 г поверхностно-активного вещества (додецилбензолсульфонат кальция). Полученную смесь в течение 30 мин перемешивали на механической мешалке Homogenizer TYPEMPW-302. Далее смесь оставляли на 1 ч для удаления воздуха из приготавливаемого маркера. Затем маркер подвергали ультразвуковой обработке на ультразвуковом

генераторе в течение 1 ч с частотой 22 кГц и мощностью 1 кВт, для получения стабильной дисперсии и разделения агломератов УНТ «Таунит-М».

Полученный концентрат маркера разбавляли в моторных маслах до концентрации «Таунит-М» в маркируемом веществе 10^{-4} % масс. В пластичные смазки маркер вводили аналогично, но при температуре 80 ^{0}C для уменьшения вязкости.

Определение содержания маркера осуществляли по кобальту на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915МД».

В качестве сравнения определяли содержание Co в немаркированных продуктах. Результаты исследования немаркированных продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Среднее содержание кобальта в товарных ГСМ.

Исследуемый ГСМ	Масса (пг)	Объем пробы (мкл)	Концентрация (мкг/л)
Минеральное моторное масло	0	20.00	0
Полусинтетическое моторное масло	3.7		0.18
Синтетическое моторное масло	11.4		0.54
Смазка «Литол-24»	0		0

Данные результаты свидетельствуют о том, что массовое содержание и концентрация Co в пробах объѐмом 20 мкл достигает 11.49 пг. Следовательно, при применении УНМ в качестве маркеров в ГСМ, повышается содержание Co в маркируемых веществах, что возможно определить на «МГА-915МД».

Маркированные моторные масла и смазки измеряли на содержание Co. Результаты измерений сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Фоновое среднее содержание Co в маркированных ГСМ.

Маркированное ГСМ	Масса (пг)	Объем (мкл)	Концентрация(мкг/л)
Минеральное моторное масло	54.9	20.00	2.74
Полусинтетическое моторное масло	13		0.65
Синтетическое моторное масло	65.9		3.29
Смазка «Литол-24»	33.98		1.69

Из приведенных данных видно, что массовое содержание и концентрация Co в маркированных образцах ГСМ возросли в несколько раз.

Таким образом, экспериментально показана возможность маркирования ГСМ углеродными наноматериалами без ухудшения их смазывающих свойств.

Положительным фактором является то, что капсулированные в углеродных наноструктурах частички металлов являются химически инертными и не способствуют окислительным процессам в ходе эксплуатации смазочных материалов.

Использование для идентификации Co с помощью атомно-адсорбционной спектрометрии позволяет применять несложные стандартизованные методики и сравнительно недорогое оборудование.

Список литературы:

1. Патент на изобретение RU 2199574,C10L1/00, C10M171/00, C07C9/22, G01N33/00. Химический маркер / Нехорошев С.В., Рубаник С.И., Нехорошев В.П и др. – Бюл. № 6. - 2003.

2. Патент на изобретение RU 2368645,C10L 1/00, C10M 171/00, C10L 1/18,G01N 33/22. Флуоресцентный маркер для нефтепродуктов / Смит М.Д. – Бюл. № 15. - 2000.

3. Ryu B.-H., Barthel A.J., Kim H.-J. Tribological properties of carbon nanotube-polyethylene oxide composite coatings. Composites Science and Technology, 2014, Vol. 101, pp. 102-109.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПЕРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И ПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МАШИНОСТРОЕНИИ

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ADHESIVES COMPOSITIONS BASED ON CHLOROPRENE RUBBERS AND POLYMERS APPLICABLE IN MECHANICAL ENGINEERING

Victor Yagubov
PhD Student
E-mail: vitya-y@mail.ru
Aleksandr Melezhik
PhD in Chemistry
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Roman Stolyarov
PhD in Engineering
E-mail: stolyarovra@mail.ru
Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor
E-mail: mnr979@gmail.com
Alexey Tkachev
DScTech, Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Ягубов Виктор Сахибович
аспирант
E-mail: vitya-y@mail.ru
Мележик Александр Васильевич
к.х.н.
E-mail: nanocarbon@rambler.ru
Столяров Роман Александрович
к.т.н.
E-mail: stolyarovra@mail.ru
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент
E-mail: mnr979@gmail.com
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов

АННОТАЦИЯ

Разработаны технологические основы получения электропроводящих полимерных и клеевых композиций, содержащих углеродные наноматериалы. Получены зависимости электрического сопротивления композитов от концентрации углеродных наноматериалов. Предложены механизмы электропроводности композиций, содержащих углеродные наноматериалы.

ABSTRACT

Technological bases for the production of electrically conductive polymer and adhesive compositions containing carbon nanomaterials were developed. The dependences of composites electrical resistance from the concentration of carbon nanomaterials were obtained. The mechanisms of electro conductivity of compositions containing carbon nanomaterials were proposed.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; нанокомпозиционные материалы; клеевые композиции; полимеры; электропроводность.

Keywords: carbon nanomaterials; nanocomposite materials; adhesive compositions; polymers; electrical conductivity.

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является получение электропроводящих клеевых композиций и полимерных материалов, которые, в частности, широко применяются для производства изделий двойного и специального назначения. Современный подход, направленный на решение данной задачи, заключается в ведении металлических или углеродных микро- и наночастиц в полимерные и клеевые

композиции. Основной проблемой применения металлических микро- и наночастиц является образование на их поверхности оксидной пленки, которая снижает проводимость композиции, а также большая разница между температурным коэффициентом расширения полимерной матрицы и частицы металла, что ограничивает их применение в широком диапазоне температур. Углеродные наноматериалы (УНМ) в настоящее время являются одними из наиболее перспективных композиционных добавок в полимерные и клеевые матрицы, так как они способны повышать не только электрические, но и механические, трибологические и защитные характеристики функциональных материалов и покрытий.

Целью данной работы является получение электропроводящих клеевых композитов на основе хлоропреновых каучуков и полимеров наполненных УНМ.

В качестве клеевой основы композита использовали универсальный клей «Момент-88», основой которого является хлоропреновый каучук, изготавливаемый ООО «Хенкель Рус» (Москва, Россия). Для повышения электропроводящих свойств клеевого композита использовали УНМ «Таунит-М», графеновые нанопластинки (ГНП), и модифицированный азотом графен (АМГ) выпускаемые ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия), Printex XE2B - The Cary Company (Addison, United States of America) и чешуйчатый графит ГСМ-2 - ООО «Завальевский графит» (Киев, Украина). Азотсодержащий графеновый наполнитель АМГ получен путем термообработки графенового материала в атмосфере аммиака. Согласно данным энергодисперсионного анализа, полученный графеновый материал содержал около 9 % азота, 2 % кислорода, остальное углерод.

В качестве полимерных связующих использовали АБС-пластик (акрилонитрилбутадиенстирол) марки 2020-31 и водно-дисперсионный акриловый лак ОЛИМП Орион изготавливаемый ЗАО "Декарт".

Разрушение крупных агломератов «Таунит-М» осуществляли с помощью многофункционального механоактиватора «WF-20B» в течении 10 мин. с мощностью 3 кВт и частотой вращения рабочих лопастей 25000 об/мин. Для проверки влияния на повышение электропроводности клеевой композиции приготовили два комбинированных наполнителя на основе «Таунит-М» с Printex XE2B и чешуйчатым графитом. Механоактивацию двух наполнителей производили в соотношении 1:1. Таким образом, получили три механоактивированных наполнителя, которые использовали для повышения электропроводящих свойств клеевой композиции: «Таунит-М», «Таунит-М»+ Printex XE2B, «Таунит-М»+ чешуйчатый графит.

Для наилучшего распределения УНМ в композите наночастицы разбавляли в этилацетате и подвергали обработке на диспергаторе Homogenizer TYPEMPW-302 в течение 15 мин. с частотой вращения перемешивающего устройства 300 об/мин. Не останавливая процесса диспергирования, вносили навеску клеевой композиции на основе хлоропреновых каучуков и перемешивали еще 5 мин. По данной методике

было изготовлено 12 композитов с различными концентрациями нанонаполнителей.

Полученные композиты наносили тонким слоем (до 0,2 мм) на предметные стекла 25 х 75 мм и толщиной около 0,9 мм и оставляли под вытяжкой до полного отверждения. Затем измеряли сопротивление полученных покрытий при помощи тераомметра «Е6-13А», используя двухконтактный метод. Значения удельного объемного сопротивления определяли по ГОСТ 2929892, используя формулу (1)

$$\rho_v = R\left(\frac{S}{n}\right) \quad (1),$$

где R - измеренное сопротивление образца, S - площадь поперечного сечения проводника, n- длина проводника.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Удельное электрическое сопротивление клеевых композиций и их электропроводность.

Концентрация наноматериала (масс. %)	Удельное объемное сопротивление (Ом·см)			
	Таунит-М	Таунит-М + PrinTex	Таунит-М + Чешуйчатый графит	АМГ
1	$6{,}6 \cdot 10^6$	$3{,}2 \cdot 01^6$	$7{,}5 \cdot 01^6$	6170
3	3480	972	4570	46
6	318	88	285	252
9	113	77	85	175

Из таблицы 1 видно, что с увеличением концентрации наполнителей происходит уменьшение сопротивления клеевых композиций за исключением АМГ. Наименьшее значение электрического сопротивления композиции было получено при концентрации 3 % масс АМГ. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению электропроводности, что вероятно связано с эффектом агломерации наночастиц в клеевой матрице. Введение больших концентраций нанонаполнителей (Таунит-М, Таунит-М+PrinTex, Таунит-М+Чешуйчатый графит) ухудшает адгезию клеевого композита и уменьшает эластичность конечного продукта.

Благодаря внедрению атомов азота, графеновый материал АМГ обеспечивает удельное сопротивление покрытий на основе акрилового лака порядка 0,1-0,2 Ом·см (рис. 1) при его содержании в полимерных матрицах 20 % масс. При этом не происходит охрупчивания полимера. Предположительно, внедрение азота приводит к уменьшению контактного сопротивления между частицами графена в полимерной матрице.

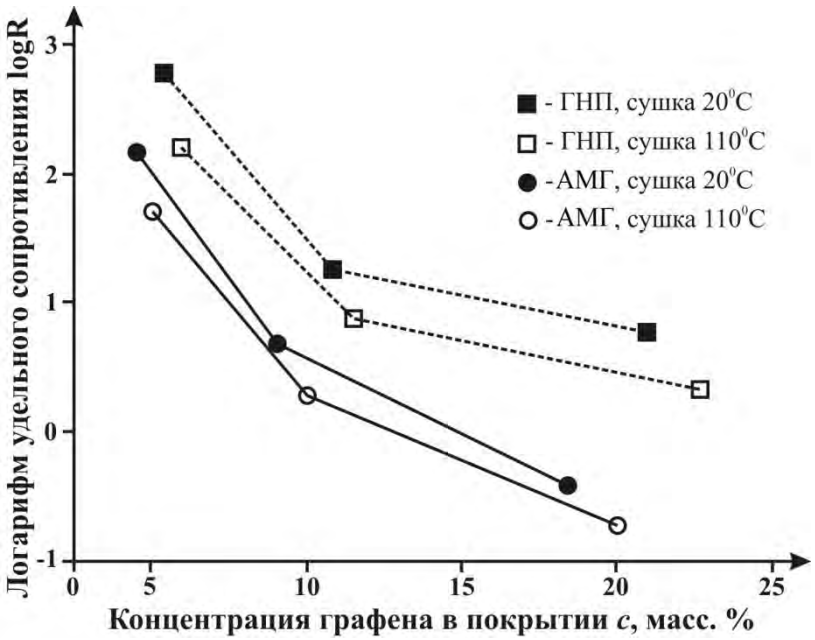


Рис.1. Зависимости логарифма удельного объемного сопротивления от концентрации графеновых наполнителей в сухом покрытии на основе акрилового лака при разных температурах сушки.

Из рис. 1 также видно, что графеновые нанопластинки с окисленной поверхностью (ГНП) дают значительно большее электрическое сопротивление, чем АМГ. Вероятно, окисные группы увеличивают контактное сопротивление графеновых частиц.

При наполнении полимера АБС-2020 наноматериалом АМГ в концентрации 20 % масс. удельное сопротивление покрытий составляет 0,46 – 0,53 Ом·см.

Таким образом, применение углеродных наноматериалов в клеевых и полимерных композициях оказывает положительный эффект на их электропроводящие свойства. Данные материалы могут быть применимы в различных сферах науки и техники, где требуется обеспечить электропроводящий контакт между двумя эластичными диэлектриками или же в каких- либо нагревательных элементах, где исключено применение металлических частиц, подверженных окислению.

СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

CONNECTIONS OF IMPLEMENTATION OF GRAPHITE. ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Andrey Yakovlev
DScTech, Professor
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
E-mail: aw_71@mail.ru
Vladimir Krasnov
PhD in Engineering, Associate Professor
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
Lidia Rakhmetulina
Postgraduate Student
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
Elena Yakovleva
PhD in Chemistry, Associate Professor
Saratov State Technical University
Named After Yu.A. Gagarin
Saratov, Russia

Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор
Энгельсский технологический институт
филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
E-mail: aw_71@mail.ru
Краснов Владимир Васильевич
к.х.н., доцент
Энгельсский технологический институт
филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Рахметулина Лидия Анатольевна
аспирант
Энгельсский технологический институт
филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Яковлева Елена Владимировна
к.х.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Саратов

АННОТАЦИЯ

Получены экспериментальные данные о механизме и условиях электрохимического синтеза соединений внедрения графита (СВГ). Сформулированы основные принципы конструирования и созданы реакторы непрерывного действия для синтеза СВГ с кислотами на основе дисперсного графита.

ABSTRACT

Experimental data on the mechanism and conditions of electrochemical synthesis of syngas are obtained. The basic principles of designing and creating continuous reactors for the synthesis of CBG with acids based on dispersed graphite are formulated.

Ключевые слова: терморасширяющиеся соединения графита; соединения внедрения графита; терморасширенный графит.

Keywords: thermally expandable graphite compounds; compounds graphite implementation; thermally expanded graphite.

Общий принцип, заложенный в основу различных методов получения терморасширенного графита(ТРГ), заключается во внедрении в межслоевые пространства графита веществ или соединений, которые при быстром нагреве либо сами переходят в газообразное состояние, либо продукты их распада являются газами.

Особое место в ряду акцепторных СВГ занимают соединения с серной кислотой – бисульфат графита (БГ) и азотной кислотой – нитрат графита (НГ), что связанно с их большим практическим значением, так как они преимущественно являются исходными продуктами для получения терморасширенного графита. В настоящее время разработаны многочисленные методы получения СВГ. Их принято подразделять на химический метод и электрохимический метод. Электрохимический синтез используется для получения СВГ с неорганическими и органическими кислотами, такими как H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, H_2SeO_4, $HReO_4$, CF_3COOH, HCOOH.

При электрохимическом синтезе нитрата графита сохраняются все основные закономерности протекания стадий анодного окисления, как и в случае бисульфата графита. Анодным окислением графита можно синтезировать нитрат графита различных ступеней (табл.1).

Таблица 1. Значения потенциалов образования НГ различных ступеней при анодном окислении пиролитического графита в 65% азотной кислоте.

Ступень НГ по РФА	Е, В (нвэ)	Q, мА·ч/г	Привес образца, %
I+окись	1,84	90	35
II	1,67	60	27
III	1,54	35	22
IV	1,52	30	18

Электрохимическое окисление графита, по данным работ, позволяет получить НГ классического состава в растворах HNO_3 с концентрацией не ниже 55 – 65%. В этих электролитах зафиксировано образование ступеней НГ только при непродолжительной анодной обработке и сообщении электрической емкости не более 60 мА·ч/г. Увеличение количества электричества приводит к получению дефектных структур типа оксида графита, который может образоваться в растворах HNO_3, содержащих ~20% H_2O. В 20÷55% растворах HNO_3 внедрение и гидролиз протекают одновременно, способствуя окислению образца, например по реакции:

$$C_{24n}^{+\cdot}NO_3^{-}\cdot 2HNO_3 + 3yH_2O \rightarrow C_{24n}^{+\cdot}\,(1\text{-}y)NO_3^{-}\cdot yOH^{-}\cdot 2(1\text{-}y)HNO_3\cdot 2yH_2O,$$

где y<1.

Электрохимический способ позволяет использовать для синтеза СВГ и более разбавленные растворы HNO_3.

Проведенные нами исследования [1] подтвердили наличие стадий электрохимического окисления графита в 59% HNO_3, аналогичных БГ. Интенсивное увеличение объема графитового электрода обусловлено процессом интеркалирования и образованием СВГ. По завершению процесса интеркаляции, когда прекращается увеличение объема графитового анода, на потенциостатических кривых продолжается регистрация токов, которые отвечают переокислению образовавшихся СВГ (табл.2).

При более высоких потенциалах анода, динамика увеличения объема графитового электрода при переводе графита в СВГ нарастает, но наибольшее набухание, наоборот, достигается при меньших потенциалах (2,0 В – потенциал выделения кислорода в 59% HNO_3). Установленный факт может быть объяснен с учетом того, что с ростом анодного потенциала увеличивается вероятность образования окиси графита. Теоретически возможное (по межплоскостным

расстояниям) увеличение объема графита при образовании НГ должно быть на 30% выше по сравнению с объемом при переводе графита в окись графита. Следовательно, можно полагать, что при E_a=2,0В преимущественно синтезируется НГ подвергающийся гидролизу, а при E_a=2,3В образуются соединения типа окиси графита.

Таблица 2. Изменение объема дисперсного графитового электрода (%) во времени при анодной потенциостатической обработке в 59%HNO_3.

τ, мин		5	20	50	100	150	250	420
E_a, В (нвэ)	2,3	0	3	25	40	44	44	44
	2,0	0	1	11	29	40	61	52

Таким образом, экспериментально показано, что качественный состав продуктов анодного окисления графита определяется концентрацией электролита, электрической емкостью и потенциалом анодной поляризации. Ввиду этого, электрохимический синтез СВГ предпочтительнее вести в потенциостатическом режиме, что позволяет улучшить управляемость процессом, снизить газовыделение, а также экономить электроэнергию от 10 до 50%.

Полученные экспериментальные данные о механизме и условиях электрохимического синтеза СВГ позволили сформулировать основные принципы конструирования и создать реакторы непрерывного действия для синтеза СВГ с кислотами на основе дисперсного графита.

СВГ синтезированные как химическим, так и электрохимическим способом, содержат остаточные количества кислот и окислителей, как непосредственно в своем составе, так и на поверхности в виде аддуктов. Для их удаления СВГ промывают водой до значений pH = 5 – 7.

Полученные, таким образом, и высушенные при температуре 60–100^{o}C гидролизованные СВГ (ГСВГ) применяются для получения терморасширенного графита.

Основной технологической характеристикой ТРГ является его насыпная плотность ($d_{трг}$) которая в значительной степени зависит от условий получения и может колебаться в широких пределах от 1–5 г/дм^3 до 20–100 г/дм^3. В практических целях наиболее востребован ТРГ с насыпной плотностью менее 7 г/дм^3. Кроме того, электрохимическим окислением графита в HNO_3 нами получены СВГ, способные терморасширяться уже при 200–250^{o}C, образуя ТРГ с насыпной плотностью <2г/дм^3.

Таким образом, комплексные исследования по электрохимическому синтезу СВГ с целью переработки в ТРГ, выявляют реальные предпосылки для разработки новой высокоэффективной технологии, позволяющей получать ТРГ с регулируемыми свойствами для различных областей науки и техники.

Список литературы:

1. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. и др. Исследование электрохимического интеркалирования графита в растворах HNO_3 методом хроновольтамперометрии // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология . - 2017. - Т. 60, № 1. - С. 34-39.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

EFFECT OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES

Egor Yakovlev
Postgraduate Student
Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
E-mail: Reddeade@gmai.com
Igor Burmistrov
PhD in Engineering, Associate Professor
Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
E-mail: glas100@yandex.ru
NikolayGorshkov
PhD in Engineering, Associate Professor
Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
E-mail: navigator03@rambler.ru

Яковлев Егор Алексеевич
аспирант
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Саратов
E-mail: Reddeade@gmai.com
Бурмистров Игорь Николаевич
д.т.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Саратов
E-mail: glas100@yandex.ru
Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Саратов
E-mail: navigator03@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Показана возможность повышения характеристик термореактивных композитов введением небольших количеств углеродных нанотрубок и обоснована большая эффективность их функционализированной формы.

Методом импеданс-спектроскопии установлены механизмы проводимости в эпоксидных композитах и установлены пороги перколяции электропроводности для различных модификаций МУНТ.

ABSTRACT

The possibility of increasing the characteristics of thermoset composites by introducing small amounts of carbon nanotubes is shown, and the greater effectiveness of their functionalized form is justified. The impedance spectroscopy method establishes the conductivity mechanisms in epoxy composites and sets the percolation thresholds for the electrical conductivity for various modifications of MWNTs.

Ключевые слова: нанокомпозит; углеродные нанотрубки; эпоксидный компаунд; электропроводность; модификация.

Keywords: nanocomposite; carbonnanotubes; epoxycompound; conductivity; modification.

Эпоксидные смолы, используемые в различных отраслях промышленности, представляют огромный интерес ввиду многообразия возможности модификации как конструкционных, так и функциональных характеристик [1]. На данный моментособый интерес направлен на применение эпоксидных смол в области создания электропроводящих композитов и клеев с использованием в качестве

наполнителя углеродсодержащих нано- и микроструктур, что связано с высокими характеристиками самих добавок [2,3].

Существующие на данный момент электропроводящие клеевые компаунды производятся на основе композиций с высоким содержанием диспергированных металлических порошковых наполнителей, в том числе также и драгоценных металлов, что повышает себестоимость продукции, а совместное применение углеродсодержащих наполнителей, в частности, сажи или углеродных волокон, недостаточно повышает электропроводность [3,4].

В свою очередь, при диспергировании в композицию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) удается достичь свойств проводника даже при низкой степени наполнения; кроме того, использование МУНТ в качестве модифицирующей добавки позволяет в значительной степени увеличить прочностные характеристики клеевого компаунда или изделия в процессе эксплуатации [5].

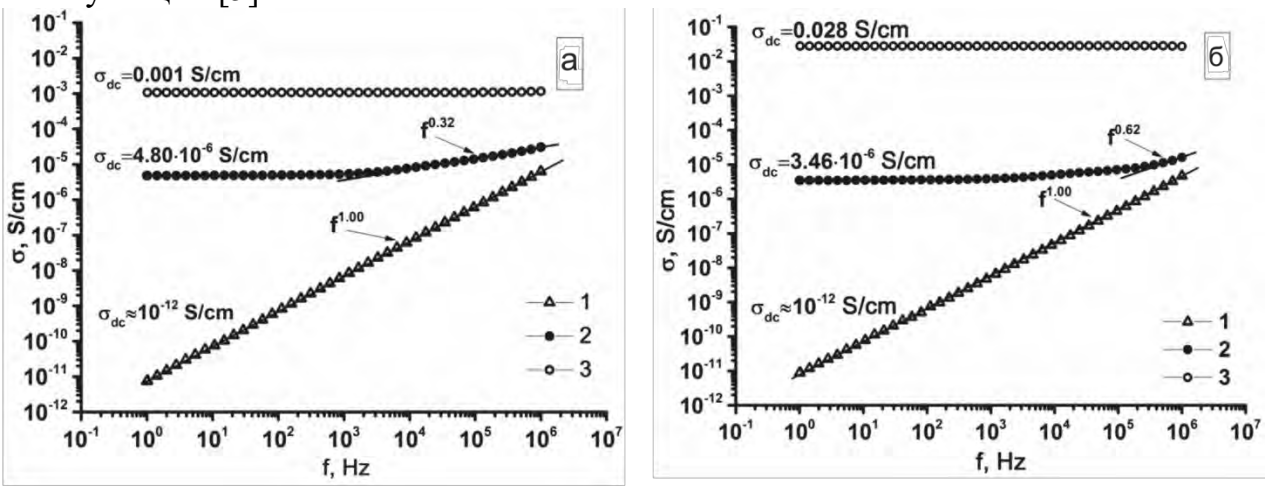


Рис.1. Электрическая проводимость УНТ(а), ОУНТ(б).

Исследование частотной зависимости электропроводности композитов с различным содержанием МУНТ (рис. 1) показало возможность повышения проводимости эпоксидного композита на постоянном токе (σDC) не менее, чем на 12 порядков (до $9*10^{-2}$ См/см). При этом ОУНТ также показали более высокую эффективность при повышении проводимости по сравнению с немодифицированными МУНТ.

Частотная зависимость электропроводности композитов, содержащих 0,1% УНТ или ОУНТ, характеризуется закономерным увеличением проводимости при повышении частоты, что свидетельствует о прыжковом механизме электропроводности при относительно высоком активационном потенциале.

При повышении концентрации УНТ до 1% формируется два участка проводимости: частотно-зависимый, при высоких частотах (более 10^3 Гц) и частотно-независимый (менее 10^3 Гц). Частотно-зависимый участок (не омический) характерен для полупроводникового типа материалов, а линейный, частотно-независимый (омический) для проводников, в структуре которых присутствует большое количество узлов перколяции, обеспечивающих высокую проводимость [6].

Следует отметить, что свойства композитов на основе функционализированных нанотрубок (ОУНТ) были выше свойств композитов на основе нативных нанотрубок для всех исследованных концентраций. Этот эффект может быть связан с привитыми MWNT карбоксильными группами, которые обеспечивают более эффективное взаимодействие с эпоксидным олигомером (вследствие его полярности) и повышают стабильность суспензии наполнителя ($МУНТ_{ОК}$) в эпоксидном олигомере до отверждения, и, соответственно, улучшают свойства композита [7]. При введении в систему аминного отвердителя возможно его взаимодействие с карбоксилами на поверхности $МУНТ_{ОК}$, по механизму: ОСНТ и ТЕТА: CNT-COOH + H2N-R = CNT-COO-] • H3N + -R [8].

В результате проведенных исследований установлены частотные зависимости проводимости и показано, что введение УНТ позволяет повысить электрическую проводимость (УНТ 0,05 См/см, ОУНТ 0,09 См/см), получая при этом из диэлектрика электропроводный материал.

Выявлены механизмы проводимости и показано, что при изменении концентрации нативных и функцианализированных МУНТ в ПКМ могут формироваться 2 участка проводимости, характерные для полупроводников и проводников.

Список литературы:

1. Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O., et al. The conductivity of polymer composites (review) // Вестник Казанского технологического университета. 2012. - № 20. - С. 96-107.

2. Яковлев Е.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В. и др. Исследование влияния физико-химических методов модификации наполненной клеевой эпоксидной композиции // Дизайн. Материалы. Технология. - 2013. – Т. 5. - № 30. - С. 149-152.

3. Nadeem Q.A., Fatima T., Prinsen P., et al. Electroconductive composites from polystyrene block copolymers and Cu–Alumina filler. *Materials,* 2016, Vol. *9, no. 12, pp.* 989.

4. Delmonte J. Electroconductive polymer/metal Composites. In: Metal/Polymer Composites, Springer, 1990, pp. 77-101.

5. Ilinykh I.A., Muratov D.S., Gorshkov N.V., et al. Influence of MWCNT concentration on electrical conductivity of ethylene-1-octene composites. Nanomechanics Science and Technology, 2014, Vol. 5, no. 3, pp. 223–228.

6. Dang Z.M., Wang L., Yin Y., et al. Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites. Advanced Materials, 2007, Vol. 19, p. 852.

7. Dyachkova T.P., Melezhyk A.V., Gorsky S.Yu., et al. Some aspects of functionalizationand modification of carbon nanomaterials. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2013, Vol. 4, no. 5, pp. 605–621.

8. Burmistrov I.N., Shatrova N.V., Mostovoy A.S., et al. Mechanical properties of (surface-modified potassium polytitanate small additives)/epoxy composite materials. Polymer Engineering and Science, 2014, Vol. 54, no. 12, pp. 2866–2871.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА, НАНЕСЕННОГО НА ДИАТОМИТОВЫЙ НОСИТЕЛЬ

CHROMATOGRAPHIC ADSORBENT BASED ON FLUORINATED POLYIMIDE SUPPORTED SUPPORTEDON DIATOMITE

Elena Yakovleva
PhD in Chemistry, Researcher
G.K. Boreskov Institute of Catalysis
Novosibirsk State University
Novosibirsk, Russia
E-mail: yakovl@catalysis.ru
Inna Shundrina
PhD in Chemistry, Senior Researcher
N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry
Novosibirsk, Russia
E-mail: ishund@nioch.nsc.rus

Яковлева Елена Юрьевна
к.х.н., научный сотрудник
Институт Катализа им. Г.К. Борескова
Россия, г. Новосибирск
E-mail: yakovl@catalysis.ru
Шундрина Инна Казимировна
к.х.н., с.н.с.
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Россия, г. Новосибирск
E-mail: ishund@nioch.nsc.rus

АННОТАЦИЯ

Полиимиды являются идеальными прекурсорами для получения молекулярно-ситовых мембран. Содержание CF_3 групп в структуре полиимида увеличивает его свободный объем и позволяет регулировать гидрофильность, проницаемость и селективность мембран. Полиимиды являются термо- и химически стабильными полимерами. Поэтому могут быть перспективными материалами для разработки новых высокоселективных хроматографических сорбентов.

ABSTRACT

Polyimides are ideal precursors for the production of molecular sieve membranes. The content of CF3 groups in the structure of polyimide increases its free volume and allows to regulatehydrophilicity, permeability and selectivity of membranes. Polyimides are thermo- and chemically stable polymers. Therefore, they can be promising materials for the development of new highly selective chromatographic sorbents.

Ключевые слова: фторированные полиимиды; диатомитовый носитель; хроматографические сорбенты.

Keywords: fluorinated polyimide; diatomite; chromatographic sorbent.

В данной работе [1, 2] исследованы условия получения разделительных слоев на основе фторированного полиимида (**ПИ**) и диатомита ХромосорбаPNAW при термообработке в интервале от интервале от 250 до 1100^{o}C, рис. 1.

С увеличением температуры термообработки происходили значительные изменения текстурных характеристик (табл. 1) и хроматографических свойств сорбентов.

При T=350^{0}C сформирован слой, на котором порядок выхода углеводородов подобен их хроматографическому поведению на неподвижных фазах типа OV-101; при T=500^{0}C получен карбонизированный слой, который разделяет

постоянные газы и углеводороды как на пористых полимерах, ацетилен выходит между этиленом и этаном; приT=700^{0}C на поверхности формируются более упорядоченные структуры, при этом средний диаметр пор уменьшаетсяи индексы удерживания углеводородов группы C_1-C_2 увеличиваются с увеличением размера молекул, рис.2.

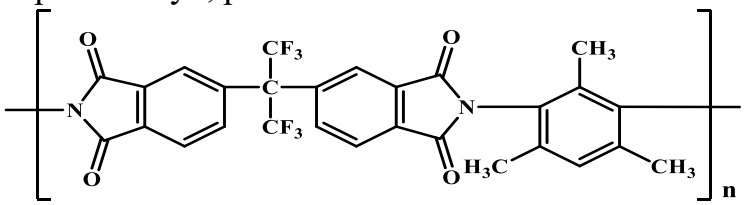


Рис.1. Структура **ПИ**, синтезированного из4,4'-(гексафтороизопропиледен) дифталевого ангидрида и 2,4,6 - триметил-м-фениленедиамина

Таблица 1. Текстурные характеристики сорбентов.

Параметры	Образцы сорбентов					
°C	250	350	500	700	900	1100
A_{BET}, m^2/g	28.9	78.4	104.2	113.4	87.9	30.9
A_{μ}, m^2/g	25.6	53.8	82.9	102.4	82.8	21.3
$D_{M,}$ Å (Langmuir)	26.4	21.3	18.4	17.7	17.9	43.2

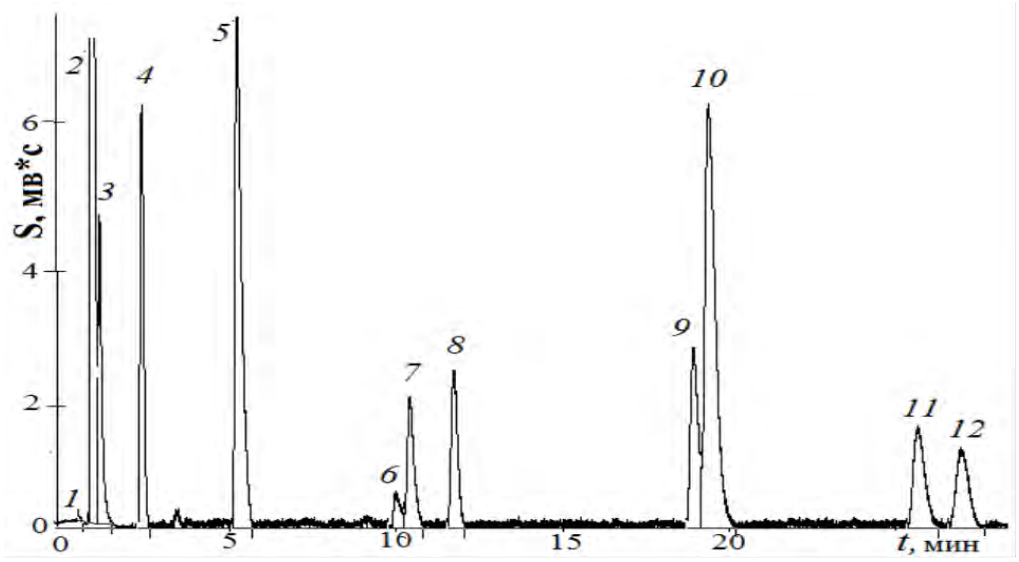


Рис.2. Разделение углеводородов C_1-C_4и постоянных газов (700 °C).
1 - водород, 2- воздух, 3- окись углерода, 4- метан, 5 - двуокисью углерода, 6 - ацетилен, 7 - этилен, 8 - этан, 9 - пропилен, 10 - пропан, 11 - изобутана, 12 - н-бутан.

Список литературы:

1. Яковлева Е.Ю.,Шундрина И.К., Герасимов Е.Ю. и др. Формирование разделительных слоев в условиях термотренировки адсорбентов, модифицированных фторированным полиимидом// Журнал физической химии. - 2014. - Т. 88. - № 3. - С. 508 – 516.

2. Яковлева Е.Ю., Шундрина И.К., Герасимов Е.Ю.Высокотемпературные разделительные слои на основе фторированного полиимида и диатомитового носителя // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91. - № 9. - С. 1579 – 1587.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В КОМБИНИРОВАННОМ НИТРАТ-СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THERMAL-EXPANDING COMPOUNDS OF GRAPHITE IN COMBINED NITRATE-CONTAINING ELECTROLYTE

Elena Yakovleva
PhD in Chemistry, Associate Professor
Saratov State Technical University
Named After Yu.A. Gagarin
Saratov, Russia
E-mail: aw_71@mail.ru
Andrey Yakovlev
DScTech, Professor
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov
State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
E-mail: aw_71@mail.ru
Sergey Zabud'kov
PhD in Chemistry, Associate Professor
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov
State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
Lidia Rakhmetulina
Postgraduate Student
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov
State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia
Frolov Ivan
Postgraduate Student
Engels Technological Institute (Branch) of Saratov
State Technical UniversityNamed After Yu.A. Gagarin
Engels, Russia

Яковлева Елена Владимировна
к.х.н., доцент
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А.Гагарина
Россия, г. Саратов
E-mail: aw_71@mail.ru
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор
Энгельсский технологический институт филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
E-mail: aw_71@mail.ru
Забудьков Сергей Леонидович
к.х.н., доцент
Энгельсский технологический институт филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Рахметулина Лидия Анатольевна
аспирант
Энгельсский технологический институт филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс
Фролов Иван Николаевич
аспирант
Энгельсский технологический институт филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
Россия, г. Энгельс

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние режима анодной обработки графита в нитрат-содержащем электролите на кинетику образования терморасширяющихся соединений. Приведены рекомендации по реализации технологически электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений в азотнокислых электролитах.

ABSTRACT

The effect of the graphite anodic treatment conditions in the electrolyte containing the nitrate to thermally expanding the kinetics of the compounds. The recommendations for the implementation of technology of electrochemical synthesis thermally expandable graphite compounds in nitrate electrolytes.

Ключевые слова: Терморасширяющиеся соединения графита; соединения внедрения графита; терморасширенный графит.

Keywords: Thermally expandable graphite compounds; compounds graphite implementation; thermally expanded graphite.

При использовании электрохимической технологии синтез терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ) осуществляется в управляемом режиме, при этом не требуется электролит высокой чистоты, что дает принципиально новую возможность использовать растворы, содержащие анионы (NO_3^-, HSO_4^-), например, отработанные растворы гальванических производств. Использование таких растворов значительно снижает себестоимость продукта.

Для выбора режимов анодного интеркалирования графита в электролитах на основе отработанного азотнокислого раствора травления были проведены потенциостатические и гальваностатические исследования. В качестве электролита для анодной обработки графита использовался отработанный раствор травления деталей из медных сплавов с предприятия ООО ЭПО «Сигнал» (г. Энгельс, Саратовская обл.). Данный раствор содержит в своем составе 63 % азотную кислоту и катионы металлов, преимущественно меди (≈16 г/л).

Синтез образцов ТРСГ в потенциостатическом и гальваностатическом режимах на дисперсном графите осуществляли в специальной ячейке с подпрессованным слоем графита к платиновому токоотводу, подробно описанной в работе. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребрянного электрода сравнения.

На основе ранее проведенных исследований [2] был выбран диапазон потенциалов 1,8 ÷ 2,4 В, при которых целесообразно проводить потенциостатический синтез в отработанном травильном растворе. Так же, основываясь на параметрах потенциостатического синтеза, нами был проведен синтез в гальваностатическом режиме. Согласно литературным данным [1], на сегодняшний день не существует оборудования с высокой производительностью, чтобы проводить анодную обработку графита в потенциостатическом режиме. Однако, гальваностатическая обработка дает такую возможность и позволяет управлять токовой нагрузкой, в результате чего мы можем вести синтез с более быстрым сообщением требуемой удельной ѐмкости.

Время синтеза, как в потенциостатическом, так и гальваностатическом режиме было ограничено достижением удельной емкости 200 мА·ч/г, для получения интеркалированных соединений графита с высокой степенью терморасширения. Выбор данной удельной емкости основывается на ранее проведенных исследованиях в растворах чистой азотной кислоте [1].

На рис. 1 приведены характерные потенциостатические кривые на графите в отработанном растворе травления при различных потенциалах анодной обработки. Резкий спад потенциостатической кривой характеризуется индукционным периодом подготовки графитовой матрицы. В этот период происходит окисление ПФГ, а так же подготовка графитовой матрицы к интеркалированию. Необходимо заметить, что данный период не зависит от потенциала анодной обработки и для всех кривых равен примерно 20 минутам. Аналогичные результат мы можем видеть и при гальваностатическом синтезе (рис. 2). На рис. 2, практически для всех кривых, мы можем наблюдать резкий подъем с выходом на небольшую площадку, соответствующую окислению ПФГ. Дальнейший подъем тока связан с началом процесса интеркалирования.

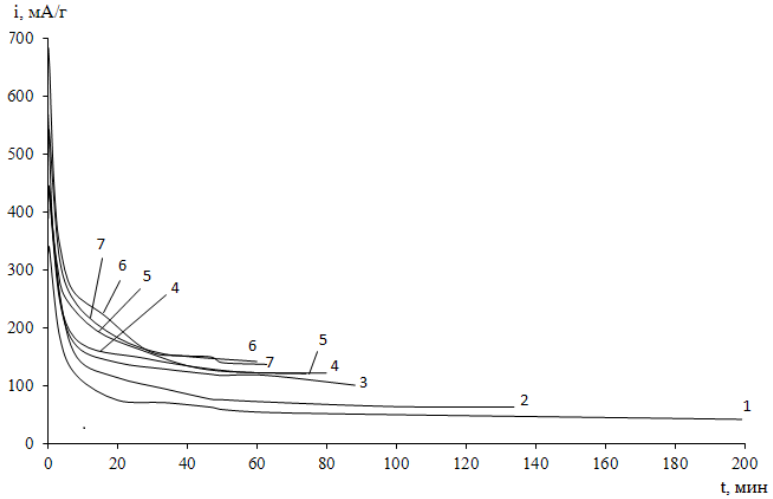


Рис.1. Анодные потенциостатические кривые на дисперсном графите в отработанном растворе травления (63 % HNO_3) ($Q_{уд}$ = 200 мА·ч/г): 1 - 1,8 В; 2 - 1,9 В; 3 - 2,0 В; 4 - 2,1 В; 5 - 2,2 В; 6 - 2,3 В; 7 - 2,4 В.

При потенциостатическом режиме, с увеличением потенциала, возрастает и средняя величина плотности тока площадки, а, соответственно, сокращается и время анодной обработки, что особенно ярко видно, если сравнивать кривые 1 (1,8 В) и 3 (2,0 В).

Средний ток для кривой 3 (рис. 1), соответствующей потенциалу 2,0 В, равен примерно 136 мА/г, в свою очередь, в гальваностатическом режиме для сопоставимых токов потенциал поднимается лишь немного выше 1,9 В.

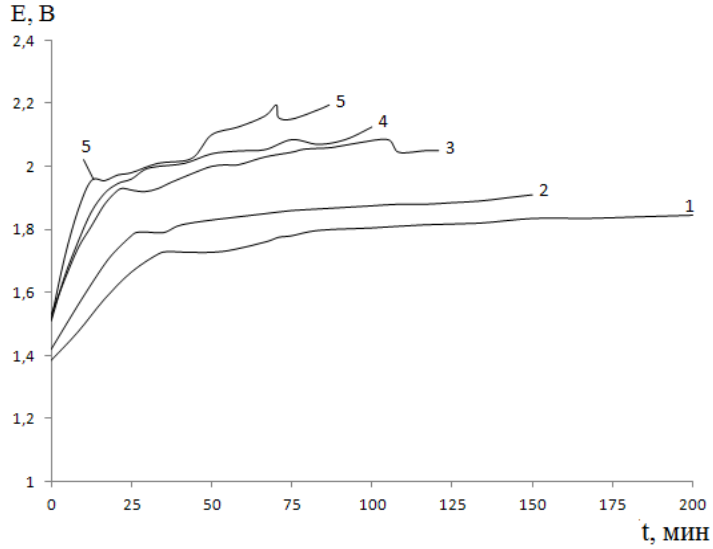


Рис.2. Анодные гальваностатические кривые на дисперсном графите в отработанном растворе травления (63 % HNO_3) ($Q_{уд}$ = 200 мА·ч/г): 1 - 60 мА/г; 2 - 80 мА/г; 3 - 100 мА/г; 4 - 120 мА/г; 5 - 140 мА/г.

Таким образом, оба метода позволяют варьировать один из параметров, ток – при гальваностатическом режиме, либо потенциал – при потенциостатическом, однако, гальваностатический режим позволяет проводить синтез за меньшее время, снижая затраты электроэнергии. Таким образом, можно сделать вывод, что для получения ТРСГ в промышленных масштабах потенциостатический режим синтеза целесообразно заменить на гальваностатический.

Список литературы:

1. Забудьков С.Л., Медведева М.В., Мокроусов А.А. и др. Применение в электрохимическом синтезе терморасширяющихся соединений графита электролитов на основе гальванических отходов вместо растворов кислот // Восьмая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология». Троицк, 2012. – С. 182–183.

2. Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В. и др. Выбор и обоснование конструкции электролизера для синтеза гидросульфата графита // Журнал прикладной химии. – 1999. - № 5. - С. 767–772.

СЕКЦИЯ 4.

МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ

ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА БОЭМА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА

LIMITATIONS OF THE BOEM'S METHOD IN THE GRAPHITE OXIDE FUNCTIONALIZATION STUDY

Natalya Alemasova
PhD in Chemistry, Research Fellow
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk, Ukraine
E-mail: nv.alemasova@yandex.ru
Michael Savoskin
PhD in Chemistry, Senior Research Fellow
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk Ukraine
E-mail: m.savoskin@yandex.ru
Alexander Vdovichenko
PhD in Chemistry, Senior Research Fellow
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk Ukraine
E-mail: vdovychenko@mail.ru
Lyudmila Prokofieva
Lead Engineer
L.M. Litvinenko Public Institute of Physical Organic and Coal Chemistry
Donetsk Ukraine
E-mail: prokof_eva@list.ru

Алемасова Наталья Витальевна
к.х.н., научный сотрудник
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк. Украина
E-mail: nv.alemasova@yandex.ru
Савоськин Михаил Витальевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк, Украина
E-mail: m.savoskin@yandex.ru
Вдовиченко Александр Николаевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк, Украина
E-mail: vdovychenko@mail.ru
Прокофьева Людмила Алексеевна
ведущий инженер
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
г. Донецк, Украина
E-mail: prokof_eva@list.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы процессы, протекающие при кислотно-основном титровании водных суспензий оксида графита, полученного по модифицированным методам Хаммерса и Броди. Рассмотрены источники ошибок при количественном определении функциональных групп кислого характера в оксиде графита методом Боэма. Показано, что для оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса, титриметрический метод Боэма неприменим.

ABSTRACT

The processes occur in the acid-base titration of aqueous suspensions of graphite oxide obtained by the modified Hammers or Brody methods were studied. The errors sources in the quantitative determination of graphite oxide acid functional groups by Boehm titrimetric method are considered. It was shown that Boehm's method is not applicable for the Hammers graphite oxide.

Ключевые слова: оксид графита; функциональные группы; метод Боэма.
Keywords: graphite oxide; functional groups; Boehm's method.

Несмотря на многочисленные исследования оксида графита, определение его состава и количественная оценка степени его функционализации остаются

проблематичными. Связано это со сложностью и, отчасти, непостоянством структуры самого объекта исследования: на состав оксида графита влияют как технические характеристики используемого графита, так и тип окислителя, условия проведения синтеза и пр. Метод обратного титрования Боэма стал классическим для определения количества функциональных групп кислотного характера в углеродных материалах – окисленных активированных углях, гуминовых и фульвокислотах, функционализированных нанотрубках и графеноподобных частицах, оксиде графита и пр. [1]. Метод включает обработку водной суспензии материала основаниями различной силы ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH) с последующим титрованием непрореагировавшего реагента раствором кислоты.

Для объяснения кислотных свойств водной суспензии оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса, авторы [2] предложили новую «динамическую структурную модель» оксида графита, согласно которой он изначально практически не содержит кислотных групп, но действие воды сопровождается нарушением целостности графитового слоя, разрывом C-C связей и дополнительной генерацией ионов гидроксония. Такой взгляд на строение и свойства оксида графита означает невозможность применения титриметрических методов (а также, видимо, и других методов анализа, предусматривающих контакт оксида графита с водой) для оценки его степени функционализации. Для проверки этого вывода мы провели исследование поведения оксида графита различного происхождения в водной среде.

В ходе работы были исследованы процессы, протекающие при кислотно-основном титровании водных суспензий оксидов графита различного происхождения. Оксиды графита синтезировали по методам Хаммерса (ОГ-Х) [3] и Броди (ОГ-Б) [4] окислением природного графита Formula BT 2935APH (Superior Graphite Co, USA) дисперсностью 18 мкм с содержанием углерода 99.95 %. Определен элементный состав ОГ-Х и ОГ-Б, % мас.: C – 34.03 и 41.37; H – 3.71 и 3.42; S – 1.61 и менее 0.01.

Из полученных образцов оксида графита были приготовлены водные суспензии (50 мг/см^3, 0.1 M NaCl). Значение pH водной суспензии ОГ-Б составило 4.20 ± 0.06, суспензия ОГ-Х оказалась более кислой - pH 3.03 ± 0.04. Титрование водной фазы после отделения ОГ-Х показало присутствие серной кислоты, а вторично суспендированный осадок ОГ-Х имеет pH 4.17 ± 0.04. Определенное титриметрическим анализом количество серной кислоты соответствует количеству серы, имевшемуся в образце исходного ОГ-Х. Это можно объяснить тем, что серная кислота в исследуемом ОГ-Х находится в межслоевом пространстве, судя по тому, что полностью удалить ее при синтезе путем промывки практически невозможно. Последующее высушивание оксида графита, по-видимому, приводит к деинтеркалированию серной кислоты, в результате чего она легко переходит в воду при приготовлении суспензии. То есть, более высокая кислотность водной суспензии ОГ-Х, по сравнению с ОГ-Б, обусловлена именно присутствием серной кислоты, а не природой функциональных групп ОГ-Х. Это

обстоятельство является источником систематических ошибок при определении общего содержания групп кислотного характера методом Боэма.

Следует отметить, что прибавление щелочи к суспензии оксида графита при кислотно-основном титровании приводит к еѐ потемнению. Этот эффект для ОГ-Х необратим и более выражен, чем для ОГ-Б. Установлено [2], что при обработке раствором щелочи водной суспензии ОГ-Х образуются карбонаты. Для изучения этого явления мы к водной суспензии ОГ-Х или ОГ-Б добавляли раствор щелочи (0.1 М NaOH) до pH 11, реакционную смесь продували потоком аргона в течение 2 часов. Далее в реакционную смесь добавляли избыток 0.1 М HCl и улавливали выделяющийся углекислый газ насыщенным раствором $Ba(OH)_2$. При повторной обработке суспензии ОГ-Х щелочью также отмечено образование карбонатов. Аналогичные манипуляции с суспензией ОГ-Б не приводят к выделению CO_2, то есть, декарбоксилирование в присутствии щелочи характерно лишь для ОГ-Х.

Таким образом, в предлагаемой работе установлены два источника систематических ошибок при определении содержания кислотных групп в ОГ-Х по методу Боэма. Прежде всего, это присутствие в значительных количествах серной кислоты, трудно удаляемой в процессе синтеза и очистки ОГ-Х. Кроме того, обратное титрование с предварительным добавлением щелочи приводит к декарбоксилированию ОГ-Х и, соответственно, к искаженным результатам. При этом для оксида графита, синтезированного по методу Броди, применимость метода Боэма не вызывает сомнений.

Список литературы:

1. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon-blacks and other carbons. Carbon, 1994, Vol. 32, no 5, pp. 759-769.

2. Dimiev A.M., Alemany L.B., Tour J.M. Graphene oxide. Origin of Acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. ACS Nano, 2013, Vol. 7, no. 1, pp. 576-588.

3. Hummers W.S. Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, 1958, Vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339.

4. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, Vol. 149, pp. 249-259.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF CARBON NANOPARTICLES ON THERMAL CONDUCTIVITY OF PLASTIC LUBRICANTS

Al-Saadi Dar Ali.Yusif
PhD Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: dar-alsaadi@mail.ru
Vladimir Pershin
DScTech, Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: pershin.home@mail.ru
Alexander Divin
DScTech, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: agdv@yandex.ru
Galina Mozgova
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
Valery Ostrikov
DScTech, Laboratory Head
All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture
Tambov, Russia
E-mail: viitin-adm@mail.ru

Аль-Саади Дар Али Юсуф
аспирант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: dar-alsaadi@mail.ru
Першин Владимир Федорович
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: pershin.home@mail.ru
ДивинАлександр Георгиевич
д.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: agdv@yandex.ru
Мозгова Галина Владимировна
д.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
Остриков Валерий Васильевич
д.т.н., зав. лабораторией
ФГБНУ «ВНИИТИН»
Россия, г. Тамбов
E-mail: viitin-adm@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований зависимости теплопроводности композиций на основе смазок «Солидол-Ж» и «Литол-24» от концентрации графена в диапазоне 0,05 – 0,2 %. Исследования проводились с применением модернизированного прибораИТ-λ-400.

ABSTRACT

The results of studies of the dependence of the thermal conductivity of the compositions of greases "Solidol-G" and "Litol-24" on the concentration of graphene in the range of 0.05 % to 0.2 %. The studies were carried out with the use of the upgraded device IT-λ-400.

Ключевые слова: графен; теплопроводность; смазки.
Keywords: graphene; thermal conductivity; lubrication.

К смазочным материалам предъявляется комплекс повышенных служебных требований по различным свойствам, в том числе по износостойкости, снижению трения, отводу выделяющегося тепла, стабильности свойств во времени и др. Соблюдение этих требований

позволяет обеспечить эффективную и долговечную работу машин и механизмов.

В последние годы для улучшения качества смазочных материалов широко используются добавки в виде наночастиц различного состава (металлы, оксиды, полимеры, углерод). Известно, что углеродные частицы нанометрового диапазона обладают смазывающим эффектом. Кроме этого, углеродные нанотрубки и графеновые нанопластинки обладают более высокой теплопроводностью по сравнению с теплопроводностью базовых смазочных материалов (до 5000 Вт/(м·К) против 0,1..0,25 Вт/(м·К)), и поэтому смазочные композиции на их основе способны лучше отводить тепло от зоны трения, увеличивая тем самым долговечность механизма в целом.

Одним из наиболее перспективных модификаторов смазочных материалов является графен, производимый в ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов).

С целью исследования влияния концентрации наночастиц графена на теплопроводность композиций на основе смазок «Солидол-Ж» и «Литол-24» были проведены эксперименты с применением модернизированного прибора ИТ-λ-400.С каждой из смазок по методике, изложенной в[1],готовили по четыре пробы с содержаниемграфена: 0,05; 0,1; 0,15 и 0,2%.

Модернизированный прибор ИТ-λ-400 позволяет определять теплопроводность как твердых, так и жидких,и пастообразных материалов.

Измерительный блок прибора (рис.1) включает в себя нагреватель *5*, тепловой поток от которого проходит через тепломер с преобразователем теплового потока *9,* контактную медную пластину, в ампулу с исследуемым образцом (исследуемой жидкостью) *1* и далее в стержень *5*. Охранный колпак *3* вместе с нагревателем *4* образуют адиабатическую оболочку, предназначенную для предотвращения теплообмена исследуемого образца с внешней средой.

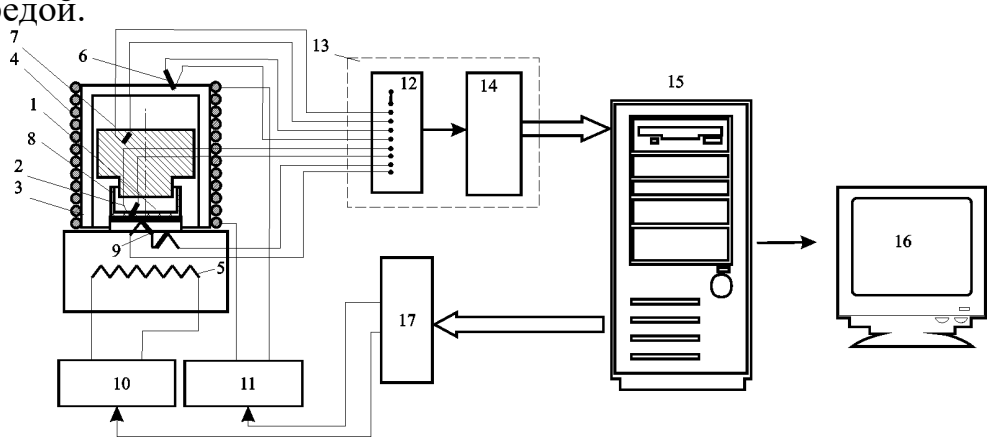


Рис.1. Функциональная схема модернизированного прибора ИТ-λ-400.

Температура оболочки в процессе эксперимента поддерживается равной температуре стержня за счет изменения мощности нагревателя в зависимости от разности термо-э.д.с. преобразователей *6* в соответствии с ПИД-законом регулирования. Кроме этого, в эксперименте регистрируются температуры стержня, медной контактной пластины *3*, и тепловой поток, измеряемые

соответственно при помощи преобразователей *2*, *7* и *9*. Темп разогрева образца поддерживается постоянным и может регулироваться в пределах 0,02÷0,15 K/c за счет управления мощностью нагревателя *1*.

Результаты калибровки на стандартных образцах показали [2], что погрешность измерения не превышает 7 %. Исследование зависимости теплопроводности смазочных композиций от концентрации наночастиц показали, что теплопроводность смазки пропорциональнаконцентрации содержащегося в ней графена (рис. 2), но в тоже время значительно меньше ожидаемой – менее 0,5 Вт/(м·К).В дальнейшем предполагается проведение исследований влияния концентрации наночастиц на эффективную теплопроводность смазок при сдвиговом течении. Ожидается, что теплопроводность такой смазки будет гораздо выше за счет образования микровихрей при закручивании наночастицы в сдвиговом потоке и появления, вследствие этого, конвективной составляющей теплопередачи.

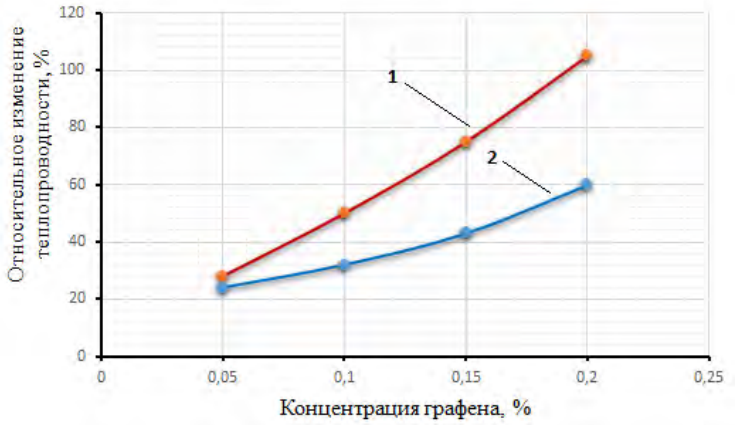


Рис.2. Зависимость относительного изменения теплопроводности смазок от концентрации графена (1 – Литол-24, 2 – Солидол-Ж).

Список литературы:

1. Al-Saadi D.A.Y., Pershin V.F., Salimov B.N., et al. Mechanical activation of graphite lubricant in high-speed planetary mill. Transactions of TGTU, 2016, Vol. 22, No. 4, pp. 633-641.

2. Divin A.G., Mischenko S.V., Ponomarev S.V., et al. Automated measuring system for determining the thermophysical characteristics of polymeric materials. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostics of materials, 2008, Vol. 74, No. 8, pp. 42-45.

ОЦЕНКА СТРАТЕГИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НАНОИНДУСТРИИ НА ПРИМЕРЕ «ДОРОЖНЫХ КАРТ»

EVALUATION OF STRATEGIC DIRECTIONS OF NANOINDUSTRY DEVELOPMENT ON THE EXAMPLE OF «ROAD MAPS»

Alexandra Edapina
Undergraduate Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: edapinaal@gmail.com
Tatiana Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: tpasko@yandex.ru
Anastasia Pasko
Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: paskonastya2013@gmail.com

Едапина Александра Борисовна
магистрант
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: edapinaal@gmail.com
Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: tpasko@yandex.ru
Пасько Анастасия Александровна
студент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: paskonastya2013@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы, связанные с использованием дорожных карт в наноиндустрии. Анализируетсяихструктура, целевыепоказателиисодержание.

ABSTRACT

It was developed the issues related to the use of road maps in the nanoidustry. It`s examined the structure, goals and content.

Ключевые слова: форсайт; дорожная карта; наноиндустрия.
Keywords: forsyth; the road map; nanoindustry.

В области нанотехнологий дорожные карты активно используются последние два десятилетия. Одним из важнейших документов, определяющих перспективы развития наноиндустрии в России, является президентская инициатива «Стратегия развития наноиндустрии». В этой программе содержится следующая формулировка: «Дорожные карты – детальный комплексный план достижения поставленной цели, выбранной в результате научного предвидения. Основан на построении связной графической сети действий (мероприятий), направленной во времени. Узлы сети обозначают этапы развития технологий или моменты принятия стратегических управленческих решений».

Во многих зарубежных странах дорожные карты признаны одним из самых эффективных методов планирования, прогнозирования и управления в различных сферах, в том числе и в области нанотехнологий. Дорожные карты дают возможность просматривать вероятные сценарии развития, потенциальную рентабельность предпринимаемых шагов, выбирать оптимальные пути. Результатом составления дорожных карт становится план,

учитывающий альтернативные пути развития объекта и намечающий точки принятия стратегически важных решений. Отличие дорожной карты от целевых программ состоит в том, что она характеризует развитие соответствующего объекта во времени, предусматривает конкретные показатели эффективности и результаты, которые должны быть достигнуты.

Термин «Science and technology roadmapping» («технологические дорожные карты», «технологическая стратегическая маршрутизация») объединяет ряд исследовательских подходов, направленных на прогноз технического развития, инновационных продуктов и рамочных условий в будущем. Обычно дорожная карта представляет собой графическую схему, алгоритм, отображающий важнейшие шаги и ожидаемые результаты этих шагов (рис. 1). Также на этой схеме могут отображаться необходимые инвестиции, возможные риски и отдача.

Рис.1. Структура дорожной карты(фрагмент презентации К. Вишневского «Форсайт и дорожные карты в сфере новых материалов: опыт НИУ ВШЭ» [1]).

Дорожная карта взаимосвязанным образом определяет несколько целевых результатов (показателей), строится на основе вероятностных допущений, имеет несколько путей достижения поставленных целей, причем все точки выбора возможных вариантов дальнейшего движения по дорожной карте имеют набор условий (критериев) для принятия решения. При создании дорожных карт учитываются научные и производственные возможности в целом, а не возможности отдельных производителей или научных коллективов.

ОАО «РОСНАНО» рассматривает научное прогнозирование как один из своих основных видов деятельности. Методика «технологических дорожных карт» является основным инструментом концентрации усилий государства ибизнеса на наиболее перспективных направлениях развития наноиндустрии, именно поэтому ОАО «РОСНАНО» активно использует данную методику внаучном прогнозировании (рис. 2).

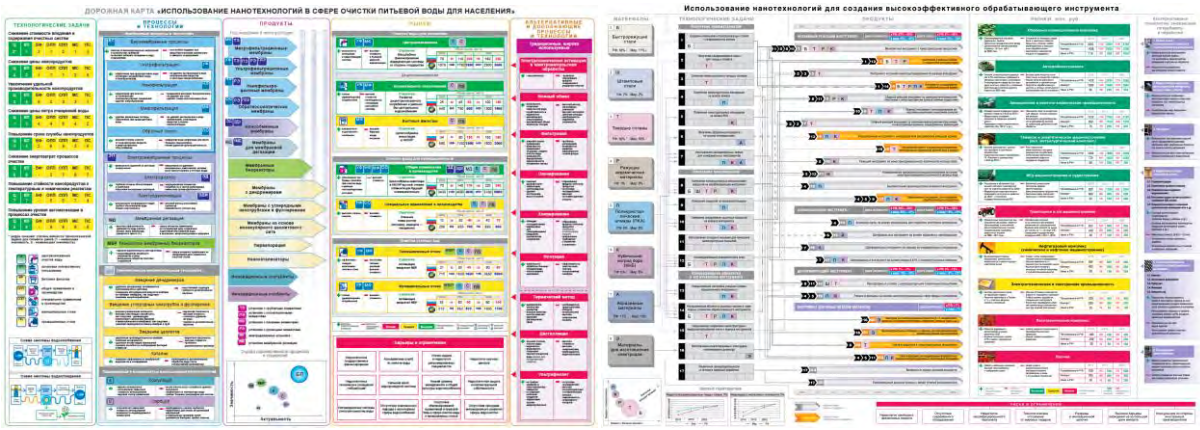


Рис.2. Примеры дорожных карт, разработанных ОАО «РОСНАНО».

Дорожная карта «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса» обобщает мнение экспертного сообщества о важнейших нанотехнологиях и промежуточных продуктах, созданных на их основе, которые используются или могут использоваться в сфере атомного энергопромышленного комплекса [2]. Карта описывает нанокомпоненты и нанотехнологии, используемые в элементах ядерного острова реакторов АЭС, а также связанные с обращением радиоактивных материалов в рамках ядерного топливного цикла. В дорожной карте оценивается возможности нанотехнологий по обеспечению важнейших потребительских свойств соответствующих компонентов, позволяющие сформировать существенные конкурентные преимущества для предприятий атомного энергопромышленного комплекса и внести вклад в решение ключевых задач отрасли.

Дорожная карта «Использование нанотехнологий для создания высокоэффективного обрабатывающего инструмента» [3]. Дорожная карта описывает структуру спроса на обрабатывающий инструмент и указывает перспективные рынки для его применения. Дорожная карта оценивает возможности нанотехнологий по обеспечению ключевых потребительских свойств обрабатывающего инструмента, позволяющие сформировать существенные конкурентные преимущества для него. Временной горизонт дорожной карты– до 2020г.

Известная американская организация Foresight Nanotech Institute в конце 2007 года опубликовала Дорожную Карту развития нанотехнологий [4]. Почти на 200 страницах документа описаны перспективы развития нанотехнологий по 39 направлениям, составлены прогнозы технологического прогресса и его приложений. По мнению авторов, производство атомарной точности будут играть все возрастающую роль в области высокоточных производств, наращивая объемы производства и функциональные возможности изделий.

Авторами [5] рассмотрены национальные программы развития нанотехнологий с использованием методов «Форсайт». По их мнению, восьмой японский прогноз (2005 г.) является характерным примером национального Форсайт-проекта, в котором нанотехнологии рассматриваются

в качестве одного из приоритетных направлений инновационного развития. Нанотехнологическая тематика в прогнозе распределена по подразделам, каждому подразделу данакраткая характеристика в плане его научной и экономической значимости. Благодаря этому прогнозу дана оценка сроков получения принципиально значимых нанотехнологических решений, которые в дальнейшем смогут найти практическое применение.

Одним из наиболее масштабных исследованийсовременного научно-технологического пространстваявляется работа «Глобальная технологическая революция – 2015», подготовленная американской аналитической корпорацией RANDв 2001 г. и актуализированная в 2006 году в работе «Глобальная технологическая революция – 2020». В исследовании рассматривались глобальные технологические тренды, анализировались их возможные влияния на развитие информационных технологий, а также на различные стороны экономической и социальной жизниобщества.

По мнению американских исследователей, главными направлениями современного научно-технологического развития являются био- и нанотехнологии, разработка и создание новых материалов и информатизация.

Список литературы:

1. Вишневский К. ДК «Использование нанотехнологий в производстве светодиодов» // Второй международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство.» 2015. URL: http://itp-forum.ru/conf2015/documents/Section_prezentations/ПЗ_МТФ_Вишневский.pdf (Дата обращения 09.10.2017).

2. Пояснительная записка к дорожной карте «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса». URL: http://www.rusnano.com/upload/OldNews/Files/33583/current.pdf (Дата обращения 09.10.2017).

3. Дорожная карта «Использование нанотехнологий для создания высокоэффективного обрабатывающего инструмента» // ВНИИИНСТРУМЕНТ. Всероссийский научно-исследовательский инструментальный институт. URL: http://www.vniiinstrument.ru/information/aboutnii/nanotech.php (Дата обращения 09.10.2017).

4. Дорожная карта нанотехнологий // Нанотехнологическое сообщество «Нанометр». URL: http://www.nanometer.ru/2008/03/24/12063527806202_7646.html (Дата обращения 09.10.2017).

5. Соколов А.В., Карасев О.И. Форсайт и технологические дорожные карты для наноиндустрии // Российские нанотехнологии. - 2009. - Т. 4. - №3-4. - С.8-15.

ЭКСПРЕСС АНАЛИЗ И МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

RAPID ANALYSIS AND METHOD OF DETERMINING THE NUMBER OF GRAPHENE LAYERS IN THE EXPERIMENTAL-INDUSTRIAL PRODUCTION

Alexey Osipov
PhD in Chemistry, Leading Engineer
Tambov State Technical University
Tambov,Russian
E-mail:aleksey.osipov@mail.ru

Осипов Алексей Александрович
к.т.н., ведущий инженер
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail:aleksey.osipov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика, машинное и программное обеспечение экспресс анализа определения количества слоев графена в коллоидном растворе. Экспресс анализ основан на определении количества слоев частицы в зависимости от поглощѐнного ей света.

ABSTRACT

The developed method, machine and software, the Express analysis of determining the number of graphene layers in the colloidal solution. Express analysis based on the number of layers of particles depending on the absorbed its light.

Ключевые слова: графен;количество слоев.
Keywords: graphene; the number of layers.

Проблема оценки качества и стабильности выпускаемой продукции крайне важна при производстве в любой сфере. Однако, в наноиндустрии ввиду малого размера частиц материала, для оценки качества продукции приходится применять дорогостоящее аналитическое оборудование. К такому типу оборудования относятся: электронные микроскопы с большой разрешающей способностью, которые дают изображение частиц материала (рис. 1, 2), дающих представление о количестве слоев. При всей своей информативности, подобные исследования дороги и занимают много времени.

Поэтому, при переходе от лабораторного исследования технологии производства к опытно-промышленному появилась необходимость создать свои методы и аналитические приборы, которые позволяют оценивать качество производимой продукции с минимизацией затрат и времени на проведение анализов. При этом, эти методы и приборы должны давать хорошую сходимость с данными, полученными из сертифицированной лаборатории.

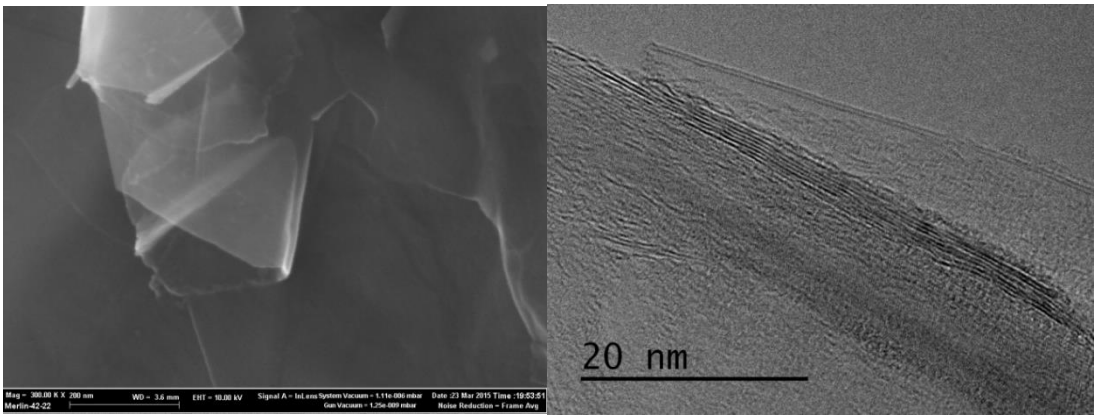


Рис.1. Графеновые структуры.

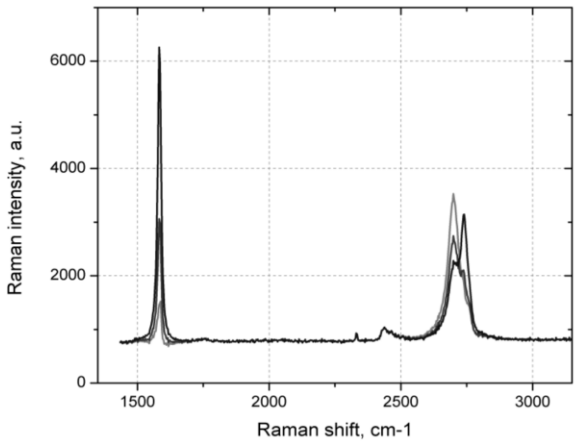


Рис.2. Рамановский спектр одно, двух, трех и более слоев графена.

Нами была создана технологическая линия по производству графенов на базе ООО «НаноТехЦентр» Тамбов. Технология заключается в получении интеркалированного графита с последующим его разбиением в роторно-импульсном и ультразвуковом диспергаторе.

В зависимости от требуемого количества слоев в готовой продукции варианты обработки расширенного графита различны. Для получения многослойных (10 – 25 слоев) графеновых нанопластин достаточно использование роторно-импульсной установки для диспергирования.

Для получения малослойногографена необходима дальнейшая обработка в присутствии ПАВа посредством ультразвукового диспергатора.

В процессе расслоения на отдельные пластинки интеркалированного графитасветопоглащение коллоидного раствора графена увеличивалась и достигало максимума A=1,2 при определенной концентрации графена в растворе. При этом изображение на микроскопе менялось, результаты съѐмки показаны на рис. 3.

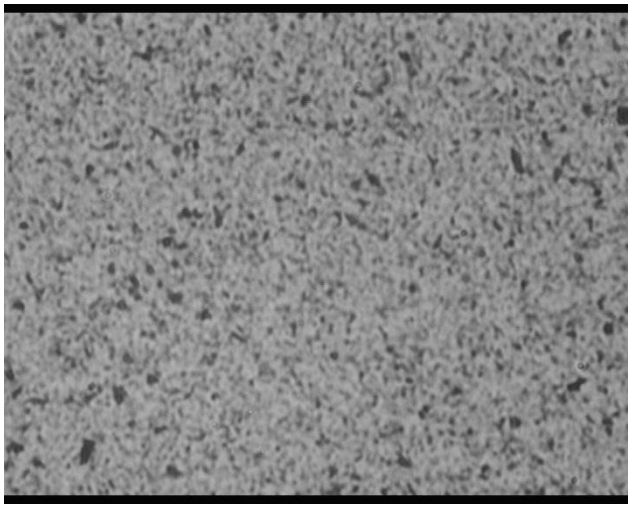


Рис.3. Изображение графеновыхнаноструктур.

Для оценки качества полученного материала нами используются, помимо классических методов оценки, еще два способа. Первый – определение светопоглощения коллоидным раствором графена в воде с добавлением ПАВа. Второй – определение количества и размера частиц, основанное на анализе изображения, полученного с микроскопа, оснащенного видеокамерой (рис.4).

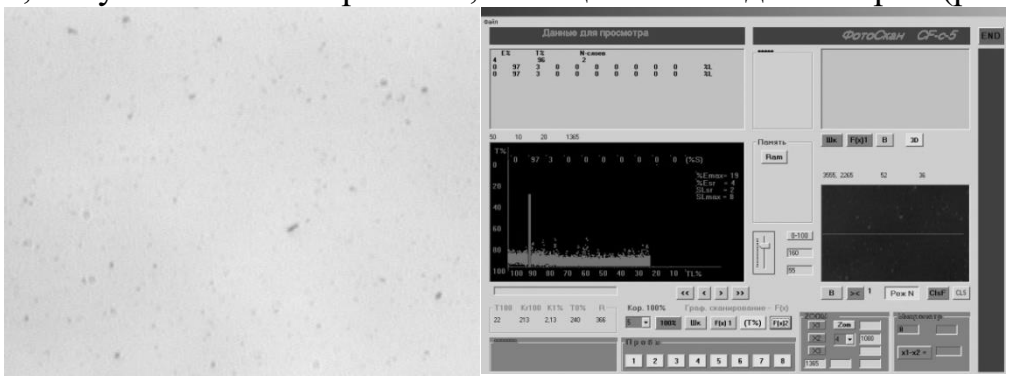


Рис.4. Изображение графеновых частиц и результаты анализа их программой.

Метод основан на подсчете количества частиц и анализе количества поглощѐнного света частицей для определения ее толщины – количества слоев. Основа метода заключается в том, что полученное видеоизображение движущихся частиц графена в жидкости раскладывается на отдельные кадры с их последующей обработкой. На видеоизображении выбирается частица, отслеживается ее путь и анализируется ее размер в процессе ее вращения. Исходя из предположения, что в случае, если частица при повороте имеет максимальную площадь, то она расположена в плоскости предметного стекла микроскопа. Зафиксировав этот кадр и обработав изображения исследуемой частицы по интенсивности поглощения ей света можно с высокой долей вероятности определить количество слоев в этой частице. Далее берется и рассматривается следующая частица с видеоизображения по аналогичному алгоритму. Затем программа делает исходную обработку полученных результатов с выдачей данных о количестве частиц и их распределении по количеству слоев.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИНЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

PECULIARITIES OF DETERMINATION OF LENGTH OF CARBON NANOTUBES

Artem Rukhov
Doctor of technical sciences, assistant professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: artem1@inbox.ru

Рухов Артем Викторович
д.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: artem1@inbox.ru

АННОТАЦИЯ

Настоящая работа посвящена вопросу определения геометрических параметров углеродных нанотрубок на основе информации о значениях геометрической удельной поверхности и истиной плотности. Особое внимание уделено особенностям расчета длины линейных наноструктур.

ABSTRACT

The present work is devoted to the problem of determining the geometric parameters of carbon nanotubes based on information on the value of the geometrical specific surface and the true density. Particular attention is paid to the peculiarities of calculating the length of linear nanostructures.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; удельная поверхность; истинная плотность

Keywords: carbon nanotubes; specific surface area; true density.

Введение. Углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой аллотропную модификацию углерода в виде 1D наноструктур, в последние несколько десятилетий перешли из разряда перспективных материалов в группу основных или вспомогательных компонентов многих продуктов и изделий. Постоянно увеличивается количество материалов, полученных с их применением, таких, как модифицированные полимерные материалы, бетоны специального назначения, токопроводящие составы и чернила, модифицированные фильтрующие перегородки и многое другое. В связи с этим, в настоящее время актуальными являются вопросы, связанные с разработкой и совершенствованием промышленных технологий их получения и развитием доступных и надежных методов контроля качественных характеристик выпускаемой продукции углеродной наноиндустрии. Последний аспект обусловлен необходимостью создания метрологического обеспечения промышленного производства углеродных нанотрубок.

Отличие промышленного производства от получения опытных образцов заключается в том, что достижение требуемого качества конечной продукции не определяется личными качествами исполнителя, а регламентируется технической документацией. Соответственно, техническая документация (технологические регламенты разных уровней, технические условия,

стандарты) должна включать набор характеристик углеродных нанотрубок и методы их определения.

Постановка задачи. Углеродные нанотрубки обладают рядом качественных параметров, каких как внутренний и внешний диаметр, длина, ориентация графенновых слоев, содержание углеродных и не углеродных примесей и др. Измерение перечисленных характеристик продукции наноиндустрии требует применения специфических и дорогостоящих подходов, реализуемых с использованием методов электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и др.

Перед технологами, соответственно, ставится вариативная задача контроля качества выпускаемой продукции, заключающаяся в выборе набора проверяемых характеристик УНТ и периодичности контроля. В частности, проверка каждой партии по всем доступным параметрам приведет к резкому удорожанию продукции, а выборочный контроль может предопределить выпуск некачественных УНТ. Наиболее целесообразным представляется выбор компромиссного варианта, предполагающего контроль качественных параметров с использованием дорогостоящих методов только строго определенных партий, с аттестацией остальных упрощенными специально разработанными подходами.

Решение задачи. Рассмотрим пример разработки упрощенной методики определения параметров углеродных нанотрубок. Целью исследования является определение минимально возможного количества методов аттестации УНТ для получения максимально обширной информации об их характеристиках. Введем ряд допущений:

1. УНТ имеют изолированный внутренний канал.

2. Содержание неструктурированного углерода пренебрежимо мало.

3. Поверхностью оголовок (фуллеренподобные окончания УНТ) пренебрегаем.

4. УНТ не образуют жгуты с закрытыми полостями между ними.

Рассмотрим определение внешнего диаметра УНТ. Известно, что внешний диаметр цилиндра (геометрическая фигура, близкая к УНТ) связан с удельной поверхностью:

$$D = \frac{4}{S_{\text{уд}}\,\rho_{\text{и}}}, \qquad (1)$$

где D – средний внешний диаметр УНТ, м; $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность, кг/м^3.

Средний внутренний диаметр УНТ можно определить следующим образом:

$$d = D\sqrt{\frac{\rho_{\text{г}} - \rho_{\text{и}}}{\rho_{\text{г}}}}, \qquad (2)$$

где d – средний внутренний диаметр, м; $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность, кг/м^3; $\rho_{\text{г}}$ – плотность графита (~ 2260 кг/м^3).

Используя информацию о средних значениях диаметров УНТ, можно оценить количество стенок:

$$S_s = \frac{D-d}{6{,}8\cdot 10^{-10}}, \tag{3}$$

S_s – среднее количество стенок.

Наибольшие вопросы возникают при определении длины УНТ. Применяемые методы преимущественно основываются на измерении длин при анализе изображений, полученных с использованием методов электронной микроскопии. Однако такой подход не всегда применим, т.к. на изображениях не всегда удается идентифицировать начало и конец УНТ в плотном пучке, а в случае распутывания последних, например, при помощи ультразвука, возможно укорочение УНТ. В тоже время, длину можно определить, если принять, что каталитическая частица, участвующая в формировании нанотрубки, имеет форму шара, а ее диаметр равен диаметру УНТ. Тогда количество каталитических частиц и, соответственно, УНТ, полученных в процессе синтеза, можно определить с использованием следующей формулы:

$$n = \frac{6\,m_{\text{к}}\,x_{\text{акт}}}{\pi\,\rho_{\text{акт}}\,D^3}, \tag{4}$$

где $m_{\text{к}}$ – масса катализатора, кг; $x_{\text{акт}}$ – доля активного компонента; $\rho_{\text{акт}}$ – плотность частиц активного компонента, кг/м^3.

Тогда длину УНТ можно рассчитать по формуле:

$$l = \frac{4\,m_{\text{УНТ}}}{\pi\,\rho_{\text{и}}\,D^2\,n} = \frac{2}{3}\frac{\rho_{\text{акт}}\,D}{\rho_{\text{и}}\,x_{\text{акт}}}\left(K_{\text{у}}+1\right), \tag{5}$$

где $m_{\text{УНТ}}$ – масса УНТ, кг; $K_{\text{у}}$ – удельный выход УНТ по катализатору, $г_{\text{УНТ}}/г_{\text{к-ра}}$.

Выводы. Для определения средних значений ключевых параметров УНТ (внутренний и внешний диаметр, длина) необходимо измерение всего двух параметров – удельная поверхность и истинная плотность. Методы измерения последних параметров отличаются простой и относительной дешевизной. Рассмотрены особенности определения длин УНТ и показано, что при значении доли частиц катализатора, участвующих в синтезе, равной единице, можно использовать формулу (5) для расчета средней длины нанотрубок.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

MATHEMATICAL MODELING OF NANOMATERIALS PRODUCTION PROCESSES

Evgeny Tugolukov
DScTech, professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: tugolukov.en@mail.ru

Туголуков Евгений Николаевич
д.т.н., профессор
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: tugolukov.en@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены подходы к математическому моделированию процессов производства наноматериалов на примере математического моделирования технологических стадий процесса получения малослойного графена.

ABSTRACT

Approaches to mathematical modeling of processes of nanomaterials production are considered based on the simulation of technological stages of the few-layered graphene synthesis.

Ключевые слова: математическое моделирование; малослойный графен.
Keywords: mathematical modeling; few-layered grapheme.

Целью математического моделирования процессов производства наноматериалов может являться определение конструктивных и режимных характеристик промышленного оборудования, обеспечивающего выпуск заданного количества нанопродукта с требуемыми характеристиками. Задача состоит в масштабировании лабораторной технологии для ее реализации в промышленных условиях.

Технологии производства большинства используемых в настоящее время наноматериалов близки по своему характеру к технологиям химических производств, так как они могут включать подготовительные и основные операции, реализующие тепло-массообменные, химические и гидродинамические процессы.

Например, технология получения малослойного графена, разработанная на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, включает следующие стадии:

- приготовление безводной серной кислоты;
- приготовление раствора интеркалирующего реагента в безводной серной кислоте;
- смешивание раствора интеркалирующего реагента с графитом;
- холодное расширение графита;
- обработка расширенного соединения графита промывочной жидкостью с последующей выдержкой в воде;
- диспергирование гидролизированного расширенного соединения графита;
- приготовление водной суспензии расширенного соединения графита и обработка ультразвуком с последующим отстаиванием дисперсии и фильтрацией обработанной суспензии.

Методика расчета технологического оборудования для производства малослойного графена включает следующие математические модели основных производственных процессов.

1. Математическая модель процесса приготовления безводной серной кислоты. Модель позволяет определить режимные параметры процесса, обеспечивающие поддержание требуемого температурного режима при значительном тепловом эффекте химической реакции.

2. Математическая модель процесса растворения гранул персульфата аммония в серной кислоте. Модель позволяет оценить кинетику процесса растворения и время полного растворения гранул в зависимости от условий перемешивания, температурных условий и начальных размеров гранул. Модель также позволяет определить условия осуществления процесса, обеспечивающие завершение процесса за заданное время.

3. Математическая модель процесса кинетики расширения графита в среде окисляющих агентов. Модель позволяет исследовать особенности процесса «холодного» расширения графита и оценить влияние различных факторов на скорость процесса.

4. Математическая модель процесса отмывки гидролизованного расширенного соединения графита от серной кислоты. Модель позволяет рассчитать поле концентрации кислоты в элементах гидролизованного расширенного соединения графита в процессе отмывки в зависимости от условий осуществления процесса, что дает возможность выбрать рациональные конструктивные и режимные параметры соответствующего оборудования, определить время протекания процесса или определить условия осуществления процесса, обеспечивающие завершение процесса за заданное время.

5. Математическая модель поля скоростей жидкости в радиальном зазоре между статором и ротором роторно-импульсного аппарата в процессе диспергирования гидролизированного расширенного соединения графита. Модель позволяет оценить энергетические характеристики процесса диспергирования в зависимости от конструктивных, кинетических и режимных параметров, что дает возможность определить время процесса и энергозатраты на его осуществление.

6. Математическая модель динамики парогазового пузыря при акустической кавитации в процессе ультразвукового воздействия на суспензию расширенного соединения графита, обеспечивающего расслоение графеновых слоев. Модель позволяет оценить энергетические параметры процесса ультразвукового воздействия.

7. Математическая модель процесса фильтрования суспензии графеновыхнанопластинок в условиях сжатия осадка в процессе фильтрования. Модель позволяет определить рациональные конструктивные параметры фильтровального оборудования, либо оценить кинетические характеристики и время осуществления процесса на заданном оборудовании.

Все перечисленные математические модели являются моделями физических и химических макропроцессов. Исключение составляет модель процесса расширения графита, разработанная на основе метода молекулярной динамики.

МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛЕВЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

QUALITY CONTROL AND OPTIMIZATION OF THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF FIELD CATHODES BASED ON CARBON NANOMATERIALS

Sergey Filippov
Junior researcher
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: f_s_v@list.ru
Anatoly Kolosko
PhD, Researcher
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: agkolosko@mail.ru
Eugeny Popov
PhD, Associate professor, Senior researcher
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: e.popov@mail.ioffe.ru
Aleksandr Shchegolkov
PhD (eng), Associate professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: energynano@yandex.ru
Eugeny Terukov
DScTech, Full Professor, Head of laboratory
Ioffe Institute
Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru

Филиппов Сергей Владимирович
м.н.с.
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: f_s_v@list.ru
Колосько Анатолий Григорьевич
к.ф.-м.н., научный сотрудник
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: agkolosko@mail.ru
Попов Евгений Олегович
к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: e.popov@mail.ioffe.ru
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: energynano@yandex.ru
Теруков Евгений Иванович
д.т.н., профессор, зав. лабораторией
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г. Санкт-Петербург
E-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru

АННОТАЦИЯ

Разработка эффективных полевых катодов является одним из направлений развития новой элементной базы радиоэлектроники будущего. В представленной работе описывается методика осуществления контроля однородности поверхности полевых катодов, основанная на анализе изображений компьютеризированного автоэмиссионного проектора. В анализ входит построение статистических распределений эмиссионных центров по радиусу, углу и токоотдаче, а также распределение плотности центров по поверхности катода. Методика была апробирована на модельных катодах углеродные нанотрубки / полимер.

ABSTRACT

The development of effective field cathodes is one of the development directions of a new element base for future radioelectronics. Here, a technique for monitoring the uniformity of the field cathode surface, based on an image analysis of a computerized field emission projector is described. The analysis includes the plotting of statistical distributions of emission centers along the radius, angle and current loading, as well as the distribution of the emission site density along the

cathode surface. The technique was tested on model cathodes carbon nanotubes / polymer.

Ключевые слова: УНТ; полевая эмиссия; однородность поверхности; контроль качества.

Keywords: CNT; field emission; surface uniformity; quality control.

Одним из основных инструментов анализа равномерности и чистоты поверхности полевых эмиттеров, изготовленных различными способами, является регистрация "картины свечения" автоэмиссионным проектором [1]. Светящиеся пятна, наблюдаемые на поверхности люминофора, отображают потоки электронов из соответствующих эмиссионных центров, расположенных на поверхности катода, и несут информацию о размерах, эмиссионной способности и взаимном расположении этих центров.

Для регистрации эмиссионных характеристик мы использовали многоканальную компьютеризированную установку [2], в которой установлен автоэмиссионный проектор с USB-микроскопом. Разработанный метод оценки распределения токовой нагрузки основан на синхронной регистрации уровня приложенного к образцу напряжения, эмиссионного тока и "картины свечения" полевого проектора.

Был исследован модельный полевой эмиттер на основе нанокомпозита "многостенные углеродные нанотрубки / полистирол". Нанотрубки «Таунит-М» (l > 10 μm и d = 8 – 15 нм, НаноТехЦентр, Тамбов, Россия). Нанесение производилось методом испарения раствора. На рис. 1 показано SEM изображение поверхности эмиттера и его ВАХ.

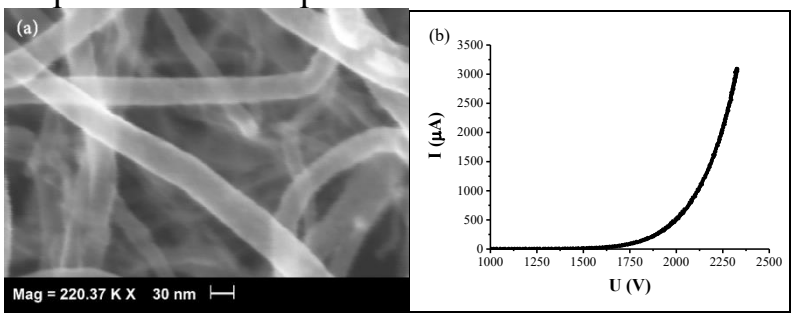
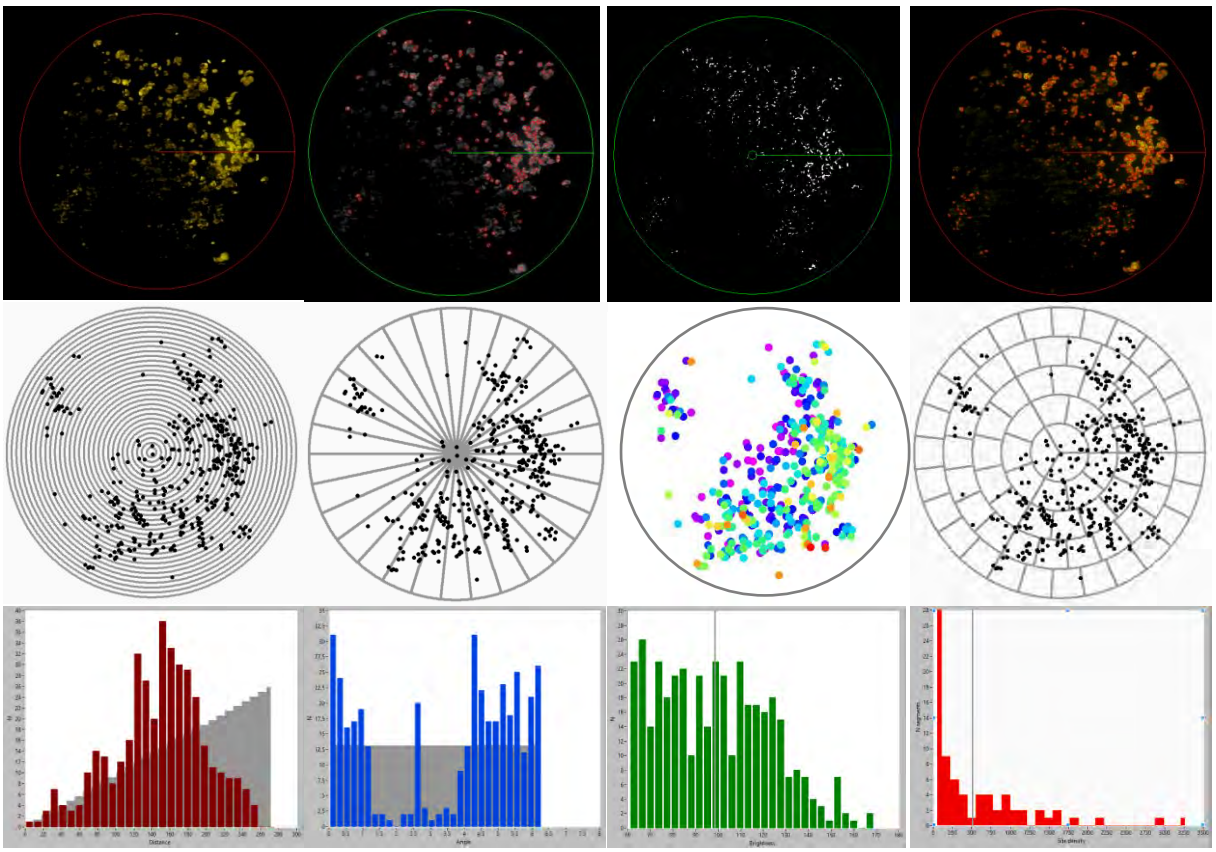


Рис.1. SEM изображение МУНТ (a) и ВАХ эмиттера, на их основе (b).

Токовая нагрузка на каждый центр вычислялась в соответствии с его яркостью, взятой как весовой коэффициент (полный ток был ~ 3 мА). Найденные положения эмиссионных центров и их токовые нагрузки позволяют построить распределения центров по уровню яркости, по расстоянию до центра эмиттера и по углу расположения относительно центра, а также по величине токовой нагрузки на сектор поверхности.

Сравнение экспериментальных распределений с идеальными путѐм расчѐта соответствующих коэффициентов, позволило численно оценить степень качества реального эмиттера:



(а) *(б)* *(в)* *(г)*

Рис.2. Компьютерная обработка "картины свечения"; Разбиение поверхности эмиттера на сектора и диаграммы расположения и токовой нагрузки эмиссионных центров; Распределения по расстоянию (а), углу (б), яркости (в) и токовой нагрузке на сектор (г).

Разработанная методика может быть применена для технологической оптимизации процесса изготовления многоострийных эмиттеров. Причѐм каждая из представленных оценок имеет свой приоритет в том или ином методе создания полевого катода.

Список литературы:

1. Lin P.-H., Sie C.-L., Chen Ch.-A., et al. Field emission characteristics of the structure of vertically aligned carbon nanotube bundles. Nanoscale Research Letters, 2015, Vol. 10, no. 297, pp. 1–6.

2. Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., et al. Mass-spectrometric complex investigation method for field emission and thermal properties of composite materials. Nanomaterials and Nanostructures – XXI, 2016, Vol. 7, no. 1, pp. 14–26.

Научное издание

«ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»

Материалы
II Международная научно-практическая конференция
15-17 ноября 2017 г.

Издательство ИП Чеснокова А.В.

392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. (4752) 53-60-84.

Подписано в печать 31.10.2017 г. Формат 60x84[1]/8.
Объем – 25,4 усл. печ. л. Тираж 250 экз. Заказ № 458.