Министерство науки и высшего образования 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»
ФГБУН "Институт проблем химической физики" РАН
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» (GRS-2019)

Материалы
III Международной научно-практической конференции
13-15 ноября 2019 г.

г. Тамбов, 2019

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43
Т-173

Оркомитет выражает благодарность Партнерам Конференции:
ООО "НаноТехЦентр", г.Тамбов,
Производственно-инжиниринговой компании «ЗАВКОМ»,
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 III Международной научно-практической конференции: 13 - 15 ноября 2019. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019. – 280 с.

ISBN 978-5-905724-92-3

В сборнике материалов опубликованы доклады III 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, 2019
© ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2019
© Оформление Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019

ISBN 978-5-905724-92-3

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

- **Бузник Вячеслав Михайлович** - д.х.н., академик РАН, профессор, ФГУП "ВИАМ", Москва, Россия;
- **Мясоедов Борис Федорович** - д.х.н., академик РАН, профессор, Советник при Президиуме РАН, Москва, Россия;
- **Краснянский Михаил Николаевич** - д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов, Россия;
- **AliImran** - Ph.D., профессор, ДжамияМиллиаИсламия – Центральный университет, Дели, Индия

Члены комитета:

- **Бейлина Наталия Юрьевна** - д.т.н., профессор, АО "НИИграфит", Москва, Россия
- **Годымчук Анна Юрьевна** - к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО "Томский политехнический университет", Томск, 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 им. Ю.А. Гагарина", Саратов, Россия
- **Грачев Владимир Александрович** - д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, Неправительственный экологический фонд им. В.И. Вернадского, Москва, Россия
- **Запороцкова Ирина Владимировна** - д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО "ВолГУ", Волгоград, Россия
- **Иванов Виктор Владимирович** - д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН, профессор, ФГБОУ ВО "МФТИ (технический университет)" (Москва, 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, ОАО "НПО “Неорганика”", Электросталь, Московская обл., Россия
- **Насибулин Альберт Галиевич** - д.т.н., профессор, АНОО ВО "Сколковский институт науки и технологий", Москва, Россия
- **Рудяк Константин Борисович** - д.т.н., профессор, ОАО "НК "Роснефть"", Москва, Россия
- **Савин Валерий Васильевич** - д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО "Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта", Калининград, Россия
- **Семин Алексей Алексеевич** - к.т.н., Департамент науки и технологий Министерства науки и высшего образования РФ, Москва, Россия

- **Теруков Евгений Иванович** - д.т.н., профессор, ФГБУН "ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН", Санкт-Петербург, Россия
- **Ткачев Алексей Григорьевич** - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов, Россия
- **Ткачук Юрий Григорьевич** - д.т.н., профессор, Фонд инфраструктурных и образовательных программ, Москва, Россия
- **Фефелов Петр Александрович** - к.т.н., ООО "Завком-Инжиниринг", Тамбов, Россия
- **Фомкин Анатолий Алексеевич** - д.ф.-м.н., профессор, ФГБУН "ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН", Москва, Россия
- **Хамизов Руслан Хажсетович** - д.х.н., профессор, г.н.с., ФГБУН "ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН", Москва, 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", Черноголовка, Московская обл., Россия
- **Юрков Глеб Юрьевич** - д.т.н., доцент, профессор РАН, Фонд перспективных исследований, Москва, Россия
- **Захидов Анвар Абдулахадович** - Ph.D., профессор, Институт нанотехнологий, Техасский университет, Ричардсон-Даллас, Штат Техас, США.
- **Комаров Фадей Фадеевич** - д.т.н., чл.-корр. НАН РБ, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
- **GuptaVinodKumar** - Ph.D., заслуженный профессор, Университет Йоханнесбурга, Йоханнесбург, ЮАР
- **IniestaValcarcelJesus** - Ph.D., доцент, Университет Аликанте, Аликанте, Испания
- **NakanishiKaku** - Ph.D., директор Иностранного отдела, VisionDevelopmentCo. Ltd., Токио, Япония
- **WuDaming** - Ph.D., профессор, Пекинский химико-технологический университет, Пекин, КНР
- **Yazdani-PedramMehrdad** - Ph.D., доцент, Университет Чили, Сантьяго, Чили

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

- **Краснянский Михаил Николаевич** - д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов, Россия - ***Председатель***
- **Ткачев Алексей Григорьевич** - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов, Россия - ***Зам. Председателя***
- **Галунин Евгений Валерьевич** - Ph.D. (к.х.н.), с.н.с., ФГБОУ ВО "ТГТУ" - ***Ученый секретарь***
- **Муромцев Дмитрий Юрьевич** - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов, Россия
- **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"
- **Майстренко Александр Владимирович**- к.т.н., доцент, Проректор по РИК ФГБОУ ВО "ТГТУ"
- **Завражин Дмитрий Олегович**- 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., доцент, ФГБОУ ВО "ТГТУ"
- **Пасько Татьяна Владимировна**- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО "ТГТУ"
- **МеметовНариман Рустемович**- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО "ТГТУ"

PROGRAM COMMITTEE

Co-Chairmen:

- **Prof. VyacheslavBuznik,** Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia
- **Prof. Boris Myasoedov,** Academician of the RAS, Full Professor, Advisor of the RAS Presidium, Moscow, Russia
- **Prof. Mikhail Krasnyansky,** Rector of Tambov State Technical University (TSTU), Tambov, Russia
- **Prof. Imran Ali,** JamiaMilliaIslamia (Central University), New Delhi, India

Members:

- **Prof. Vinod Kumar Gupta,** University of Johannesburg, Johannesburg, South Africa
- **Prof. FadeiKomarov,** Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus
- **Prof. Wu Daming,** Beijing University of Chemical Technology, Beijing, People's Republic of China
- **Prof. AnvarZakhidov,** NanoTech Institute, University of Texas, Richardson-Dallas, Texas, USA
- **Dr. Jesus Iniesta Valcarcel,** University of Alicante, Alicante, Spain
- **Dr. MehrdadYazdani-Pedram,** University of Chile, Santiago, Chile
- **Dr. Kaku Nakanishi,** Vision Development Co. Ltd., Tokyo, Japan
- **Prof. Natalia Beilina,** NIIGrafit JSC, Moscow, Russia
- **Prof. YuryGolovin,** G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia
- **Dr. Anna Godymchuk,** Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
- **Prof. Alexander Gorokhovsky,** Yu.A. Gagarin, Saratov State Technical University, Saratov, Russia
- **Prof. Vladimir Grachev,** Corresponding Member of the RAS, V.I. Vernadsky Non-Governmental Environmental Foundation, Moscow, Russia
- **Prof. Irina Zaporotskova,** Volgograd State University, Volgograd, Russia
- **Prof. Victor Ivanov,** Moscow Institute of Physics and Technology - State University), Moscow, Russia
- **Dr. Denis Kuznetsov,** National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia
- **Prof. Boris Kulnitsky,** Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, New Moscow, Russia
- **Prof. Valery Matveikin,** Roskhimzaschita Corporation OJSC, Tambov, Russia
- **Prof. Vladimir Mordkovich,** Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, New Moscow, Russia
- **Prof. Dmitry Muromtsev,** TSTU, Tambov, Russia
- **Prof. Victor Mukhin,** ESPE "Neorganika" JSC, Elektrostal, Moscow Region, Russia
- **Prof. Albert Nasibulin,** Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
- **Prof. Konstantin Rudyak,** Rosneft Oil Company OJSC, Moscow, Russia
- **Prof. Valery Savin,** I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

- **Dr. Alexey Semin,** Department of Science and Technologies, Ministry of Science and Higher Education of the RF, Moscow, Russia
- **Prof. EvgenyTerukov,** A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, RAS, St. Petersburg, Russia
- **Prof. Alexey Tkachev,** TSTU, Tambov, Russia
- **Prof. YuryTkachyuk,** Fund for Infrastructure and Educational Programs, Moscow, Russia
- **Dr. Petr Fefelov,** Zavkom-Engineering LLC, Tambov, Russia
- **Prof. Anatoly Fomkin,** A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia
- **Prof. Dr. RuslanKhamizov,** V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow, Russia
- **Prof. Dr. Olga Shilova,** V.I. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, RAS, St. Petersburg, Russia
- **Dr. YuryShulga,** Institute for Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia
- **Prof. Dr. GlebYurkov,** Russian Foundation for Advanced Research Projects, Moscow, Russia

ORGANIZING COMMITTEE

- **Prof. Mikhail Krasnyansky,** TSTU, Tambov, Russia – ***Chairman***
- **Prof. Alexey Tkachev,** TSTU, Tambov, Russia – ***Vice-Chairman***
- **Dr. EvgenyGalunin,** TSTU, Tambov, Russia – ***Scientific Secretary***
- **Prof. Dmitry Muromtsev,** TSTU, Tambov, Russia
- **Prof. Natalia Molotkova,** TSTU, Tambov, Russia
- **Prof. Elena Mischenko,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Alexander Maistrenko,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Dmitry Zavrazhin,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Elena Burakova,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Igor Shubin,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Anastasia Kucherova,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. Tatiana Pasko,** TSTU, Tambov, Russia
- **Dr. NarimanMemetov,** TSTU, Tambov, Russia

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ 18
ИмранАли
GRAPHENE IS A MIRACLE MATERIAL FOR 21-ST CENTURY 19
Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А.
ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 23
Arakelian S., Khorkov K., Kochuev D., Chkalov R., Prokoshev V.
CONTROLLED SYNTHESIS OF GRAPHENE STRUCTURE IN A LASER EXPERIMENT 25
Купреенко С.Ю., Азиев Р.В., Савилов С.В., Усольцева Н.В.
ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 27
Толмачёв Н.С., Ворожейкин В.С., Кононенко А.Р., Пасько А.А., Пасько А.А., Баранов А.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИЕЙ ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАДИЙ ВАКУУМИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 29
Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 31
Волкова Н.Н., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Суслова Е.В., Яновский Л.С.
МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1, 4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА 33
Дмитриев А.В., Пыхова Н.В., Кульницкий Б.А.
ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА 35
Мележик А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ 37
Шульга Ю.М., Мележик А.В., Кабачков Е.Н., Лысков Н.В., Василец В.Н., Ткачев А.Г.
СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФИТОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ 39
Рыбин М.Г., Исламова В.Р., Тонких А.А., Образцова Е.Д.
УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 41
Савилов С.В., Иванов А.С., Купреенко С.Ю., Усольцева Н.В., Кузнецова Н.Н., Лунин В. В.
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 43
Сусляев В.И., Ткачев А.Г., Коровин Е.Ю., Столяров Р.А., Дорожкин К.В.
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ М» В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ 44

Мележик А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА ГРАФЕНА 47
Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р., Попов В.И., Куркина И.И., Тимофеев В.Б., Семенов С.О.
ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ CH_4/N_2 НА СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА 49
Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Буракова Е.А., Бакунин Е.С., Рухов А. В., Орлова Н.В., Образцова Е.Ю.
ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА 51
Щегольков А.В., Туголуков Е.Н., Вретенар Вильям, Щегольков А.В., Ягубов В.С.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI) 53
Александров Г.Н., Николаев Д.В., Смагулова С.А.
СВОЙСТВА НЕЙЛОНОВОЙ ТКАНИ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА 55
Василец В.Н., Шульга Ю.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ 57
Васильева Ф.Д., Винокуров П.В., Смагулова С.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ MOS_2/ГРАФЕН, СОЗДАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ 59
Гусев А.А., Захарова О.В., Колесникова Е.О., Колесников Е.А.
ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА GO-AG И GO-CUO НА МИКРОПРОРОСТКИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ НА ЭТАПЕ АДАПТАЦИИ В ЗАКРЫТОМ ГРУНТЕ 61
Корнилов Д.Ю.
ГРАФЕН В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА 63
Красавин С.Е., Осипов В.А.
РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ ПРОТЯЖЁННЫМИ ДЕФЕКТАМИ **В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГРАФЕНЕ** 65
Федоров Ф.С., Сеттипани Даниэль, Меландсе Буан Марте Э., Каллио Танья, Насибулин А.Г.
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ 67

СЕКЦИЯ 2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА 69
Алиев Р.Э., Попова А.А., Шубин И.Н., Таров Д.В, Скрипкин Ю.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 70
Бесперстова Г.С., Буракова Е.А., Неверова М.А., Ткачев А.Г.
ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА $CoMo/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 72

Буракова Е.А., Бесперстова Г.С., Ткачев А.Г.
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 74
Караева А.Р., Урванов С.А., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ АЭРОЗОЛЬНЫМ
СПОСОБОМ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ 76
Леонов А.А., Ли Цзин, Лю Хаоце
УПРОЧНЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОДНОСТЕННЫМИ
И МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 78
Мордкович В.З., Казеннов Н.В., Караева А.Р.
ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕЙ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ПУТЕМ ВЫРАЩИВАНИЯ И КРУЧЕНИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО В РЕАКТОРЕ .. 80
Насибулин А.Г.
ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ:
ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЯМ 81
Слдозьян Рами Джозеф, Михалева З.А.
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ЛЕГКИХ БЕТОНОВ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР 83
Филатова Е.Г., Дударев В.И., Бегунова Л.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ
ФОРМЫ γ-МОДИФИКАЦИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ 85
ShpekinaV.I.
MWCNT NANOCOMPOSITE BASED THERMO-ELECTROCHEMICAL CELLS
FOR LOW-GRADE WASTE HEAT HARVESTING 87
Мацько М.А., Зданович А.А., Селютин Г.Е., Ткачев А.Г., Захаров В.А.
ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА
НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *in-situ* КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ 90
Барбин Н.М., Дан В.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗАДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 92
Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Захарова Т.В.
МАКРО-, МИКРО- И НАНО- ХАРАКТЕРИСТИКИПРИРОДНОГО ШУНГИТА 94
Красников Д.В., Илатовский Д.А., Забелич Б.Ю., Яковлев В.Я.,
Кондрашов В.А., Насибулин А.Г.
АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА
ИСКРОВОГО РАЗРЯДА 96
Кульницкий Б.А., Караева А.Р., Мордкович В.З., Урванов С.А.
ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА GO-Ag и GO-CuO
НА МИКРОПРОРОСТКИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ НА ЭТАПЕ АДАПТАЦИИ
В ЗАКРЫТОМ ГРУНТЕ 98
Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Ермаков А.А., Герасимова А.В.,
Меметов Н.Р., Попова А.А.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК АДСОРБЕНТ ДЛЯ ТОЛУОЛА 100

Моссэ А.Л., Паскалов Г.
СИНТЕЗ СФЕРИЧЕСКИХ НАНО ПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ТРЕХСТРУЙНОЙ КАМЕРОЙ СМЕШЕНИЯ 102
Борознин С.В., Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Запороцков П.А., Ярмак В.А., Смирнов К.О.
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА
НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 104
Попова А.А., Шубин И.Н., Кучерова А.Е., Меметов Н.Р., Таров Д.В., Зеленин А.Д.
ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ 106
Решетилов А.Н., Плеханова Ю.В., Тарасов С.Е., Китова А.Е., Мария Ассунта Синьоре, Колесов В.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
В МОДЕЛЯХ БИОСЕНСОРОВ И БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 108
Созыкин С.А.
АДСОРБЦИЯ ЛИТИЯ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ (7,7)
ВБЛИЗИ ДЕФЕКТАОДИНОЧНОЙ ВАКАНСИИ 110
Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Никитин С.Л.
ЭФФЕКТЫ САМОСБОРКИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ САЖЕВЫХ СУСПЕНЗИЯХ 112
Дорожкин К.В., Ткачев А.Г., Кулешов Г.Е., Галунин Е.В., Шоматило Т.Н., Сусляев В.И.
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА И НАНОМАТЕРИАЛА «ТАУНИТ»
ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ 115
Ефимова О.С., Никитин А.П., Матус Е.В., Исмагилов З.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРАЛОВ КОМПЛЕКСОМ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ 118
Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Борознин С.В., Запороцков П.А., Акатьев В.В., Кислова Т.В.
РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ
АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ 120
Гарькуша М.В., Павленко А.В., Шешин Е.П.
НАНОУГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ АВТОКАТОДОВ
ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА 122
Запороцкова И.В., Борознин С.В., Борознина Н.П., Запороцков П.А., Ермакова Т.А., Вилькеева Д.Э.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ
СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ 123
Кириченко С.О., Баршутина М.Н., Мусиенко П.Е.
MECHANISMS OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CNT- SILICONE
COMPOSITES DESIGNED FOR NEURAL INTERFACING 126
МусиенкоП.Е.
НЕЙРОПРОТЕЗИРОВАНИЕ ПРИ ПОРАЖЕНИИ СПИННОГО МОЗГА 128

Шешин Е.П.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН
ДЛЯ ИСТОЧНИКА СВЕТА ТЕПЛИЦ……...…129

СЕКЦИЯ 3. НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ……..131
Смагулова С.А., Винокуров П.В., Семенова А.А., Попова Е.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2 и WS_2,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ CVD……..…. 132
Аль-Шариф Али, Туголуков Е.Н., Бахаа Эззеддин
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ…….. 134
Бабкин А.В., Буракова И.В., Бураков А.Е., Курносов Д.А., Ткачев А.Г., Галунин Е.В.
ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+}, Zn^{2+} И Pb^{2+}
ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИМ НАНОКОМПОЗИТОМ ……..…….136
Бахаа Эззеддин, Туголуков Е.Н., Аль-Шариф Али
НАНОТЕХНОЛОГИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ
ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ……...139
Егорова М.Н., Томская А.Е., Капитонов А.Н., Образцова Е.А., Смагулова С.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ,
ДЛЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИЛОЖЕНИЙ……..141
Чупрунов К.О., Юдин А.Г., Колесников Е.А., Лысов Д.В.
ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ PH НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРОКСИЛАПАТИТА,
СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ……....144
Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Мильчанин О.В.,
Ткачев А.Г., Кольчевская М.Н.
ФОРМИРОВАНИЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ
МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ……..…146
Коштял Ю.М., Ежов И.С., Румянцев А.М.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ДОБАВОК НА
РАБОТОСПОСОБНОСТЬ $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ В СОСТАВЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ……148
Курносов Д.А., Бабкин А.В., Бураков А.Е., Нескоромная Е.А.,
Буракова И.В., Галунин Е.В.
ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЙ НАНОКОМПОЗИТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ
Cu^{2+}, Zn^{2+} И Pb^{2+}: КИНЕТИКА ПРОЦЕССА…….…….. 151
Лугвищук Д.С., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З.
ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ ГРАФИТИРОВАННЫХ
ОНИОННЫХ СТРУКТУР В РАМКАХ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПРИРОДНОГО ГАЗА ТЕХНИЧЕСКИМ КИСЛОРОДОМ …….…..153
Майникова Н.Ф., Трофимов Д.В., Луцков Д.С., Овсянникова В.А.,
Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю.
СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ ……155

Мильчанин О.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Ткачев А.Г., Щегольков А.В.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИИ МЕТОДОВ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ СТРУКТУРНОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 158
Михайлов П.А., Виноградов М.И., Куличихин В.Г.
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И *INSITU* ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА 160
Мкртчян Э.С., Нескоромная Е.А., Буракова И.В., Курносов Д.А., Ткачев А.Г., Бураков А.Е.
КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА НАНОКОМПОЗИТЕ ПОЛИГИДРОХИНОН/ГРАФЕН В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 162
Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ткачев А.Г., Щегольков А.В.
ПОГЛОТИТЕЛИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПИРАМИДАЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 164
Рожков С.П., Рожкова Н.Н.
НАНОЧАСТИЦЫ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА, КАК МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА ZnS:Cu ПО ДАННЫМ ЭПР ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА 166
Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Кондаков А.И.
ГРАФЕНЫ В КОМПОЗИТАХ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ 168
Шилов М.А., Смирнова А.И., Дьячкова Т.П., Бурков А.А., Столбов Д.Н., Усольцева Н.В.
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ «ВАЗЕЛИН – УГЛЕРОДНАЯ НАНОСТРУКТУРА» В УСЛОВИЯХ НЕРАЗРУШАЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЙ 170
Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н., Козлов В.В., Карпачева Г.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХИТОЗАНА КАК ПРЕКУРСОРА УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ 172
Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.
ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В НАНОАЛМАЗАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ 174
Данилаев М.П., Богослов Е.А., Вахитов И.Р., Евтюхин В.Г., Куклин В.А., Лунев И.В., Осин Ю.Н., Рогов А.М., Тагиров Л.Р.
ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ 176
Долматов В.Ю., Дорохов А.О., Аско Веханен, Веса Муллюмаки, Козлов А.С., Марчуков В.А.
ОПТИМАЛЬНЫЕ P,T-УСЛОВИЯ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОАЛМАЗОВ 178
Дударев В.И., Дударев Д.И., Драгунский А.В.
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ 180

Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Тимошенко Ю.С., Житов С.И.
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ.....182
Макаров А.С., Попова А.А., Шубин И.Н.
ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....184
Андриенко О.С., Коботаева Н.С., Скороходова Т.С.,
Маракина Е.И., Сачков В.И.
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
«МЕТАЛЛ - УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ».....186
Мухин В.М.
АКТИВНЫЕ УГЛИ КАК НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....188
Савин В.В., Чайка В.А., Савина Л.А., Жеребцов И.С.
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ
И ОКСИДА ГРАФЕНА ИЗ ГРАФИТА.....190
Фролов И.Н., Яковлев А.В.
АНОДНЫЙ СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА
В АЗОТНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ИХ МИКРОСТРУКТУРА.....192
Целуйкин В.Н., Стрилец А.А., Яковлев А.В., Шуйншкалиева Н.С.
ОБ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВАХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТУБКИ.....194
Шавелкина М.Б., Школьников Е.И., Сидорова Е.В.
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА.....196
Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Целуйкин В.Н., Мостовой А.С., Краснов В.В.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ.....198
Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Краснов В.В., Ольшанская Л.Н., Рахметулина Л.А.
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА
ДЛЯ СОРБЦИИ НЕФТИИЗ ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....201
Парфенов А.С., Березина Е.В., Смирнова А.И., Дьячкова Т.П.,
Рожкова Н.Н., Усольцева Н.В.
ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА КОЭФФИЦИЕНТ
ТРЕНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ С ВАЗЕЛИНОМ.....203
Усольцева Н.В., Гвоздев А.А., Смирнова А.И., Парфенов А.С.,
Шилов М.А., Березина Е.В.
ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В РЕОЛОГИЧЕСКИХ
И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ.....205
Баршутина М.Н., Ткачев А.Г., Мусиенко П.Е.
БИОСОВМЕСТИМЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА.....207
Белорус А.О., Старков В.В., Седловец Д.М., Гостева Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И СЛОЁВ ГРАФЕНА МЕТОДАМИ
ТЕПЛОВОЙ АДСОРБЦИИ
АЗОТА И КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ.....209

Блинов С.В.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД 212
Блохин А.Н., Зайцев И.А., Сухоруков А.К., Попов А.И., Бурмистров И.Н., Кобзев Д.Е.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ 214
Гутник И.В., Дьячкова Т.П.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ПОЛИАНИЛИНОМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ 216
Дьячкова Т.П., Таров Д.В., Блохин А.Н., Галунин Е.В., Розенблюм Л.В., Кобзев Д.Е.
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕПОЛЯРНЫХ МАТРИЦ 218
Ермакова А.С., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А.
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ 220
Какорина О.А., Запороцкова И.В., Какорин И.А., Радченко Д.П.
МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПРИМЕСЯМИ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 222
Каманина Н.В., Лихоманова С.В., Зубцова Ю.А., Кухарчик А.А., Кужаков П.В., Студенов В.И.
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, КАК ВАЖНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ 224
Кузнецова Т.С., Пасько Т.В.
ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ ДЛЯ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОДНЫХ СИСТЕМ 226
Литовка Ю.В., Насрауи Марием, Долматов В.Ю.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЧЕТАНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ ХРОМОВЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ 228
Мустакимов Р.В., Кодолов В.И.
МОДИФИКАЦИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ 230
Овчинников К.А., Грибенников О.А., Аджеджа Бипе Аксель Брис
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОК ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ 232
Пасько Т.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ДУАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕНЕРНЫХ КАДРОВ В УСЛОВИЯХ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО КЛАСТЕРА НАНОИНДУСТРИИ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ 233
PershinYu.V.., VasilchenkoYu.M.., KodolovV.I.
SILICON CONTAINING CU-C NANOCOMPOSITE AND THE APPLICATION FOR THE IMPROVING OF EPOXY HIGH FILLED COMPOUND 235
Суслова Е.В., Архипова Е.А., Савилов С.В.
БОРЗАМЕЩЕННЫЕ МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ 237

Сухоруков А.К., Блохин А.Н., Столяров Р.А., Зайцев И.А., Ягубов В.С., Ящишин Н.Ю.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОНАПОЛНИТЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ: ОБЗОР 239
Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хантимиров А.Г., Мустафина А.Р.
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКЦИИ ООО «НАНОТЕХЦЕНТР» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ 241
Черняк С.А., Бурцев А.А., Максимов С.В., Маслаков К.И., Савилов С.В., Лунин В.В.
КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ, В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИРДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА 243
Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.
НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 245
Ягубов В.С., Щегольков А.В., Щегольков А.В., Ткачев А.Г., Сухоруков А.К.
ПЛОСКИЕ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА 247
Бурмистров И.Н., Горшков Н.В., Аншин С.М., Блохин А.Н., Столяров Р.А., Гороховский А.В., Жан-Поль Исси
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ 249
Столяров Р.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Чапаксов Н.А., Матвеинцев А.В., Шевцова О.В.
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВОЙ СМЕСИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 252
Столяров Р.А., Ткачев А.Г., Бурмистров И.Н., Пасько Т.В., Блохин А.Н.
МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОДОМ 254
Столяров Р.А., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Коренков В.В., Дудин А.О.
СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ag/МУНТ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ 256
Фошин В.А., Калинин Ю.Е., Каширин М.А., Макагонов В.А., Панков С.Ю.
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ ОКСИД МЕДИ – УГЛЕРОДНОЕ НАНОВОЛОКНО 258
Хамизов Р.Х., Бахия Тамуна, Бавижев З.Р., Курносов Д.А., Бураков А.Е., Бавижев М.Д., Ткачев А.Г., Конов М.А.
ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ 260
Щегольков А.В., Труфанов Б.С.
АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ 262

Щегольков А.В., Боровских П.О.
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
И СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ 264

СЕКЦИЯ 4.МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ
И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ 266
Попов А.И., Поляков Д.В.
ОЦЕНКА КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ
НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ 267
Попов А.И.
МЕТОДОЛОГИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
И ПРОДВИЖЕНИЯ ИННОВАЦИЙ В НАНОИНДУСТРИИ 269
Абрамов Г.В., Авцинов И.А., Гаврилов А.Н., Суханова Н.В.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА
ПРИ ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР 271
Сапронова Н.И., Иванов В.В., Лошкарев А.А., Токунов Ю.М.,
Авдеенко П.В., Керечанина М.Ф.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОПЛАСТИН
В ЖИДКИХ ДИСПЕРСИЯХ 273
Дивин А.Г., Пономарев С.В., Петрашева М.А., Любимова Д.А.,
Мозгова Г.В., Беляев П.С.
МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЖИДКОСТЕЙ 276

СЕКЦИЯ 1.
ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ

GRAPHENE IS A MIRACLE MATERIAL FOR 21-ST CENTURY

***Имран Али*[1,2]**
PhD, Профессор, C Chem, FRSC (UK),
[1]Отделение химии, Колледж наук,
Университет Тайба, Медина,
Саудовская Аравия
[2]Отделение химии, Джамия Миллия Исламия
(Центральный университет),
Джамия Нагар, Дели, Индия
**Автор-корреспондент (участник):*
drimran_ali@yahoo.com,
drimran.chiral@gmail.com

***Imran Ali*[1,2]**
PhD, Professor, C Chem, FRSC (UK),
[1]Department of Chemistry, College of Sciences,
Taibah University, Al-Madinah Al-Munawarah,
Saudi Arabia,
[2]Department of Chemistry, Jamia Millia Islamia
(Central University),
Jamia Nagar, New Delhi, India
**Corresponding (participant) author:*
drimran_ali@yahoo.com,
drimran.chiral@gmail.com

ABSTRACT

Graphene, a single atom thick carbon nanosheet and garphene materials have bright future due various remarkable and astonish properties. The present short paper will discuss the properties, applications, future challenges and miracles of graphene materials. The applications will include water treatment, medical science, electronics, computing, energy, building materials etc. The future of graphene materials is brilliant. The perspectives of using graphene are in aviation, energy harvesting, building materials, water treatment, biomedical engineering and space explorations.

Keywords: graphene materials; graphene properties; graphene applications; future perspectives for graphene.

1. Introduction

Graphene is one of the most gifted carbon nanomaterials, which is single sheet having sp^2 hybridization of carbon atom (arranged in hexagonal, honeycomb lattice). The graphenes range 10 - 100 nm in the thickness. Graphene is being investigated due to its very flexible and tunable carbon backbone, resulting into too easy functionalization, and integration in a variety of applications [1-5]. The most important properties of graphene are -

- 200 times stronger than steel with light weight.
- Immensely tough & flexible and can be bent or folded.
- Perfect barrier due to its compact structure. Not even helium can pass through it.
- Transparent due to its infinitesimal thickness.
- Absorbs only 2.3% of light transmitted through it so that it is almost invisible.
- The thinnest material known to exist (Surface area = ~ 2,700 m^2 per g)
- Electrically and thermally conductive with better conductivity than copper (1000 times of copper).
- Since carbon is the Earth's fourth most common element, graphene is very inexpensive.
- Stretchable changing in sheet and stretched by as much as 20% without inducing defects.
- Stretching sheet can alter its magnetic properties.
- Chemically inert and graphene derivatives with a wide range of physical and chemical properties.

2. Applications

The extensive use of graphene based materials in various technical fields compels the development of technologies for their industrial production. For the first time, a graphene single layer (typically representing graphene) was obtained over substrates by transfer from single crystal graphite using an adhesive tape. The most important applications of graphene are –

2.1 Water Treatment

- One of the graphene's most universal applications could be its ability to purify water.
- Graphene filters capable of purifying water of any impurities, salts and bacteria, nanoparticles, ions etc.
- First, the filters do not care how contaminated the liquid is – it cleans it 100%.
- Secondly, this method of cleaning does not require additional material costs.
- Filters longer lives than any of the existing ones, and the new production.
- Technology allows installing such membranes both in houses and large-scale production.
- Membranes could purify water on a large & may be used to develop inexpensive desalination plants.
- This technology could be particularly useful in the developing world and in drought stricken areas.
- Because of its huge surface area, geometry and chemical properties, graphene has good prospective to be utilized as a promising adsorbent.
- Graphene layers can impede rapid mass transport, good surface area and impact the material performance.
- Applications include removal of organic (pesticides, phenols etc.), inorganic (metal ions) and biological (bacteria & virus) pollutants.
- Separation and recyclability of graphene based adsorbents.

2.2 Medical Science

- Ultrahigh surface area and single atom thick lattice with every atom exposed on its surface coupled with its π–π bonding capability making it possible to load large numbers of drugs on both sides.
- Non-invasive medical applications due to a material for delivering drugs to damaged sites within the body. - patients with brain conditions such as Parkinson's disease or cancer.
- It may also be used to create artificial retinas and miniature cardiac pacemakers.

- Multipurpose graphene based platform for nucleotide based cargo delivery (various vectors delivery)

2.3 Electronics

- High electrical conductivity and small dimensions makes it ideal for making miniature components with tiny contacts in electronic circuits.
- Can be made photoluminescent by suitable chemical treatments.
- Optical Display Screens - Graphene based light emitting diodes (LEDs) are used in the manufacture of high clarity displays with bright colors and deep blacks.
- Transparent Display Screens - graphene is transparent, possibly be used to display images on normally transparent surfaces.
- This could include "heads up displays" showing satellite navigation maps on a section of automobile windscreens.
- TV images on window panes on spectacles or contact lenses.
- Flexible, Wearable Electronics - could be used in smart phones.
- Thermal Interface materials (TIMs) – used in computer chips, and heat sinks.
- EMI Shielding Plastics - Radio frequency interference/emissions (RFI) can be improved.
- Graphene the world's most efficient conductor of electricity (1000 times better than copper).
- Find its way into a range of electronics including wearable devices.
- Because its transparent (it only absorbs 2.3 percent of light), it is being considered for use in applications like electronic touch screens.
- It could also be used to manufacture virtually unbreakable cell phones and laptop computers.

2.4 Energy

- Able to effectively conduct heat and electricity, graphene can give new and better properties at many everyday materials such as mobile batteries or flexible screens.
- Graphene provide wide surface or high volume, and more functional batteries.
- A graphene battery can be charged quickly and hold more power than a traditional lithium ion battery.
- Graphene supercapacitors could provide massive amounts of power while using much less energy than conventional devices.
- Dramatically increase power & energy densities & life span of traditional lithium ion batteries.
- High surface area to mass ratio and its high conductivity improve the battery's power handling, allowing higher currents and faster charge and discharge rates.
- Higher conductivity also improves the battery's Coulombic efficiency.
- Acts as a structurally rigid network preventing swelling of silicon enabling longer life.

2.5 Computing

- Its conductive properties make Graphene much better than silicon technology in circuit boards.
- Graphene's thin structure also allows smaller components and circuits with a corresponding increase in high frequency performance as well as the benefits of miniaturization.
- Graphene can be used to create denser and more efficient circuits. This translates to smaller, faster, and more powerful computer chips. The magnetism in graphene can be turned off like electronic transistors offering a major advance in the field of spintronics, which makes it possible to process vast amounts of data quickly in an energy-efficient way. Graphene could radically expedite the internet, allowing users to download entire film libraries in a few seconds.
- Computer screens and lenses.
- Thermal Interface materials (TIMs) – used in computer chips, and heat sinks.
- Graphene compounds may work as excellent semiconductors.

2.6 Aviation

- Graphene's high strength and low weight could be used to produce lighter, safer more robust parts.
- Containers and transportation vehicles (planes, ships and trucks) that would require less fuel and make transportation more efficient.

2.7 Mechanical Applications and Graphene Materials

- Aircraft Structures - Graphene-based composites may have high strength to weight ratios. May be used in aircraft wings decreasing weight & increasing fuel efficiency and range. Similarly, may be used to reduce the weight of wind turbine blades.
- Graphene's electrical conductivity for de-icing the aircraft's working surfaces.
- Light weight graphene material - Automotive components including structural parts and safer fuel tanks
- Integrating graphene into aircraft could even eliminate the dangers associated with lightning strikes on aircraft fuselages.

2.8 Sensors

- Every atom in sheet is exposed to its environment on both sides giving it maximum exposure to sense surroundings.
- Coupled with its superlative low electrical noise performance, graphene sensors thus have exceptional sensitivity.
- These allow the detection of individual events on a molecular level.
- Graphene can be used to construct local probes sensitive to external changes.
- Graphene based nanoelectronic devices have the potential for use in a wide variety of sensors including.
- Light sensors, strain gauges and pressure sensors, gas detectors, pH sensors, environmental contamination sensors and in DNA analysis.
-

2.9 Communication

Graphene is already being used in mobile phones from –
- Bluestone Global Tech
- IBM
- Samsung

More than 7000 graphene patents filed, with China (2204) and the USA (1754).

2.10 Miscellaneous Applications

- Sporting Goods - Graphene composites are used to enhance the performance of bicycles, tennis racquets, skis and fishing rods. Graphene based coatings could also reduce the surface friction and increase the durability of skis.
- Protection Against Corrosion - By combining graphene with paint or other coatings, an impermeable, water proof barrier can be formed to protect metals against corrosion and rust.
- Weatherproofing - The same technique could also by applied to brick and stone to weatherproof buildings.
- Electrically conductive adhesives and plastics.
- Lubricants - Graphene and graphene loaded composites make very effective friction free surfaces.
- Catalysts - Nitrogen doped graphene has been shown to be an effective replacement for the very expensive platinum catalyst used in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) making fuel cells more cost effective.

3. Future Miracles

- While the properties of graphene may seem like science fiction, but may real in future…
- When something is hailed as a miracle material it commonly ends up being hyperbole, BUT in the case of graphene, it is well on its way to revolutionizing materials science and helping to forge a greener world in the process.
- Graphene is well on its way to revolutionizing materials science and helping to forge a greener world in the process.
- Generally, a research takes 40 years to make jump from a research lab to a consumer product.
- BUT However, Graphene is so revolutionary that it has made the jump in less than a decade.
- Currently pilot products around the world and hundreds of companies are investing billions $ for graphene commercialization.
- EU alone plans to invest $1.3bn in graphene research between 2013 and 2023.
- Currently more than 7000 graphene patents filed, with China (2204) and the USA (1754) leading the way.

3.1 Aviation

- Light weight parts… making journey inexpensive….
- Covered seat ….making life safe and secure….
- Flying car with low weight ….making life enjoyable, fast…..
- Flying car with sun energy ….No need of fuel…..

3.2 Medical Science

- Healing of body parts by …. triggering genetic changes…..
- Synthetic nervous system…
- Drug delivery and treatment of cancer…
- Multilayer graphene can provide a two-fold defense against mosquito bites.
- Ultra-thin yet strong material acts as a barrier that mosquitoes are unable to bite.
- Graphene blocks chemical signals to mosquitoes to sense blood/skin is near.
- Clothing with a graphene lining could be an effective mosquito barrier.

3.3 Water Treatment

- Graphene filter will be so capable to provide safe water at spot without any delay….
- Adsorbent columns will provide pollution free effluent to rivers, ponds, lacks etc.

3.4 Basic Science

- High speed super computers
- Mass spectrometric analysis without sample preparation.
- Useful in medicine and medical diagnosis fields.

3.5 General Life

- Graphene may be used to manufacture safety boots.
- e-textiles may have great potential for sportswear, healthcare, aerospace, and fitness applications, and so are attracting research attention worldwide.
- Graphene-based yarn may be flexible, cheap, biodegradable, and washable.
- These yarn may have sensor for tracing any person at any location.

3.6 Sensing

- Analyses of pollutants in water and biological samples online.
- Sensing of vehicle in case of night and fog.

3.7 Building Materials

- Being stretchable and unbreakable may be used as building materials in earth quake areas of the world like Japan.

3.8 Space Mission

- Hardness, electrical and thermal conductivity, light weight and energy harvesting make graphene as ideal material for space explorations.
- Graphene derivatives has high capacity sun energy harvesting to melt ice on moon and Mars for life initiation.
- Graphene derivatives can control escape of gases and may be used to hold oxygen and gases on these planets.

4. Current Challenges

• Great progress has been made in the last 15 years BUT applications are still limited by maximum flake size available, contamination and lattice defects all contributing to low yields and high costs.
• Toxicity is not determined.
• Graphene entered to human body via waste disposal or pharmaceuticals.

5. Conclusion

• Graphene is considered as the gate to reach some advanced technology such as –

- Biological engineering
- Advanced electronics
- High efficiency energy generation and storage
- Flexible wearable sensors
- Water treatment
- Superior structural material.

• Possibilities are endless as its derivatives may be used for endless applications.
• A platform, like a chessboard, on to which one can place the pawns you want.
• I believe that graphene will transform our world into miracle.

Acknowledgement
I am highly grateful to Tambov State Technical University 106, Sovetskaya Str., Tambov, 392000, Russian Federation for invitation and funding to deliver this lecture. The special thanks is to Prof. Alexey Tkachev for his support and sweet cooperation.

References

1. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater / I. Ali, A.A. Basheer, X.Y. Mbianda, A. Burakov, E. Galunin, I. Burakova, E. Mkrtchyan, A. Tkachev, V. Grachev // Environment International, 2019, Vol. 127, pp. 160-180.
2. Water treatment by new generation graphene materials: Hope for bright future / I. Ali, O.M.L. Alharbi, A. Tkachev, E. Galunin, A. Burakov, V. Grachev // Environmental Science and Pollution Research., 2018, Vol. 25, pp. 7315-7329.
3. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff // Advanced Materials, 2010, Vol. 22, pp. 3906–3924.
4. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions / M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson // Journal of the American Chemical Society, 2009, Vol. 131, pp. 3611-3620.
5. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating / N.W. Pu, C.A. Wang, Y.M. Liu, Y. Sung, D.S. Wang, M.D. Ger // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, Vol. 43, pp. 140-146.

ГРАФЕН – ЧУДО-МАТЕРИАЛ XXI ВЕКА

АННОТАЦИЯ

Графен, представляющий собой нанослой углерода толщиной в один атом, а также материалы на его основе имеют светлое будущее благодаря своим разнообразным замечательным и уникальным свойствам. В данной работе будут обсуждаться свойства, применение графеновых материалов, будущие вызовы и «чудеса», связанные с ними. Области применения охватывают очистку воды, медицину, электронику, вычислительную технику, энергетику, строительные материалы и т. д. Перспективы использования графена связаны с авиацией, хранением энергии, строительными материалами, водоподготовкой, биомедицинской инженерией и космическими исследованиями.

Ключевые слова: графеновые материалы; свойства графена; применение графена; будущие перспективы для графена.

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Возняковский Александр Петрович*
д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП «НИИСК»,
РФ, Санкт-Петербург
Неверовская Анна Юрьевна
к.х.н., ст.н.с., ФГУП «НИИСК»,
РФ, Санкт-Петербург
Возняковский Алексей Александрвич
Аспирант, ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
РФ, Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участик):*
voznap@mail.ru

Alexander Wozniakovsky*
DSciChem, Head of the Laboratory,
Research Institute for Synthetic Rubber,
Saint-Petersburg, Russia
Anna Neverovskaya
PhD, Research Institute for Synthetic Rubber,
Russian Federation, Saint-Petersburg
Alexey Voznyakovsky
PhD student, Ioffe Institute,
Russian Federation, Saint-Petersburg
Corresponding (participant) author:
voznap@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Впервые проведена карбонизация коры хвойных деревьев и гидролизного лигнина в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Полученные продукты охарактеризованы как 2D графеновые структуры. Показана перспективность использования карбонизированной коры в полимерном материаловедении, а карбонизированного лигнина в качестве сорбента радионуклидов.

Ключевые слова: 2D графеновые структуры; графен; биополимеры; карбонизация; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Большое внимание во всем мире уделяется вопросам перехода на возобновляемые ресурсы – использованию растительной биомассы и, прежде всего, древесины. Однако, современные жесткие требования к экологическим характеристикам технологических схем требуют не просто использования возобновляемого сырья, но и минимизирования количества образующихся отходов – решения проблемы его комплексного использования. В связи с масштабами использования древесной биомассы в различных технологических схемах особенно остро стоит вопрос активного вовлечения в производственный цикл именно отходов переработки древесины – технического лигнина, коры. Технический гидролизный лигнин – материал со сложным и непостоянным строением, получается в значительных количествах в качестве отхода при любых видах гидролизных процессов. Утилизация гидролизного лигнина является проблемой практически для всех технически развитых стран.

Для утилизации лигнина в настоящее время используют хорошо отработанные методики его карбонизации с использованием различных вариантов пиролиза и гидротермальной карбонизации. К недостаткам этих методик можно отнести высокую стоимость оборудования, длительность процесса и необходимость постоянного подвода тепла, что существенно повышает себестоимость получаемых конечных продуктов карбонизации (биогаза, биомасла, биоугля).

С другой стороны, как показал анализ доступной нам литературы, утилизация коры осуществляется практически единственны методом – сжиганием в тепловых установках.

Соответственно, перспективная методика утилизации отходов переработки лесной биомассы должна характеризоваться аппаратурной простотой, малым энергопотреблением, обеспечивать воспроизводимость физических параметров материалов и обеспечивать производимость, необходимую для реального производства.

В качестве базового метода синтеза выбрали карбонизацию биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Химические реакции в условиях процесса СВС протекают по специфическому механизму неизотермических разветвленно-цепных процессов, для которых характерно совместное действие двух принципиально разных ускоряющих процесс термической деструкции вещества факторов – лавинного размножения активных промежуточных частиц и саморазогрева.

Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов – свободных атомов, радикалов и иногда также возбужденных частиц – в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой [2]. Физически, СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени – (0.1 – 20) см/с; максимальная температура горения 2300 – 3800 К; скорость нагрева вещества в волне 103 – 106 град/с. Для проведения СВС-процесса не требуется уникальное аппаратурное оформление, нет принципиальных масштабных ограничений. Также в случае процесса СВС нет необходимости постоянного подвода энергии от внешних источников.

Нами было предположено, что в условиях процесса СВС-процессы карбонизации пройдут более глубоко, чем в процессах карбонизации при пиролизе или гидротермальной карбонизации. Соответственно, следовало ожидать и формирование иных продуктов карбонизации.

Целью настоящей работы являлась карбонизация отходов переработки лесной биомассы (лигнин, кора хвойных деревьев) в условиях процесса СВС и характеристика полученных продуктов карбонизации.

Установка для проведения опытов и условия карбонизации выбранных биополимеров были аналогичными проведенным ранее экспериментам по карбонизации крахмала [3]. Полученные в результате процесса карбонизации продукты представляли из себя высокодисперсные порошки черного цвета.

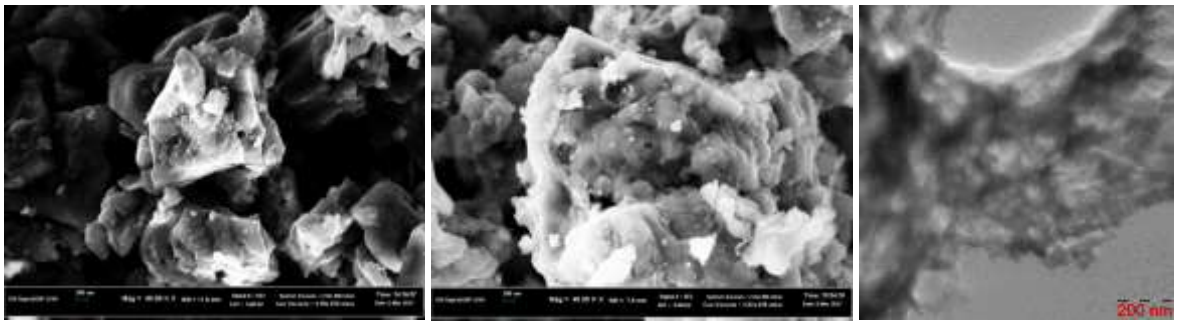


Рис. 1. Электронные микрофотографии карбонизированного продукта (разрешение 200нм). (1) – карбонизированная кора сосны; (2) – карбонизированная кора ели; (3) – карбонизированный лигнин ели.

Для определения морфометрических параметров полученных порошков был использован комплекс взаимодополняющих методов исследования: электронная микроскопия, рамановское рассеяние, рентгеноструктурный анализ.

Электронные микрофотографии полученных карбонизированных продуктов: сосны (PCarb), ели (FCarb), лигнина (LCarb) представлены на рис. 1. Как демонстрируют данные рис. 1, все карбонизированные продукты представляют собой агрегаты криволинейно-плоскостных частиц. При этом, если число частиц в стеке PCarb и FCarb сопоставимо, то для LCarb это число заметно меньше. Так анализ данных рамановского рассеяния позволил оценить их число как 3 – 8. Данные рентгеноструктурного анализа позволили исключить соответствие полученных частиц порошков графитоподобным материалам. Таким образом, можно утверждать, что карбонизация выбранных образцов биополимеров позволяет получить графеноподобные структуры (2D графеновые структуры).

Определенный в наших экспериментах выход целевого продукта составляет 20 – 25 % от массы загрузки. С точки зрения утилизации отвалов лигнина и коры (с учетом колоссальных накопленных запасов) такой результат может быть признан удовлетворительным.

Однако, для внедрения такой технологии в реальное производство, необходимо, чтобы получаемые структуры были востребованы на рынке. Определенные нами значения удельной поверхности для карбонизированных продуктов коры составило 150 – 170 $м^2/г$, что заметно превышает уровень высококачественного технического углерода (саж), используемого в качестве наполнителя в резинотехнической промышленности. Перспективность использования карбонизированной коры в полимерном материаловедении была подтверждена нами на примере резин на основе диеновых каучуков. С другой стороны, определенная нами удельная поверхность карбонизированого лигнина составила 650 – 680 $м^2/г$, что позволило предположить перспективность его использования в качестве сорбента.

Список используемых источников

1. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials // Russian chemical reviews / A. E. Sytschev, A. G. Merzhanov // Russian chemical reviews, 2004, Vol. 73, no. 2, pp. 147-159.

2. Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование / В. В. Азатян // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – №12. – С.1122-1141.

3. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites / A. P. Voznyakovskii, A. Y. Neverovskaya, E. V. Gorelova, A. N. Zabelina, S. V. Lebedev // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2018, Vol. 9 (1), pp. 25–128.

FEATURES OF CARBONIZATION OF BIOPOLYMERS IN THE CONDITIONS OF THE PROCESS OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

ABSTRACT

Carbonization of bark of coniferous trees and hydrolytic lignin in the conditions of process of the self-extending high-temperature synthesis is for the first time carried out. The received products are characterized as 2D graphene structures. The prospects of use of carbonized bark in polymeric materials science, and carbonized lignin as sorbent of radionuclides are shown.

Keywords: 2D graphene structures, graphene; biopolymers, carbonization, the self-propagation high-temperature synthesis

CONTROLLED SYNTHESIS OF GRAPHENE STRUCTURE IN A LASER EXPERIMENT

Сергей Аракелян*
д.ф.-м.н., профессор,
заведующий кафедрой физики
и прикладной математики,
Кирилл Хорьков
к.ф.-м.н., директор института,
Дмитрий Кочуев
Инженер-исследователь,
Руслан Чкалов
аспирант,
Валерий Прокошев
д.ф.-м.н., профессор,
советник ректора,
Владимирский государственный университет,
Россия, г. Владимир
Автор-корреспондент:
arak@vlsu.ru

Sergei Arakelian*
DScPhys, prof, Head of department of physics
and applied mathematics,
Kirill Khorkov
Ph.D. in Physics and Mathematics, Director
of the Institute,
Dmitri Kochuev
research engineer,
Ruslan Chkalov
graduate student
Valery Prokoshev
DSc Phys, prof,
Rector's Advisor,
Vladimir state university,
Vladimir, Russia
Corresponding author:
arak@vlsu.ru

ABSTRACT

The original laser schemes and experimental results, and also modeling of carbon crystal growth, especially the processes of carbon single crystals synthesis and model of the subsurface overheating of carbon samples are under our consideration.

Keywords: carbon modification in a laser experiment.

Introduction

The action of laser pulses of different durations on solid targets for obtaining various nanocluster structures can be considered as a possibility of synthesis of 4D objects.In the case,not only the stationary topological/geometrical parameters of the system but also the dynamic interactions in the system, induced by an external field –laser radiation of varying duration, result in various finite stable structures. This is because for different durations of laser pulses different mechanisms of nanostructuring are activated.Thus, time plays the role of a control parameter responsible for phase transitions, in analogy with spatial parameters when creating nanostructures of various dimensions: from quantum dots (0D to three-dimensional (3D) nanostructures. In particular, for graphite, it was demonstrated relatively long ago that the trajectory of short laser pulses on the PT-diagram of phase transitions can be arbitrary missing various intermediate phases [1]. Although the conditionality of this consideration is obvious (the equilibrium phase diagram cannot be used for nonstationary processes), it allows one to discuss the current trends and clarifies the basic physical picture. In particular, one-dimensional carbon structures (long linear carbon chains, LLCCs) have already been reliably detected in a laser experiment [2-4].

These processes are under our study in present paper.

1. Physical basis

The physical approach for our study is based on nonlinear dynamic processes in laser-induced transitions to lowdimensional carbon nanostructures in a bulk graphite sample (cf. [5-7]). In our experiment the 2D graphene structures with a length of ~1 μm and transverse fold size of ~40 nm were formed by the ablation of glassy carbon placed in liquid nitrogen by an fs-laser radiation. The mechanism of their formation is reduced to the expansion and boiling of nitrogen in the empty pores of pyrographite and/or break of surface graphene structures and layers under the action of shock waves reflected from the rear boundary of the monolith target (Ti:sapphire laser with the parameters:λ = 800 nm, τ = 50 fs, f = 1 kHz, and E = 1 mJ; the beam spot size on the target of 100– 250 μm was used). In another case, the graphene structures, obtained by laser ablation of highly oriented pyrographite in liquid nitrogen, had the following characteristics: graphene tape ~50 μm wide and ~150 μm long, graphene plates of any shape with a characteristic size of ~150 μm, and a thickness of graphene sheets of ~14 nm (40 layers of carbon atoms). A special case are with the ordered/crystal structures induced by a fs laser in liquid nitrogen as a result of a structural phase transition through symmetry breaking under the following conditions: intensity of 10^{12}– 10^{15} W/cm^2 using a 50-fs Ti:sapphire (0.8 μm) and/or a 300-fs Yb:KGW (1.065–1.075 μm) laser.

In our experiment we used the following equipment for diagnostics: scanning electron microscopy – Quanta 200 3D,scanning probe microscopy and Raman spectroscopy – NTEGRA Spectra.

Used carbon samples:HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) HOPG-1.7-10x10x1-1;glassy carbon (Glass-like carbon, vitreous carbon) SU-2000.

Processes of laser-induced exfoliation of graphene is showed Fig.1.

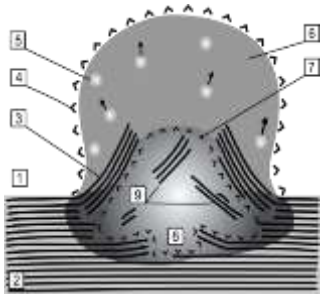
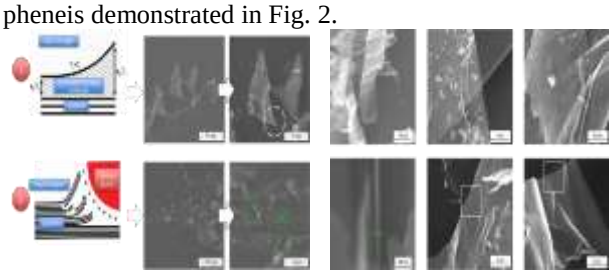


*Fig. 1.*Schematic representation of the flow processes: 1 – liquid nitrogen, 2 – carbon target, 3 – exfoliating graphene, 4 – propagation front of vapor-gas region, 5 – evaporated nitrogen, 6 –vapor-gas area, 7 – front of high-pressure region, 8 – high-pressure area (the heating of intercalated nitrogen, laser ablation), 9 – exfoliated graphene.

2. The results

Mechanisms of laser-induced exfoliation of grapheneis demonstrated in Fig. 2.



a) b)

Fig.2. a) (1) Breaks of π-bonds due to laser radiation energy transfer to carbon lattice and intercalated nitrogen. (2) Separation of multilayer graphene due to the formation of a high pressure region on the walls of the formed cavity. b) SEM-images of graphene on HOPG surface.

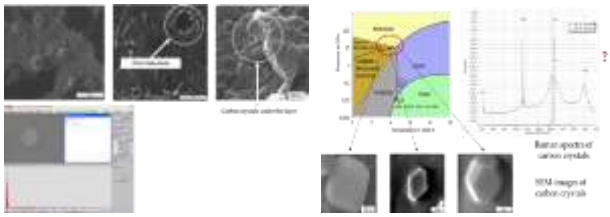


Fig.3. Microcrystals are formed in the subsurface layer;As a result of separation deposited on the surface.Chemical analysis confirmed the presence of only carbon.The typical dimensions of 1-10 μm.

Formation of carbon single crystals under the influence of femtosecond laser radiation in liquid nitrogenis presented in Fig 3.

We developed also a model of the subsurface overheating of carbon samples upon laser impact in liquid nitrogen (cf. [8,9]).

Conclusion

Carbon monocrystals were obtained under the action of femtosecond laser radiation on carbon samples in liquid nitrogen. Processes of synthesis of carbon crystalshas been obtained. A model of subsurface overheating of samples is developed. The technique of external form comparison of the obtained samples with a set of growth polyhedra is proposed.

References

1. Dielectric function and electrical resistivity of liquid carbon determined by femtosecond spectroscopy / M. C. Downer, H. AhnD. H. ReitzeX. Y. Wang // Int. J. Thermophys, 1993, Vol. 14, no. 3, pp. 361–370.
2. Two-stage laser-induced synthesis of linear carbon chains / A. O. Kucherik, S. M. Arakelyan, S. V. Garnov, S. V. Kutrovskaya, D. S. Nogtev, A. V. Osipov, K. S. Khor'kov // Quantum Electron, 2016, Vol. 46, no. 7, pp. 627–633.
3. Laser ablation of carbon targets placed in a liquid / A. A. Antipov, S. M. Arakelyan, S. V. Garnov, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, D. S. Nogtev, A. V. Osipov // Quantum Electron. 2015, Vol. 45, no. 8, pp. 731–735.
4. Long linear carbon chain – laser-induced structures and possible applications / S. V. Kutrovskaya, S. M. Arakelian, A. O. Kucherik, A. V. Osipov, S. V. Garnov // Laser Physics, 2019, Vol. 29, no. 8, pp. 085901.
5. Laser Synthesis of Graphene under the Action of Femtosecond Laser Radiation in Liquid Nitrogen / V. A. Ilin, K. S. Khorkov, D. A. Kochuev, V. G. Prokoshev, S. M. Arakelian // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO) 2018, Vol. 525, no. 1, pp. 421.
6. Mechanisms of graphene exfoliation under the / K. S. Khorkov, D. A. Kochuev, V. A. Ilin, R. V. Chkalov, V. G. Prokoshev. S. M. Arakelian // J. Phys.: Conf. Ser. 2018, Vol. 951, no. 1, pp. 012014.
7. Formation Monocrystalline Carbon Micro-and Nanostructures Under Femtosecond Laser Irradiation of graphite in Liquid Nitrogen / K. S. Khorkov, D. V. Abramov, D. A. Kochuev, S. M. Arakelian, V. G. Prokoshev // Phys. Proc, 2016, Vol. 83, pp. 182-187.
8. Investigation of Carbon Structures of Single Crystals Obtained by Laser Synthesis / K. S. Khorkov, A. V. Maleev, V. R. Chkalov, D. A. Kochuev, S. M. Arakelian, V. G. Prokoshev // Synchrotr. Neutron Tech, 2018, Vol. 12, no. 2, pp. 392-394.

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНА В ЛАЗЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются оригинальные лазерные схемы и результаты экспериментов, а также моделирование роста кристаллов углерода, особенно процессов синтеза монокристаллов углерода и подповерхностного перегрева образцов углерода.

Ключевые слова: углеродня модификация в лазерном эксперименте.

ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Купреенко Степан Юрьевич*
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Азиев Руслан Вахаевич
инженер испытательной лаборатории,
ООО «ИНТЕСМО»,
Россия, г. Волгоград
Савилов Сергей Вячеславович
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Усольцева Надежда Васильевна
д.х.н., профессор,
директор,
НИИ наноматериалов,
Ивановский Государственный Университет,
Россия, г. Иваново
**Автор-корреспондент (участник):*
kupreenko@kge.msu.ru

Stepan Kupreenko*
PhD in Physics and Mathematics, Researcher,
Chemistry Department,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Ruslan Aziev
Test Laboratory Engineer,
"INTESMO" LLC,
Russia, Volgograd
Serguei Savilov
DScChem, Leading Researcher,
Chemistry Department,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Nadezhda Usol'tseva
DScChem, Full Professor,
Director,
Nanomaterials Research Institute,
Ivanovo State University,
Russia, Ivanovo
**Corresponding (participant) author:*
kupreenko@kge.msu.ru

АННОТАЦИЯ

Смазки на простом и комплексном литиевом загустителе модифицированы малослойными графеновыми фрагментами. Трибологические испытания показали улучшение смазочных характеристик: увеличение нагрузки сваривания и индекса задира и уменьшение диаметра износа. РФЭС продемонстрировала наличие химического связывания между молекулами 12-оксистеарата лития и поверхностью МГФ в процессе эксплуатации смазки в узле трения. Было показано, что МГФ являются коррозионно-неактивными в смазочных композициях и совместимыми с современными пакетами присадок.

Ключевые слова: малослойные графеновые фрагменты; пластичные смазки.

Одним из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных свойств пластичных смазок является введение в их состав твёрдых наполнителей, которые эффективно уменьшают трение и износ в наиболее тяжёлых режимах смешанной и граничной смазки, а также сводят к минимуму образование задиров при ударных нагрузках [1 – 2]. Однако область применения традиционных твёрдых наполнителей, таких, как графит и дисульфид молибдена, в смазочных композициях зачастую ограничена применением только в открытых узлах с низким с точки зрения микрогеометрии качеством поверхностей трения.

Альтернативным решением могут служить наноструктурированные углеродные материалы [1 – 4]. Их термическая стабильность, высокая теплопроводность, возможность модификации поверхностных свойств позволяют говорить о перспективности их использования в качестве активных компонентов высокоэффективных пластичных смазок.

Пластичные смазки на основе литийстеаратного и комплексного загустителей были модифицированы с помощью малослойных графеновых фрагментов (МГФ) [5].

На основании систематического физико-химического исследования оригинальных смазочных композиций показано, что модифицирование литиевых пластичных смазок МГФ (до 5 масс. %) приводит к существенному улучшению трибологических характеристик:

- уменьшению диаметра износа на 15 % (с 0.75 до 0.64 мм);
- повышению нагрузки сваривания с 1568 до 2195 Н;
- увеличению индекса задира с 370 до 420.

Введение МГФ (до 5 масс. %) в состав литиевых пластичных смазок приводит к повышению теплопроводности композиций до 60 % (с 0.32 до 0.52 Вт/(м·К) для смазки на простом загустителе и с 0.25 до 0.40 Вт/(м·К) на комплексном), что существенно улучшает способность смазки отводить тепло от поверхности трения, не создавая в зоне контакта аномальных температур.

Установлено, что порядок ввода МГФ в состав смазочной композиции несущественно отражается на объёмно-механических и эксплуатационных свойствах пластичной смазки, что свидетельствует о том, что МГФ не участвует в образовании структуры загустителя.

Методом РФЭС выявлено, что в процессе эксплуатации смазки в узле трения происходит существенное изменение химического состояния поверхности углеродных наноструктур, связанное с протеканием трибохимической реакции, приводящей к связыванию молекул 12-оксистеарата лития с поверхностью МГФ.

С использованием действующих российских и международных стандартов показано, что полученные пластичные смазки на основе МГФ совместимы с современными пакетами присадок и являются коррозионно-неактивными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-19150.

Список используемых источников

1. 2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces / J. C. Spear, B. W. Ewers, J. D. Batteas // Nano Today, 2015, Vol. 10, pp. 301-314.

2. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives / S. Shahnazar, S. Bagheri, S. B. A. Hamid // International journal of hydrogen energy, 2016, Vol. 41, pp. 3153-3170.

3. Carbon nanomaterials in tribology / W. Zhai, N. Srikanth, L. B. Kong, K. Zhou // Carbon, 2017, Vol. 119, pp. 150-171.

4. Advances in carbon nanomaterials as lubricant modifiers / I. Ali, A. A. Basheer, A. Kucherova, N. Memetov, T. Pasko, K. Ovchinnikov, V. Pershin D. Kuznetsov, E. Galunin, V. Grachev, A. Tkachev // Journal of Molecular Liquids 2019, Vol. 279, pp. 251-266

5. Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: Synthesis, oxidation, and hydrothermal N-doping / S. A. Chernyak, A. M. Podgornova, E. A. Arkhipova, R. Yu. Novotortsev, T. B. Egorova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Applied Surface Science 2018, Vol. 439, pp. 371-373

PLASTIC GREASES BASED ON FEW-LAYER GRAPHENE NANOFLAKES AND THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS

ABSTRACT

Lithium and complex lithium greases were modified by few-layer graphene nanoflakes. Tribological tests demonstrate improvement of the lubricating characteristics: increase of welding load and scuffing index and decrease of the wear scar diameter. XPS method showed chemical binding between molecules of lithium 12-oxystearate molecules and GNFs surface during exploitation of grease in the friction unit. It was shown that GNF are corrosion-inactive in lubricating compositions and compatible with modern additive packages.

Keywords: few-layer graphene nanoflakes; greases.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИЕЙ ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАДИЙ ВАКУУМИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Толмачёв Никита Сергеевич*
магистрант,
Ворожейкин Вадим Сергеевич
магистрант,
Кононенко Артур Русланович
магистрант,
Пасько Анастасия Александровна
магистрант,
Пасько Александр Анатольевич
к.т.н., доцент,
Баранов Андрей Алексеевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
nikitos-tmb@mail

Nikita Tolmachev*
Undergraduate Student,
Vadim Vorogeykin
Undergraduate Student,
Artur Kononenko
Undergraduate Student,
Anastasia Pasko
Undergraduate Student,
Alexsandr Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor,
Andrey Baranov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
E-mail
nikitos-tmb@mail

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы повышения эффективности существующих технологий получения графеновых нанопластинок методом механохимической эксфолиации графита. Предлагается существенно сократить время ультразвукового воздействия на расширенное соединения графита за счет проведения процесса расширения графита под вакуумом с заморозкой реакционной массы.

Ключевые слова: графит; графеновые нанопластинки; механохимическая эксфолиация; вакуум.

Рассмотрены некоторые аспекты производства графеновых нанопластинок методом механохимической эксфолиация графита [1], включающего следующие стадии:

- обработка кристаллического графита раствором персульфата аммония в серной кислоте, не содержащей свободной воды;
- выдержка полученного интеркалированного соединения графита и его расширение;
- гидролиз и промывка водой;
- ультразвуковое диспергирование в водном растворе.

Процесс получения графеновых нанопластинок основан на следующих реакциях:

1. Приготовление безводной серной кислоты:

концентрированная серная кислота + SO_3 (олеум) → H_2SO_4.

2. Растворение персульфата аммония в безводной серной кислоте:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2SO_4 \longleftrightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2S_2O_8.$$

3. Получение интеркалированного соединения графита с внедренными анионами пероксодисерной кислоты:

$$(\text{графит}) + H_2S_2O_8 + H_2SO_4 \rightarrow C_{22,5}^{+}\, HS_2O_8^{-}\, 2.5H_2SO_4$$

(темно-синего цвета).

4. Расширение интеркалированного соединения графита:

$$HS_2O_8^{-} \rightarrow HSO_4^{-} + SO_4;\ H_2S_2O_8 \rightarrow 2HSO_4^{-};$$

$$2H_2S_2O_8 \rightarrow 2H_2SO_7 + O_2\cdot;$$

$(HSO_4^{-},\cdot SO_4)$ + (графит) → соединение графита с ковалентно-присоединенными сульфатными группами (желто-коричневого цвета).

5. Гидролиз расширенного соединения графита, сопровождающийся электронным диспропорционированием окисленных графеновых слоев, в результате чего центральные области графеновых слоев восстанавливаются до графеновой структуры, а на периферии образуется окисно-графитовая структура.

После растворения персульфата аммония в серной кислоте и добавления графита смесь перемешивают до начала загустевания. После загустевания реакционной смеси ее помещают в емкость для расширения. За счет тепла реакции температура смеси в емкости для расширения постепенно повышается примерно до 60 ÷ 65 ^{o}C, и графитовая масса многократно увеличивается в объеме. При расширении цвет становится желто-коричневым. Масса состоит из переплетенных червеобразных частиц, содержащих открытые и замкнутые поры. Открытые поры пропитаны серной кислотой, замкнутые наполнены газообразным кислородом. После охлаждения расширенную реакционную массу подвергают гидролизу и ультразвуковому диспергированию в водном растворе.

Ультразвуковое диспергирование является заключительным этапом формирования структуры продукта, и его эффективность напрямую зависит от того, какой материал был получен на стадии расширения интеркалированного соединения графита. Чем больше увеличение объема реакционной массы на стадии расширения, тем эффективнее ультразвуковое диспергирование. В ряде работ показано, что возможен процесс прямой эксфолиации природного графита [2, 3], диспергированного в растворителях, под воздействием ультразвука. С целью увеличения объема реакционной массы на стадии расширения было предложено проводить эту стадию процесса под вакуумом. Кислород, заключенный в замкнутые поры, в этом случае, не испытывает действия атмосферного

давления, и объем реакционной массы дополнительно увеличивается в 1.5 ÷ 2 раза, а значит, увеличивается расстояние между графеновыми плоскостями в структуре графита. Для стабилизации такого состояния, в конце процесса расширения реакционную массу замораживают. Далее, замороженная реакционная масса измельчается и подвергается гидролизу. Традиционно гидролиз проводится в захоложенной (2 ÷ 5 ^{o}C) воде, потому что процесс сопровождается выделением тепла за счет взаимодействия остатков серной кислоты с водой. В предлагаемой технологии замороженная реакционная масса может быть подвергнута гидролизу водой с комнатной температурой.

Ультразвуковое диспергирование является наиболее энергозатратной стадией производства графеновых нанопластинок. Предлагаемые технологические операции позволяют существенно сократить время ультразвукового диспергирования, повысив тем самым энергоэффективность процесса производства.

Список используемых источников

1. Mechanochemical synthesis of graphene nanoplatelets from expanded graphite compound / A.V. Melezhik, V. F. Pershin, N. R. Memetov, A. G. Tkachev // Nanotechnologies in Russia, 2016, Vol. 11, no. 7-8, pp. 421-429.

2. High Yield Production of Graphene by Liquid Phase Exfoliation of Graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Zh. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Yu. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Colema // Nature Nanotechnology, 2008, no. 3 (9), pp. 563-568.

3. Coleman J.N. Liquid Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene // Adv. Functional Mater, 2009, Vol. 19, no. 23, pp. 3680-3695.

PRODUCTION OF GRAPHENE BY MECHANOCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE USING THE STAGES OF VACUUMING AND CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

The issues of increasing the efficiency of existing technologies for the production of graphene nanoplates by the method of mechanochemical exfoliation of graphite are considered. It is proposed to significantly reduce the time of ultrasonic exposure to the expanded graphite compounds due to the graphite expansion process under vacuum with the reaction mass freezing.

Keywords: graphite, graphene nanoplates, mechanochemical exfoliation, vacuum.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Возняковский Алексей Александрович
Аспирант, ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
РФ, Санкт-Петербург
Возняковский Александр Петрович
д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП НИИСК,
РФ, Санкт-Петербург
Кидалов Сергей Викторович
к.ф.-м.н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
РФ, Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
alexey_inform@mail.ru

Alexey Voznyakovsky*
PhD student, Ioffe Institute,
Russian Federation, Saint-Petersburg
Alexander Wozniakovsky
DSciChem, Head of the Laboratory,
Research Institute for Synthetic Rubber,
Saint-Petersburg, Russia
Sergey Kidalov
PhD, Ioffe Institute,
Russian Federation, Saint-Petersburg,
**Corresponding (participant) author:*
alexey_inform@mail.ru

АННОТАЦИЯ

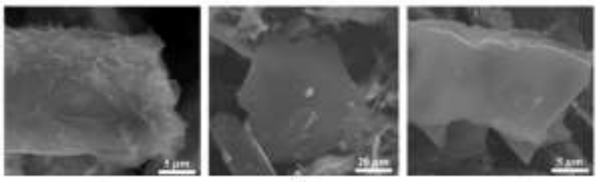
Разработана технология получения графеновых микролистов (не более 5 слоев в пачке) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Синтезированные графеновые микропластины успешно испытаны в качестве добавки в металлокомпозите на основе алюминия, в полимеркомпозите на основе бутадиен-нитрального каучука, в качестве сорбента радионуклидов, в качестве носителя бактерий-нефтедеструкторов, а также в качестве покрытия катодов в вакуумной технике.

Ключевые слова: графен; graphene microsheets; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

С момента открытия графена Геймом и Новоселовым в 2004 году различными научными группами были синтезированы различные т.н. графеновые наноматериалы, которые были получены при попытках разработать масштабируемую и дешевую технологию синтеза больших объемов графена. К ним, в частности, относят такие материалы, как графеновые нанопластины (graphene nanoplatelets (GNP)), графеновые нанолисты (graphene nanosheets (GNS)), а также графеновые микролисты (graphene microsheets (GMS)) [1]. Данные материалы, в отличие от истинного графена, состоят из 2 и более слоев графена. Так, GMS состоят из пачек графеновых листов (от 2 до 10 листов) микронных размеров. Данные материалы показали свою эффективность во множестве отраслей от композиционных материалов до сорбции радионуклидов и медицины. Основными методиками синтеза таких материалов является механическое отщепление частиц от графита, а также различные вариации CVD процессов [2]. Однако, производительность данных методик не позволяет получать большие объемы материалов (килограммы и более), что требует разработки новых подходов синтеза.

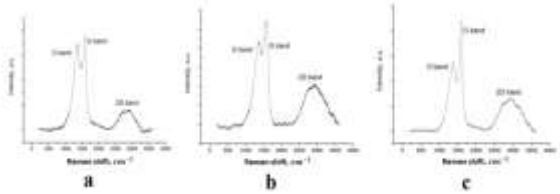
В данной работе мы синтезировали GMS с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС – это экзотермический химический процесс типа горения, протекающий в автоволновом режиме по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое (зона синтеза) и передается от слоя к слою путём теплопередачи. Температура в зоне синтеза может достигать 2000 ^{0}C. Основное достоинство технологии СВС заложено в самом принципе - использование выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника, поэтому СВС процессы успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями [3]. В качестве исходных веществ (источника углерода) были использованы крахмал (ЧДА), глюкоза (ЧДА) и целлюлоза (ЧДА), которые смешивались с нитратом аммония в соотношении 1 к 1. После смешивания смеси подвергались нагреву с целью запуска СВС процесса.

СЭМ изображения синтезированных GMS и их рамановские спектры представлены на рис. 1 и 2 соответственно.



a b c

Рис. 1. Изображения порошков GMS синтезированных методом СВС: a – из целлюлозы, b – из глюкозы, c – из лигнина.



a b c

Рис. 2. Рамановские спектры порошков GMS синтезированных методом СВС: a – из целлюлозы, b – из глюкозы, c – из лигнина.

Как видно из рис. 1, синтезированные материалы представляют собой плоские частицы микронных размеров. Соотношение интенсивной D и G пиков составляет для GMS синтезированных целлюлозы, глюкозы и лигнина составляет 0.84, 0.86 и 0.62 соответственно. Как было показано в работе [4], по форме 2D пика можно оценить количество слоев графена. Исходя из полученных спектров видно, что количество слоев в синтезированных GMS не превышает 5.

Введение синтезированных GMS в алюминий в концентрации 1 масс. % позволило повысить твердость материала с 28 до 60 HB и понизить теплопроводность в 6 раз, сохранив низкую плотность алюминия. Введение синтезированных GMS в бутадиен-нитрильный каучук в концентрации до 6 масс. % позволило на порядок повысить комплекс прочностных характеристик [5]. Также использование GMS позволило получить низкопороговую эмиссию электронов для применений в вакуумной технике [6].

Разработанная нами технология позволяет получать большие (килограммы и более) количества высококачественных GMS, демонстрирующих высокую эффективность в ряде применений.

Список используемых источников

1. All in the graphene family–A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, Ch. R. Park, J. M. D. Tascon, J. Zhang // Carbon, 2013, Vol. 65, pp. 1-6.

2. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties / A. V. Eletskii, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, D. N. Krasikov // Physics-Uspekhi, 2011, Vol. 54, no. 3, pp. 227-258.

3. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials / A. E. Sytschev, A. G. Merzhanov // Russian chemical reviews, 2004, Vol. 73, no. 2, pp. 147-159.

4. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // Solid State Communications, 2007, Vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57.

5. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites / A. P. Voznyakovskii, A. Y. Neverovskaya, E. V. Gorelova, A. N. Zabelina // Nanosystems, 2018, Vol. 9, no. 1, pp. 125-128.

6. Low-Threshold Field Electron Emission from Two-Dimensional Carbon Structures / A. P. Voznyakovskii, G. N. Fursey, A. A. Voznyakovskii, M. A. Polyakov, A. Y. Neverovskaya, I. I. Zakirov // Technical Physics Letters, 2019, Vol. 45, no. 5, pp. 467-470.

APPLICATION OF GRAPHENE NANOSTRUCTURES OBTAINED UNDER THE CONDITIONS OF THE METHOD OF SELF-CONSISTING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

ABSTRACT

A technology has been developed to produce graphene microlists (no more than 5 layers in a pack) by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The synthesized graphene microplates have been successfully tested as an additive in an aluminum-based metal composite, in a polymer-composite based on butadiene-nitral rubber, as a sorbent of radionuclides, as a carrier of oil-destructive bacteria, and also as a coating of cathodes in vacuum technology.

Keywords: graphene; graphene microsheets, self-propagating high-temperature synthesis.

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1, 4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Волкова Нина Николаевна*
к.х.н., старший научный сотрудник, ИПХФ РАН, Россия, г. Черноголовка
Жолудев Анатолий Федорович
к.т.н., старший научный сотрудник, ИПХФ РАН, Россия, г. Черноголовка
Кислов Михаил Борисович
научный сотрудник, ИПХФ РАН, Россия, г. Черноголовка
Суслова Евгения Викторовна
к.х.н., старший научный сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова,Россия, г. Москва
Яновский Леонид Самойлович
д.т.н., заведующий отделом, ИПХФ РАН, Россия, г. Черноголовка
**Автор-корреспондент (участник):*
nnvolkova@rambler.ru

Nina Volkova*
PhD in Chemistry, Senior Researcher, IPCP RAS, Russia, Chernogolovka
Anatoliy Zholudev
PhD in Tech Sciences, Senior Researcher, IPCP RAS, Russia, Chernogolovka
Michail Kislov
Researcher, IPCP RAS, Russia, Chernogolovka
Evgeniya Suslova
PhD in Chemistry, Senior Researcher, Lomonosov MSU, Russia, Moscow
Leonid Yanovskiy
DScTech, Head of the Department, IPCP RAS, Russia, Chernogolovka
**Corresponding (participant) author:*
nnvolkova@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы термические превращения 1,4-диэтинилбензола в атмосфере азота при высоких давлениях (P = 2 – 6 МПа). Показано, что при высокотемпературном инициировании (T ~ 1270 °С) твердого 1,4-диэтинилбензола происходит фронтальная полимеризация последнего, причем скорость продвижения фронта термических превращений близка к линейной скорости горения энергетически насыщенных соединений. Образующийся при этом углеродный материал состоит из сферических наночастиц со средним размером 100 – 200 нм.

Ключевые слова: 1,4-диэтинилбензол; фронтальная полимеризация; структура углеродного материала.

Для получения углеродных материалов из 1,4-диэтинилбензола (ДЭБ), как правило, используют двухстадийные методы. На первом этапе ДЭБ полимеризуют либо термически при температурах 100 – 185° С, либо при невысоких температурах в растворенном состоянии в присутствии катализаторов. На втором этапе полимеризации преполимер (прекурсор) вакуумируют, прессуют и термически обрабатывают при 400 – 1000 °С [1 – 3].

Цель настоящей работы – показать на примере 1,4-диэтинилбензола, что для получения углеродного материала, состоящего из сферических наночастиц, можно применять одностадийный метод – термически инициированную фронтальную полимеризацию [4].

Определение скоростей фронтальной полимеризации ДЭБ и, для сравнения, горения перхлората аммония (ПХА) осуществляли в стандартной бомбе Кроуфорда (бомбе постоянного давления) емкостью 3 л в атмосфере азота при повышенном давлении. ДЭБ помещали в цилиндрический стаканчик из асбоцемента и устанавливали в бомбе, после чего установку заполняли азотом до определенного давления. Инициирование процессов проводили нагреванием открытых торцевых поверхностей образца нихромовой спиралью. Температура инициирования T ~ 1270 °С. Рост давления в бомбе регистрировали с помощью индуктивных датчиков давления ДД-10.

Из рис. 1 видно, что давление в бомбе как при горении ПХА, так и при термическом превращении ДЭБ сначала быстро растет со временем, а затем медленно падает. Как видно из рисунка, линейные скорости фронтальной полимеризации $u = h/t$, где h – высота цилиндрического образца, t – время процесса термического превращения ДЭБ (кривые 3 и 4) близки к скоростям горения высокоэнергетического перхлората аммония (кривые 1 и 2).

Если в случае ПХА повышение давления в бомбе обусловлено образованием газообразных продуктов горения, а максимум давления соответствует достижению фронта волны горения противоположного торца цилиндра, то есть концу процесса (последующее падение давления обусловлено понижением температуры образовавшихся газов), то изменение давления при термическом превращении ДЭБ связано с несколькими процессами. Поскольку температура плавления ДЭБ составляет 95 °С, а температура кипения – 185 °С, то сначала давление в бомбе должно повышаться в результате резкого испарения верхнего слоя ДЭБ, разогретого спиралью. Но при этом происходит и быстрая полимеризация паров ДЭБ, приводящая к снижению повысившегося давления. В результате полимеризации паров, а также ближайших слоев разогретого и расплавленного диэтинилбензола, выделяется значительное количество тепла, за счет которого происходит сублимация, плавление, испарение, а параллельно и полимеризация последующих слоев.

Кроме того, рост давления в процессе фронтальной полимеризации ДЭБ обусловлен и выделением водорода, как правило, образующегося при карбонизации непредельных углеводородов в результате процессов поликонденсации и ароматизации. Отметим, что температура на всем протяжении фронтального процесса составляла ~ 1250 °С и резко снижалась в точке, соответствующей максимальному значению давления.

Следует особо подчеркнуть, что по формальным признакам – сильная экзотермичность, существование узкой зоны реакции и распространение реакционной волны фронтально вдоль образца – фронтальная полимеризация совпадает с такими явлениями, как горение и самораспространяющийся синтез.

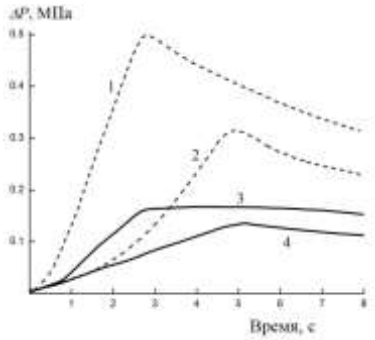


Рис. 1. Изменение давления в бомбе в процессе горения ПХА (1, 2) и полимеризации ДЭБ (3, 4) при давлениях 6 (1, 3) и 2 МПа (2, 4).

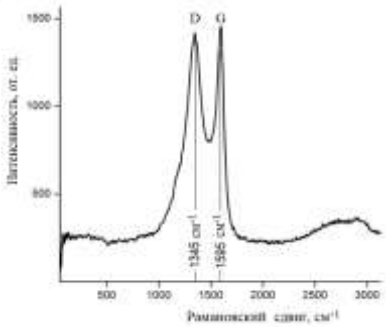


Рис. 2. Рамановский спектр углеродного материала, полученного в процессе фронтальной полимеризации ДЭБ.

Следует особо подчеркнуть, что по формальным признакам – сильная экзотермичность, существование узкой зоны реакции и распространение реакционной волны фронтально вдоль образца – фронтальная полимеризация совпадает с такими явлениями, как горение и самораспространяющийся синтез.

В результате термического превращения ДЭБ, проведенного в описанных условиях, образуется углеродный материал, представляющий собой сшитые полиароматические структуры. Об этом свидетельствуют спектры ИК и данные элементного анализа: C – 96.5 масс. %; H – 0.8 масс. % и N – 0.5 масс. %.

Рамановские спектры (рис. 2) показывают, что в целом морфология полученных образцов представляет собой разупорядоченную структуру, в которой присутствуют упорядоченные графитоподобные области, возможно, содержащие графеновые чешуйки [5].

Наиболее значимым результатом можно считать то, что углеродный материал состоит из сферических наночастиц диаметром 100 – 200 нм, причем распределение по размерам является достаточно узким (рис. 3). Этот результат, по-видимому, является следствием того, что полимеризация ДЭБ происходит в основном в газовой фазе, что препятствует агломерации первоначально образующихся наносфер углеродного вещества.

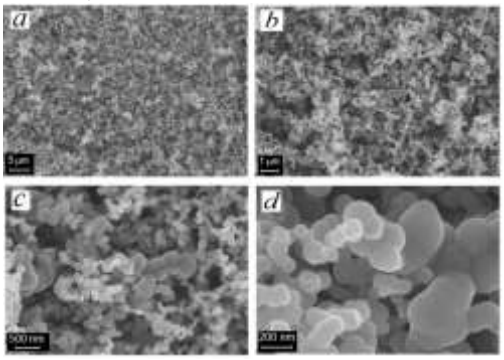


Рис. 3. СЭМ-изображение углеродного материала, образовавшегося в результате фронтальной полимеризации ДЭБ.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме: "Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем", № гос. регистрации 008920140019 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Список используемых источников

1. Preparation of carbon nanomaterials from molecular precursors. / S. Rondeau-Gagnéa, J. F. Morin // Chemical Society Review, 2014, Vol. 43, no. 1, pp. 85-98.
2. Synthesis and characterization of polyarylacetylene for use in the monolithic vitreous carbon processing / S. S. Oishi, E. Botelho, C. K. Luscombe, M. C. Rezende // Polímeros, 2014, Vol. 24, no. 9, pp. 541-546.
3. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials / W. C. Tseng, Y. Chen, G. W. Chang // Polymer Degradation and Stability, 2009, Vol. 94, pp. 2149–2156.
4. Advances and problems of frontal polymerization processes / S. P. Davtyan, A. A. Berlin, A. O. Tonoyan // Review J Chem (Ref J Chem), 2011, Vol. 1, pp. 56-92. https://doi.org/10.1134/S207997801101002X
5. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons / S. Urbonaite, L. Hälldahl, G. Svensson // Carbon, 2008, Vol. 46, no. 14, pp. 1942-1947.

THE MICROSTRUCTURE OF THE 1, 4-DIETHYNYLBENZENE FRONTAL POLYMERIZATION PRODUCTS

ABSTRACT

Thermal transformations of 1,4-diethynylbenzene in nitrogen atmosphere at high pressures (P = 2 - 6 MPa) were investigated. It was shown that at high-temperature initiation (T ~ 1270°C) 1,4-diethynylbenzene, frontal polymerization of the latter occurs, and the rate of advance of the thermal transformations of the sample le is close to the linear combustion rate of energy-saturated compound. The carbon material obtained under the described conditions consists of spherical nanoparticles of 100 - 200 nm in size.

Keywords: 1,4-diethynylbenzene; frontal polymerization; carbon material microstructure.

ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА

Дмитриев Антон Владимирович*
к.т.н., преподаватель,
ЧелГУ,
Россия, г. Челябинск
Пыхова Надежда Владимировна
к.т.н., доцент,
ЧелГУ,
Россия, г. Челябинск
Кульницкий Борис Арнольдович
д.ф.-м н, доцент,
Зав. лабораторией ТИСНУМ
Россия, Троицк, Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
avdm@ya.ru

Anton Dmitriev*
Ph.D., teacher,
Chel SU,
Russia, Chelyabinsk
Nadezhda Pykhova
Ph.D., Associate Professor,
Chel SU,
Russia, Chelyabinsk
Boris Kulnitskiy
Doctor of Phys. and Math., *Professor*
Head of Laboratory TISNUM,
Russia, Troitsk, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
avdm@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовали изменение химического состава и микроструктуры каменноугольного пека, окисленного на поверхности пенографита, при коксовании. Термическая обработка в области температур размягчения окисленного пека незначительно снижает содержание азота и кислорода с сохранением слоистой упаковки ароматических молекул.

Ключевые слова: каменноугольный пек; пенографит; слои; ароматические макромолекулы; онионоподобные структуры; окисление; термообработка; элементный микроанализ; просвечивающая электронная микроскопия.

Использование равномерного распределения расплава каменноугольного пека по поверхности пенографита позволяет его окислять практически без диффузионной задержки, что использовано для подготовки шихты при получении самоспекающегося углеродного материала [1, 2]. При подготовке шихты расплав среднетемпературного каменноугольного пека смешивают с пенографитом (8 масс. %) до образования однородной пористой массы. Окисленный на поверхности пенографита при 250 ^{0}С пек по данным ПЭМ наноструктурирован [3]. В составе слоев пека выделены структур типа фуллереноподобной и онионоподобной, на поверхности слоев пека из продуктов внутрипорового отложения образовалась графеноподобная слоистость с включениями нанотрубок. Спрессованные заготовки из подготовленного шихтового материала на основе окисленного пека спекаются с усадкой с образованием плотного и прочного неграфитируемого углеродного материала [1, 4]. Спекание основано на прохождении окисленного пека через стадию размягчения. Эту начальную стадию процесса коксования исследовали, проведя ступенчатую термообработку материала заготовок со ступенчатым подъемом температуры обработки в интервале от 300 ^{0}С до 550 ^{0}С и выдержкой при заданной температуре 20 минут. Исследования микроструктуры проводили с использованием просвечивающего JEM 2010 электронного микроскопа. Также использовали элементный CHNS-O анализатор EuroEA-3000, дериватограф «TGA/DSC1 Mettler Toledo», фурье-спектрометр «Spectrum One B» фирмы «Perkin – Elmer».

Химический состав углеродных материалов на основе окисленного пека приведен в таблице 1.

Удаление азота и водорода происходит в результате коксования. В сумме содержание углерода, азота и водорода оставляет для кислорода менее 5 % в окисленном пеке. ПЭМ снимки исходного окисленного пека и кокса из него после графитации приведены на рис. 1.

Таблица 1

Элементный состав образцов при различных температурах обработки

Термообработка, ^{0}С	С, %	Н, %	N, %	Σ С, Н, N, %
250	90.4	3.9	1.3	95.6
300	92.0	4.8	1.5	98.3
350	91.6	5.1	1.5	98.2
450	93.2	3.9	1.4	98.5
550	94.8	3.7	1.3	99.8
1200	97.3	0.2	-	97.5

В окисленном пеке выделяются онионоподобные частицы с поперечником до 20 нм, а также фуллереноподобная структурированность и нанотрубки, рис. 1 а, б. Такие структуры образованы ароматическими молекулами в составе графитоподобных слоев. Для характеристики изменения структуры окисленного пека провели съемку ИК спектров исходного и термообработанных материалов. У окисленного пека наблюдаются пики, типичные для ароматических соединений. Также имеется большое число пиков в характеристической части ИК спектрограммы. Термообработка материала в интервале от 300 ^{0}С до 550 ^{0}С практически не меняет расположение пиков, но снижает их интенсивность, новые пики в результате термической обработки не выявлены. Термическая обработка приводит к укрупнению ароматических молекул в составе слоев с графитоподобной структурой с сохранением образованной при окислении слоистости. Сохранение азота и водорода свидетельствует о сохранении ароматических структур в пеке в интервале температур обработки менее 550 ^{0}С, что превышает температуру мезофазного преобразования.

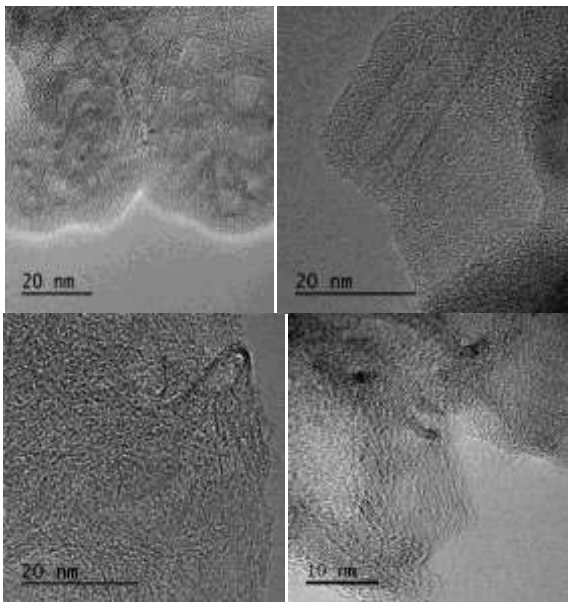


Рис.1. Микроструктура окисленного пека и полученного из него графитированного углеродного материала. а, б – окисленный пек, в, г – графитированный углеродный материал на основе окисленного пека.

Увеличение температуры обработки до наступления деструкции при коксовании приводит к укрупнению ароматических макромолекул с сохранением слоистого структурирования. После обжига и графитации в пековом коксе выявлена онионоподобная слоистость, рис. 1 в, г. Это можно отнести к восстановлению онионопообного структурирования в окисленном каменноугольном пеке.

Список используемых источников

1. Пат. 2134656 Российская Федерация. Состав и способ изготовления шихты для изготовления углеродного материала / А. В. Дмитриев. - 1999.
2. Особенности микроструктуры углеродных материалов на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности ТРГ / А. В. Дмитриев // Химия твердого топлива. - 2013. - Т. 47. - № 6. - С. 54-58.
3. Тонкая структура кокса из каменноугольного пека, окисленного на поверхности пенографита / А. В. Дмитриев, О. М. Шанина, Б. А. Кульницкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2016. - Т. 16. - № 1. - С. 149-156.
4. Oxidative nanostructuring in thin films of coal tar pitch / A. Dmitriev, B. Kulnitskiy // Materials today: proceedings, Vol. 5, no. 12, pp. 26068 - 26072.

PECULIARITIES OF STRUCTURING IN -COAL TAR PTCH OXIDIZED ON THE SURFACE OF GRAPHITE FOAM

ABSTRACT

Investigated the change in the chemical composition and microstructure of coal tar pitch, oxidized on the surface of graphite foam, during baking. Heat treatment in the softening temperature range of oxidized pitch slightly reduces the content of nitrogen and oxygen, while maintaining the layered packaging of aromatic molecules.

Keywords: coal tar pitch; graphite foam; layers; aromatic macromolecules; onion-like structures; oxidation; heat treatment; elemental microanalysis; transmission electron microscopy.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Мележик Александр Васильевич*
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., заведующий кафедрой
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
заведующий кафедрой ТТПН, ФГБОУ ВО ТГТУ »,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
nanocarbon@rambler.ru

Alexandr Melezhik*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
TSTU,
Russia, Tambov
Nariman Memetov
PhD, Head of the Department
«Engineering of Nanotechnologies»,
TSTU,
Russia, Tambov
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department, TSTU,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
nanocarbon@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны методы и создана опытная технология получения микро- и мезопористых углеродных материалов. В зависимости от применяемого сырья и технологических режимов получаются активные угли с преобладанием микро- или мезопор, с удельной поверхностью по БЭТ в диапазоне 2000 – 5000 м^2/г. В качестве исходных материалов могут применяться полимеры и углеродные наноматериалы. Технология включает карбонизацию исходных веществ и химическую активацию гидроксидом калия.

Ключевые слова: микропористый углерод; мезопористый углерод; активация; гидроксид калия.

Углеродные материалы с развитой поверхностью и пористостью широко применяются в качестве адсорбентов для очистки воды, воздуха и защиты от вредных химических соединений, электродных материалов химических источников тока, носителей катализаторов, в медицине (гемосорбенты, энтеросорбенты, перевязочные материалы), в системах опреснения воды, системах хранения метана, и в других областях. Для ряда применений наилучшие эксплуатационные характеристики достигаются при максимально возможных значениях параметров удельной поверхности и пористости. В настоящей работе ставится задача синтезировать такие углеродные материалы.

Разработанная нами технология включает подготовку (карбонизацию) исходного сырья и химическую активацию гидроксидом калия при 750 ^{o}C. В зависимости от применяемого сырья и технологических режимов, получаются активированные углеродные материалы с преобладанием микро- или мезопор. При этом удельная поверхность по БЭТ может быть в диапазоне 2000 – 5000 м^2/г. В таблице приведены параметры поверхности и пористости некоторых синтезированных активированных углеродов.

Таблица 1.

Типичные параметры поверхности и пористости для синтезированных нами активированных углеродных материалов.

Исходные компоненты	Удельная поверхность по БЭТ, м^2/г	Удельный объем пор по DFT, см^3/г	Удельный объем пор <2 нм (микропор) по DFT, см^3/г	Преобладающий размеров пор, нм
Фурфурол + гидрохинон + уротропин	2000 – 3000	1 – 1.3	0.9 – 1.1	<2
Декстрин + оксид графена	2400 – 3600	2.0 – 2.4	0.6 – 0.8	1 – 6
Поликумулен	4000 – 5000	3.0 – 3.5	0.6 – 0.8	1 – 6
Поликумулен + углеродные нанотрубки	2000 – 3000	2.5– 3.2	0.2 – 0.3	1 – 16

Приведенные в таблице 1 параметры удельной поверхности и пористости зависят в первую очередь от исходных компонентов, применяемых для получения углеродсодержащих веществ (карбонизатов), а также от режимов активации (массовое соотношение гидроксида калия к активируемому материалу, температура и время активации, режим газообмена в реакционной зоне).

При создании опытной технологии высокотемпературной щелочной активации возникают проблемы термохимической устойчивости применяемых конструкционных материалов реактора и безопасной нейтрализации паров металлического калия, выделяющихся в результате реакции углерода с гидроксидом калия. Эти проблемы были, в первом приближении, решены и создана установка, показанная на рис. 1.

Рис.1. Опытная установка высокотемпературной щелочной активации углеродных материалов.

В данной установке справа (в шахтной печи) находится собственно реактор активации, слева – блок нейтрализации металлического калия. Производительность реактора составляет от 0.4 до 1 кг готового продукта (микропористого или мезопористого углерода) за технологический цикл, в зависимости от применяемого сырья и режимов активации. Проводятся работы по усовершенствованию технологии в плане снижения энергоемкости и устранения выделения металлического калия, создающего опасность.

Список используемых источников

1. Пат. РФ 2620404. Способ получения мезопористого углерода. Опубл. 25.05.2017 / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, Г. В. Соломахо

2. Synthesis of Carbon Materials with Abnormally High Specific Surface Area / A.V. Melezhik, G. V. Smolsky, A. D. Zelenin, E. A. Neskoromnaya, O. V. Alekhina, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // Advanced Materials & Technologies, 2019, no. 2, pp. 19-24.

SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS WITH DEVELOPED SURFACE

ABSTRACT

Methods were developed and pilot technology for producing micro- and mesoporous carbon materials was created. Depending on the raw materials used and technological conditions, activated carbons were obtained with a predominance of micro- or mesopores, with a BET specific surface area in the range of 2000-5000 m^2/g. As starting materials, polymers and carbon nanomaterials can be used. The technology includes carbonization of the starting materials and chemical activation with potassium hydroxide.

Keywords: microporous carbon; mesoporous carbon; activation; potassium hydroxide.

СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФИТОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ

Шульга Юрий Макарович*
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Россия, г. Москва,
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка
Мележик Александр Васильевич
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов
Кабачков Евгений Николаевич
старший научный сотрудник,
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка
Лысков Николай Викторович
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, г. Черноголовка
Василец Виктор Николаевич
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе,
Россия, г. Черноголовка
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., заведующий кафедрой,
Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
yshulga@gmail.com

Yury Shulga
Ph.D., Leading Researcher,
National University of Science and Technology, MISIS,
Russia, Moscow,
Institute of Problems of Chemical Physics,
Russia, Chernogolovka
Alexandr Melezhik
D.Sc. in Chemistry, Principal research scientist,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Eugene Kabachkov
Leading Researcher,
Institute of Problems of Chemical Physics,
Russia, Chernogolovka
Nikolay Lyskov
Ph.D., Leading Researcher,
Institute of Problems of Chemical Physics,
Russia, Chernogolovka
Victor Vasilets
D.Sc. in Chemistry, Principal research scientist,
V.L. Talroze Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) RAS,
Chernogolovka, Russia
Alexei Tkachev
Prof., Head of the Laboratory,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
yshulga@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Нанопластинки графита (НПГ) с толщиной графеновых слоев 3 – 10 и боковыми линейными размерами, варьирующимися от 2 до 10 мкм, использовались для повышения проводимости пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ). Установлено, что проводимость композитной пленки увеличивается с увеличением содержания НПГ от 0.00095 См/см при 2 масс. % НПГ до 20.4 См/см при 20 масс. % НПГ. В соответствии со спектрами РФЭС, между нанопластинками графена и полимерными цепями образуется химическая связь.

Ключевые слова: нанопластинки графита; политетрафторэтилен; синтез нанокомпозитов; электрическая проводимость; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Для повышения проводимости пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) использовали нанопластинки графита (НПГ) толщиной 3 – 10 графеновых слоев и диаметром 2 – 10 мкм. Получено десять композитных пленок с разным содержанием НПГ. Было обнаружено, что объемная проводимость исследованных образцов увеличивается почти на 4 порядка от значения 9.5×10^{-4} См/см для образца с содержанием НПГ 2 масс. % до значения 20.4 См/см для образца с содержанием НПГ 20 масс. %. Пленки были также охарактеризованы с использованием инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, измерений угла контакта, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Также установлено, что контактный угол смачивания для пленок с низким содержанием НПГ увеличивается при увеличении содержания НПГ и достигает максимума (приблизительно 150 градусов), когда содержание НПГ равно 15 масс. %.

Поверхность такой пленки состоит из хаотически сложенных листов полимера и графитовых пластинок, декорированных полимером. Высота локальных максимумов достигает 500 нм. Отношение $[C/F]_{at}$ на поверхности (1.48) существенно превышает таковое в объеме (0.868). Материал объема пленки при этом представляет собой рыхлую структуру, состоящую из 1) листов (лент) полимера, 2) декорированных полимером пластинок графита и 3) длинных полимерных нитей. Тонкие полимерные покрытия на графитовых плоскостях дают большой вклад в интенсивность фотоэлектронной эмиссии, связывают между собой графитовые нанопластинки и обеспечивают наблюдаемую супергидрофобность поверхности. Из РФ спектров следует, что в результате отжига при 370 ^{0}C между графитовыми нанопластинками и полимерными цепочками образуются химические связи.

CHARACTERISATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE/MULTILAYER GRAPHENE COMPOSITE FILMS

ABSTRACT

Multilayer graphene (MlG), with a thickness of 3–10 graphene layers and lateral linear dimensions varying from 2 μm to 10 μm, were used to enhance the conductivity of polytetrafluoroethylene (PTFE) films. It was established, that the conductivity of the composite film increases with an increase in MlG content from 0.00095 S/cm at 2% wt. % of GNPs to 20.4 S/cm at 20% wt. % of MlG s. Further, a chemical bond is formed between the graphene nanoplates and polymer chains according to the XPS spectra.

Keywords: Multilayer graphene; polytetrafluoroethylene; nanocomposite fabrication; electrical conductivity; X-ray photoelectron spectroscopy.

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ГРАФЕНА С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Рыбин Максим Геннадьевич*
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт Общей Физики им.А.М. Прохорова РАН,
Россия, г. Москва
Исламова Вера Рамилевна
младший научный сотрудник,
Институт Общей Физики им.А.М. Прохорова РАН,
Россия, г. Москва
Тонких Александр Александрович
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт Общей Физики им.А.М. Прохорова РАН,
Россия, г. Москва
Образцова Елена Дмитриевна
к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Институт Общей Физики им.А.М. Прохорова РАН,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
rybmaxim@gmail.com

Maxim Rybin*
PhD, Senior Researcher,
Prokhorov General Physics Institute,
Russia, Moscow
Vera Islamova
Researcher,
Prokhorov General Physics Institute,
Russia, Moscow
Alexander Tonkikh
PhD, Senior Researcher,
Prokhorov General Physics Institute,
Russia, Moscow
Elena Obraztsova
PhD, Head of Laboratory,
Prokhorov General Physics Institute,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
rybmaxim@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе мы представляем синтез графена методом химического газофазного осаждения на поверхности медной фольги, исследование его свойств. Результатом работы является демонстрация возможности изменения электронной структуры исходного графена с помощью функционализации поверхности материала кристаллами хлорного железа или кристаллами кобальтоцена для получения в графене дырочного или электронного типа проводимости соответственно.

Ключевые слова: графен; функционализация; сдвиг уровня Ферми.

В данной работе рассмотрена методология синтеза графена методом химического газофазного осаждения (CVD), его переноса на произвольную подложку, а также фукнционализация примесными соединениями, такими как кобальтоцен ($Co(C_5H_5)_2$), хлорное железо ($FeCl_3$) и хлорид меди I (CuCl) с целью обогащения его носителями дырочной или электронной проводимости, а также с целью понижения поверхностного сопротивления графена при сохранении прозрачности. В работе описаны основополагающие принципы методов исследования графена до и после легирования, такие как четырёхконтактный метод измерения сопротивления, спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия оптического поглощения и измерения эффекта термоЭДС.

Данная работа на примере ряда примесных соединений позволила развить и отработать весь цикл основных этапов эксперимента по производству графена и модификации его свойств: специфику приготовления образцов, получение экспериментальных данных, сравнительный анализ примесных соединений [1, 2, 3].

В ходе работы были проведены эксперименты по функционализации CVD-графена с помощью неразрушающего метода газофазного осаждения веществ при температуре близкой к температуре плавления вещества. Функционализация графена с помощью $Co(C_5H_5)_2$ привело к возрастанию поверхностного сопротивления образцов более чем в 1.5 раза; в то время, как при фукционализации графена CuCl поверхностное сопротивление падало в 2.4 раза, при функционализации графена с помощью $FeCl_3$ поверхностное электросопротивление уменьшалось в 3 раза. При измерениях электронных свойств графена, функционализированного различными примесями, было показано изменение электронной структуры исходного графена, а именно сдвиг уровня Ферми на 0.6 эВ в валентную зону для графена, легированного хлоридом меди. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света был проведён анализ полученных образцов и по сдвигу основного G-пика в графене можно сделать вывод об изменении его электронной структуры. Также эти изменения подтверждены с помощью спектроскопии оптического поглощения света, с помощью электрофизических измерений поверхностного сопротивления и измерений эффекта Зеебека.

Список используемых источников

1. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment / M. Rybin, A. Pereyaslavtsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. A. Obraztsova, A. Khomich, V. Ralchenko, E. D. Obraztsova // Carbon, 2016, Vol. 96, pp. 196-202.
2. Experimental study of nitrogen-doped graphene by spectroscopic and probe methods of surface analysis / A. Pereyaslavtsev, M. Rybin, T. Vasilieva, V. Miasnikov , I. Sokolov // Journal of Nanophotonics and Optoelectronics, 2016, Vol. 10, no. 1, pp. 012521.
3. Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride / M. Rybin, V. Islamova, E. A. Obraztsova, E. D. Obraztsova // Applied Physics Letters, 2018, Vol. 112, pp. 033107.

TAILORING OF OPTICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHENE BY FUNCTIONALIZATION

ABSTRACT

In this work, we present the synthesis of graphene by chemical vapor deposition on the surface of a copper foil, and the study of its properties. The result of this work is a demonstration the possibility to change the electronic structure of the initial graphene by functionalizing the surface with ferric chloride crystals or cobaltocene crystals to obtain hole or electron type conductivity in graphene, respectively.

Keywords: grapehene; functionalization; shift of Fermi level.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Савилов Сергей Вячеславович*
д.х.н., ведущий научный сотрудник
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва,
Иванов Антон Сергеевич
к.х.н., старший научный сотрудник
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва,
Купреенко Степан Юрьевич
аспирант,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва,
Усольцева Надежда Васильевна*
д.х.н., профессор,
директор НИИ Наноматериалов,
ФГБОУ ВО «ИвГУ», Россия, г. Иваново
Кузнецова Наталия Николаевна
к.х.н., старший научный сотрудник
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва,
Лунин Валерий Васильевич
академик РАН, зав. кафедрой физической химии
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва,
**Автор-корреспондент (участник):*
savilov@chem.msu.ru

Sergey Savilov*
Doctor of Chemical Science,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
Anton Ivanov
PhD,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
Stepan Kupreyenko
PhD student,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
Nadezhda Usol'tseva
Doctor of Chemical Science,
Director of Nanomaterials Research Institute,
IvSU, Russia, Ivanovo
Nataliya Kuznetsova
PhD,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
Valery Lunin
academician of RAS,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
**Corresponding (participant) author:*
savilov@chem.msu.ru

АННОТАЦИЯ

Доклад посвящен особенностям строения, физическим и химическим свойствам углеродных наноструктур (УНС) различной размерности: квантовых точек, нанотрубок и волокон, графеноподобных образований и углеродных пен, в т.ч. гетерозамещенных атомами азота.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры; функционализация; композиционные материалы.

Углеродные наноструктуры демонстрируют квазимолекулярный характер, что позволяет существенным образом варьировать свойства поверхности и проводить функционализацию в соответствии с планируемым применением. Более того, четкая фиксациях химического состава позволяет оценивать и энергетические характеристики УНС, например, теплоты образования, позволяя прогнозировать свойства в зависимости от количества и типа функциональных фрагментов, возможного гетерозамещения.

В докладе описаны экспериментальные подходы к получению всех типов УНС в рамках единой аппаратной базы пиролизом углеводородного сырья. Высокая доля поверхностных атомов и дефекты обуславливают появление стабилизирующих структуру функциональных групп, число которыхс высокой точностью поддается аналитическому определению несколькими независимыми методами и контролю. Одним из преимуществ предлагаемого подхода является возможность получения гетерозамещенных УНС: наличие контролируемого количества гетероатомов в графеновых слоях материала позволяет варьировать кислотно-основные свойства его поверхностии электронные свойства материала в целом.

Тип функционализации и количество групп, а также наличие гетероатомов, влияют на большинство физико-химических свойств УНС, обуславливая сферы их практического использования. Так, они являются эффективным наполнителем полимерных композиций, причем механизм их введения существенным образом влияет на свойства последних. Огромные перспективы демонстрирует применение одномерных и двумерных УНС в смазочных материалах, существенно улучшая противоизносные и теплофизические свойства последних.

Исследование поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект 18-29-19150 мк).

FEATURES OF APPLICATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN THE COMPOSITION OF MATERIALS

ABSTRACT

The report is devoted to the structural features, physical and chemical properties of carbon nanostructures (UNS) of different dimensions: quantum dots, nanotubes and fibers, graphene-like formations and carbon foams, including heterosubstituted nitrogen atoms.

Keywords: carbon nanostructures, functionalization, composite materials.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ М» В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ

Сусляев Валентин Иванович*
к.ф.-м.н., доцент,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Коровин Евгений Юрьевич,
к.ф.-м.н., доцент,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
Столяров Роман Александрович
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Дорожкин Кирилл Валерьевич
аспирант,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
**Corresponding (participant) author:*
susl@mail.tsu.ru

Valentin Suslyaev*
Ph.D, docent,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск
Alexey Tkachev
professor, head of department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Evgenii Korovin
Ph.D, docent,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск
Roman Stolyarov
Ph.D., docent,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Kirill Dorozhrin
graduate student,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск,
**Corresponding (participant) author:*
susl@mail.tsu.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы коэффициенты отражения, пропускания и поглощения образцов материалов на основе оксида графена с «Таунит-М» в качестве включения, которые наносятся на двухсторонний клейкий лист с акриловым клеем. Диапазон частот 22 – 260 ГГц, метод исследования – метод свободного пространства. Показано, что добавление MWCNT в 30 весовых процентов снижает коэффициент пропускания более чем в десять раз.

Ключевые слова: графен; оксид графена; углеродные нанотрубки; Таунит; диэлектрическая спектроскопия.

Углеродные наноматериалы обладают высокой проводимостью и эффективно взаимодействуют с электромагнитным (ЭМ) излучением [1, 2], обеспечивая глубокий экранирующий эффект в широком диапазоне [3 – 5]. Углеродные наноструктуры перспективны в качестве элементов для терагерцовых излучателей и детекторов [6] в качестве активной фазы для композиционных материалов, демонстрирующих превосходные электромагнитные характеристики [7, 8].

В настоящее время активно изучается возможность создания легких тонких защитных экранов, которые должны защищать биологические объекты от вредного воздействия электромагнитного излучения, уменьшать радиозаметность военных объектов и решать проблемы электромагнитной совместимости. Достигнуто понимание, что такую задачу можно решить путем разработки многоуровневых многоэлементных структур.

В данной работе мы приводим результаты исследования электромагнитного отклика в терагерцовом диапазоне от образцов материалов на основе оксида графена с включением «Таунит-MWCNT-М», который наносится на двухсторонний клейкий лист с акриловым клеем. Использовались: «Таунит-М» (диаметр 10 – 30 нм, длина более 2 мкм) (рис. 1,а) и оксид графена (ГО) в виде водной дисперсии, содержащей 0.5 масс. % оксида графена производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). В качестве подложки используется двухсторонний клейкий лист с акриловым клеем. Раствор перемешивают на механической мешалке (Witeg HT-50AX) в течение 5 минут при 800 об/мин после добавления MWCNT. Для улучшения распределения нанотрубок в оксиде графена, полученную смесь обрабатывали на трехвалковом станке (Exakt - 80E) в 2 этапа: 1. промежутки между валками 30 – 15 мкм, скорость вращения 120 об/мин; 2. промежутки между роликами 15 – 5 мкм, скорость вращения 120 об/мин. Далее смесь подвергают 10-минутной ультразвуковой (УЗ) обработке (ультразвуковой генератор I-10) с прямым перемешиванием при 300 об/мин. Полученную композицию разливают на двухсторонний клейкий лист с помощью акрилового клея и сушат при комнатной температуре.

Измерения электромагнитного отклика – коэффициенты пропускания, отражения и поглощения – проводились на плоских образцах на оборудовании

Центра коллективного пользования Центром радиоизмерений ТГУ [9] в двух частотных диапазонах. В диапазоне 22 – 56 ГГц использовался рупорный метод измерения рупора, модифицированный для изучения электромагнитных характеристик материалов с большими потерями в этом диапазоне [10]. Для генерации, приема электромагнитного излучения и первичной обработки результатов измерений использован векторный анализатор цепей PNA X N5247A фирмы Agilent Technologies. В диапазоне частот 40 – 260 ГГц использован терагерцовый спектрометр российского производства STD-21 [11], который позволяет измерять модули и фазы коэффициентов. В качестве генератора используется набор ламп обратной волны, которые являются источником непрерывного высокочастотного излучения. В результате показано, что увеличение концентрация МУНТ (рис. 1, 2) приводит к значительному увеличению защитных качеств разработанного материала, относительно небольшому увеличению коэффициента отражения. Наибольшее экранирующий эффект получен на образце с содержанием МУНТ «Таунит-М» 30 масс. % (рис. 2).

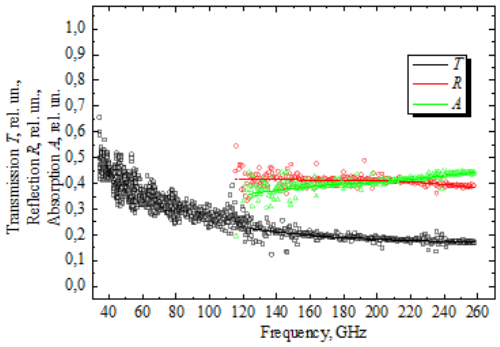


Рис 1. Спектры электромагнитного отклика от образца № 1.

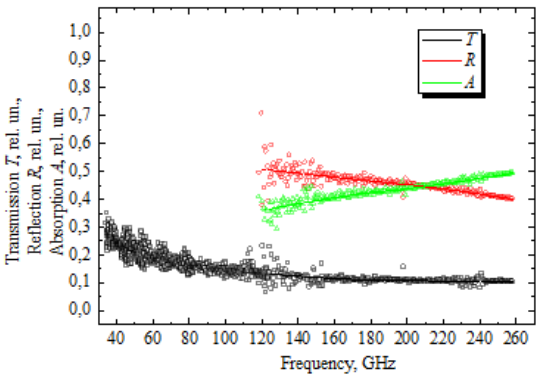


Рис 2. Спектры электромагнитного отклика от образца № 2.

Список используемых источников

1. Carbon nanotube sponges as tunable materials for electromagnetic applications / M. V.,Shuba, D. I. Yuko, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, M. D. Crescenzi, M. Scarselli // Nanotechnology, 2018, Vol. 29, no. 11 (37), pp. 375202.

2. Plasmonic nature of the terahertz conductivity peak in single-wall carbon nanotubes / Q. Zhang, E. H. Hároz, Z. Jin, L. Ren, X. Wang, R. S. Arvidson, A. Lüttge // Nano Lett, 2013. Vol. 13, no. 12, pp. 5991-5996. https://doi.org/10.1021/nl403175g

3. Quasi-optical 2D system for non-contact non-destructive testing of defects in natural and artificial crystals / A. V. Badin, K. V. Dorozhkin, V. I. Suslyaev, A. I. Berdyugin, V. Y. Vigovskiy // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2017, Vol. 10466, no. 1046625, pp. 58771.

4. Fluorination as Effective Method for Tuning the Electromagnetic Response of Graphene / N. I. Valynets, A. G. Paddubskaya, P. P. Kuzhir, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub // Physica Status Solidi (B) Basic Research, 2018, Vol. 255, no. 1, pp. 1700226, **DOI:** 10.1002/pssb.201700226.

5. Terahertz absorption in graphite nanoplatelets/polylactic acid composites / D. Bychanok, P. Angelova, A. Paddubskaya, D. Meisak, L. Shashkova, M. Demidenko, A. Plyushch, E. Ivanov, R. Krastev, R. Kotsilkova, F. Y. Ogrin, P. Kuzhir // J. Phys. D: Appl. Phys, 2018, Vol. 51, no. 8, pp. 145307, doi.org/10.1088/1361-6463/aab1a5.

6. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials / R. R. Hartmann, J. Kono, M. E. Portnoi // Nanotechnology, 2014, Vol. 25, pp. 322001, Doi 10.1088/0957-4484/25/32/322001.

7. Sorption Activity of “Taunit”-Series Carbon Nanomaterials / V. Polyakov, V. Mukhin, I. Abramova, S. Morozova, N. Shubina, N. Voropaeva, A. Tkachev, A. Burakov, I. Romantsova, V. Karpachev, O. Figovsky // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy 2017, Vol. 74, pp. 1-8, doi:10.18052/www.scipress.com/ILCPA.74.1.

8. Radio-wave absorbing properties of polymer composites on the basis of shungite and carbon nanomaterial Taunit-M / E. I. Terukov, A. A. Babaev, A. G. Tkachev, D. V. Zhilina // Technical Physics, 2018, Vol. 63, pp. 1044.

9. http://ckp.tsu.ru/about/directions/radiophysics

10. Increase of the sensitivity and accuracy of quasioptical methods of measuring the electromagnetic response in the millimeter wavelength range / V. A. Zhuravlev, V. I. Suslyaev, Yu. P. Zemlyanukhin // Russian Physics Journal, 2011, Vol. 54, no. 7, pp. 828-830.

11. Ferromagnetic resonance in hexagonal ferrite $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ at the THz frequency range / G. E. Dunaevskii, V. I. Suslyaev , V. A. Zhuravlev, A. V. Badin, K. V. Dorozhkin // International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2016, IRMMW-THz 7758771.

12. A composite based on epoxy polymer and carbon nanotubes: Structure, optical properties and interaction with microwave radiation. / F. F.Komarov, A. G.Tkachev, O. V. Milchanin // Journal of Advanced Materials & Technologies, 2017, no. 2, pp. 19-25.

ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF GRAPHENE OXIDE-BASED COATINGS CONTAINING VARIOUS CONCENTRATIONS OF TAUNIT M MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN A WIDE RANGE OF RADIO FREQUENCIES

ABSTRACT

The reflection coefficients of transmission and absorption of samples of materials based on graphene oxide with Taunit MWNT-M as an inclusion, which are applied to a double-sided adhesive sheet with an acrylic adhesive, are investigated. The frequency range is 22 - 260 GHz, the research method is the free space method. It is shown that the addition of MWCNTs of 30 weight percent reduces the transmission coefficient by more than ten times.

Keywords: graphene; graphene oxide; carbon nanotubes; Taunit; dielectric spectroscopy.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА ГРАФЕНА

Мележик Александр Васильевич*
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., заведующий кафедрой
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
заведующий кафедрой «ТТПН»,
ФГБОУ ВО ТГТУ »,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
nanocarbon@rambler.ru

Alexandr Melezhik*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
TSTU,
Russia, Tambov
Nariman Memetov
PhD, Head of the Department
«Engineering of Nanotechnologies»,
TSTU,
Russia, Tambov
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department,
TSTU,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
nanocarbon@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан оригинальный метод и создана опытная технология производства оксида графена с производительностью 0.4 кг (в расчете на сухой ОГ) за технологический цикл. Разработаны методы синтеза модифицированных форм оксида графена и графена, в частности, маслорастворимого графена, графена, декорированного наночастицами органических полимеров, оксидов металлов, ферритов. Показано, что оксид графена является эффективным стабилизатором водных дисперсий графеновых нанопластинок и углеродных нанотрубок. Из полученных дисперсий получены композиционные пленки.

Ключевые слова: оксид графена; декорирование; поверхностно-активное вещество; углеродные нанотрубки; нанокомпозиты.

Оксид графена (ОГ) является удобным исходным веществом для синтеза разнообразных графеновых нанокомпозитов. Нами разработана оригинальная технология, создан реактор и технологическая линия опытного производства оксида графена. Новизна разработки по сравнению с ранее известными вариантами метода Хаммерса-Оффемана заключается в том, что устраняется необходимость применения нитрата или предподготовки графита, при этом достигается полное окисление без примеси недоокисленного графита в конечном продукте. Найден способ быстрой промывки продукта от кислоты. Технология экологически чистая. Производительность действующего реактора составляет 0.4 кг за технологический цикл в расчете на сухой оксид графена. Все технологические параметры управляются компьютером. Выпускная форма – водная дисперсия с массовым содержанием ОГ 1 %. В зависимости от технологического варианта, можно синтезировать как стандартный оксид графена, так и оксид графена глубокого окисления, отличающийся большим содержанием окисных групп, меньшим латеральным размером частиц, лучшей коллоидной стабильностью в водных растворах. На рис. 1 показан реактор и вспомогательное оборудование для производства оксида графена в ООО НаноТехЦентр (Тамбов):

Оксид графена может применяться в различных областях техники, в частности:

- Синтез графеновых аэрогелей.
- Синтез графена, модифицированного (декорированного) наночастицами различных неорганических соединений, в частности ферритов, слоями органических полимеров.
- Получение электродных нанокомпозиционных материалов для химических источников тока (литиевых, натриевых и серных батарей).
- Применение в агротехнике в качестве носителя биологически активных веществ.
- Получение маслорастворимых форм графена.
- Получение полимерных композиционных материалов.
- Как стабилизатор водных дисперсий углеродных и других наночастиц.
- Как связующее для получения бумаги из углеродных нанотрубок или графеновых нанопластинок.

Рис.1. Участок производства оксида графена в ООО НаноТехЦентр.

Нами проведены ряд исследований по некоторым из перечисленных направлений. С применением оксида графена разработаны методы синтеза графена, декорированного наночастицами магнетита, феррита кобальта, слоями полигидрохинона.

Показано, что в результате реакций оксида графена с жирными амидами и аминами образуются маслорастворимые формы графена.

Показано, что оксид графена может применяться в качестве связующего для получения гибкой, достаточно прочной бумаги из углеродных нанотрубок и графеновых нанопластинок.

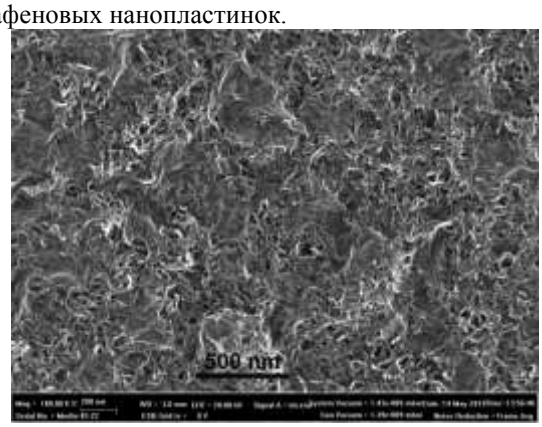


Рис.2. Поверхность композиционной пленки ОГ/УНТ.

Исследовано применение оксида графена в качестве стабилизатора водных дисперсий углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанопластинок (ГНП). Показано, что лучшая коллоидная стабильность достигается, если применяются окисленные УНТ и ГНП. В коллоидных растворах концентрация окисленных УНТ может достигать 2 – 3 % при массовом соотношении ОГ:УНТ =1:4. Полученные концентрированные коллоидные растворы УНТ, стабилизированные оксидом графена, при стоянии со временем превращаются в гомогенный гель, однако снова становятся жидкими при встряхивании. При высушивании на подложке образуются плотные композиционные пленки ОГ/УНТ, которые при термообработке превращаются в нанокомпозит графен/УНТ. Далее приводятся СЭМ изображения поверхности и излома композиционной пленки ОГ/УНТ.

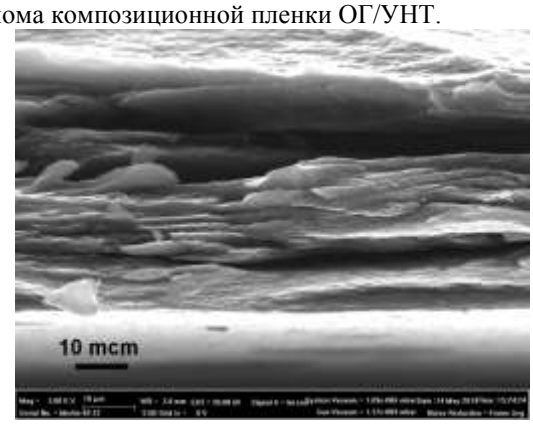


Рис.3. Излом композиционной пленки ОГ/УНТ.

Из рис. 2 видно, что часть поверхности пленки покрыта фрагментами графеноксидных слоев, между которыми располагаются углеродные нанотрубки. Несмотря на то, что обычное прессование углеродных нанотрубок типа Таунит-М не позволяет получить сколько-нибудь плотных заготовок (при снятии давления заготовка рассыпается в порошок вследствие пружинящих свойств нанотрубок), плотность композиционных пленок ОГ/УНТ, получаемых простым высушиванием растворов на подоложке, достаточно высокая, порядка 0.8 г/см^3. Это говорит о сильном взаимодействии углеродных нанотрубок с поверхностью слоев оксида графена.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF GRAPHENE OXIDE DERIVATIVES

ABSTRACT

An original method has been developed and an experimental technology has been created for the production of graphene oxide with a capacity of 400 g (calculated on dry graphene oxide) per production cycle. Methods have been developed for the synthesis of modified forms of graphene oxide and graphene, in particular, oil-soluble graphene, graphene, decorated with nanoparticles of organic polymers, metal oxides, ferrites. It is shown that graphene oxide is an effective stabilizer of aqueous dispersions of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes. From the obtained dispersions, composite films were obtained.

Keywords: graphene oxide; decoration; surface-active substance; carbon nanotubes; nanocomposites.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ CH_4/N_2 НА СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА

Неустроев Ефим Петрович*
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник,
СВФУ имени М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
Прокопьев Айсен Русланович
аспирант,
СВФУ имени М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
Попов Василий Иванович
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
СВФУ имени М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
Куркина Ирина Ивановна
инженер-исследователь,
СВФУ имени М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
Тимофеев Владимир Борисович
инженер-исследователь,
СВФУ имени М.К. Аммосова, Россия, г. Якутск
Семенов Семен Осипович
младший научный сотрудник,
ФИЦ ЯНЦСО РАН, Россия, г. Якутск
**Автор-корреспондент (участник):*
neustr@mail.ru

Efim Neustroev*
PhD in Physics, Leader Researcher,
M.K. Ammosov NEFU, Yakutsk, Russia
Aisen Prokopiev
graduate student,t
M.K. Ammosov NEFU, Yakutsk, Russia
Vasiliy Popov
PhD in Physics, Senior Researcher,
M.K. Ammosov NEFU, Yakutsk, Russia
Irina Kurkina
research engineer
M.K. Ammosov NEFU, Yakutsk, Russia
Vladimir Timofeev
research engineer
M.K. Ammosov NEFU, Yakutsk, Russia
Semen Semenov
Junior Researcher
FRC YaSC SB RAS, Yakutsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
neustr@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано воздействие плазменной обработки в смеси CH_4/N_2и последующего отжига при температуре 650^0C на свойства оксид f графена (ОГ). Исследования проведены методами спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой и электронной микроскопии и электрических измерений. Из полученных результатов сделан вывод об увеличении размеров графеновых доменов в ОГ. Природа эффектаобъяснена встраиванием атомов аморфного углерода, осажденных метан-содержащей плазмой, в нарушенную структуру ОГ, приводящим к заживлениям дефектов в доменах графена при термообработке.

Ключевые слова: оксид графена; плазменная обработка; метан; азот; структурные свойства;электрические свойства.

Оксид графена относится к семейству двумерных графеноподобных материалов и представляет интерес для использования в качестве оптоэлектронных устройств, датчиков, электродов и топливных элементов [1]. Плазменная обработка является одним из эффективных методов функционализации ОГ [2]. В частности, в работе Baraket и др. [3] показано, что плазма метана (CH_4) может быть использована для восстановления кристаллической решетки доменов графена в ОГ за счет устранения дефектов. Атомы азота являются легирующей примесью для углеродных структур. Комбинированное влияние плазмы смеси метана (CH_4) и азота(N_2) на свойства ОГ может представлять интерес, как процесс, сочетающий восстановление решетки ОГ и ее легирование. Таким образом, целью данной работы было изучение совместного воздействия плазменной обработки в метане и азоте на свойства ОГ.

Исследованный ОГ был получен модифицированным методом Хаммерса и исследован методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (Ntegra Spectra), сканирующего электронного (СЭМ) (JEOL JSM 7800F) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Ntegra Spectra), эффекта Холла (Ecopia HMS-5000). Обработка проводилась в радиочастотной (13.56 МГц) индуктивно-связанной плазме, параметры которой приведены в таблице 1. После экспозиции в плазме все образцы отжигались при 650°C в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Таблица 1.

Параметры процесса плазменной обработки.

№ процесса	Скорость потока CH_4,см^3/мин	Скорость потока N_2,см^3/мин	Мощность P, Вт	Давление, мбар
1	30	-	150	400
2	30	-	200	400
3	30	10	150	700
4	30	10	200	700

Измерения, проведенные с помощью АСМ, показали, что при плазменной обработке процессы осаждения доминируют над травлением, и толщинаисследуемой пленки увеличивается. Эти результаты могут быть объяснены осаждением углерода на поверхность ОГ и образованием пленки аморфного углерода (a-C) [4]. Для плазмы CH_4 скорость осаждения a-C пропорционально зависит от мощности плазмы. Наименьшая скорость роста наблюдается при использовании плазмы смеси CH_4/N_2, что объясняется более интенсивным травлением ОГ при наличии азота. После отжига значительная часть a-C пленки удаляется, оставшаяся часть атомов углерода образует связи с ОГ. В результате толщина исходной пленки ОГ увеличивается относительно исходной.

Измерения АСМ показали, что шероховатость поверхности после обработки плазмойCH_4 снижается, в то время как в плазме CH_4/N_2 возрастает. Это подтверждает, что травление происходит в плазме с участием азота.

На рис. 1показаны спектры КРС (нормированные относительно высоты G-пика) исходных образцов ОГ, после обработки плазмой в CH_4и CH_4/N_2 в течение 12 мин и последующего отжига. Спектры исходных образцов имеют типичную форму для ОГ, содержащие пики *G* и *D* при частотах~ 1600 $см^{-1}$ и ~1350 $см^{-1}$, соответственно. Как видно из рис.1, после плазменной обработки появляется широкий пик фотолюминесценции, характерный для a-C [4]. При последующих термообработках интенсивность этой полосыуменьшается, и пики *D* и *G* снова становятся доминирующими. Кроме того, воздействие плазмы приводит к красному смещению максимума интенсивности *G* пика относительно исходного ОГ, что означает увеличение размера графеновых доменов или их количества [5]. Оценка размеров доменов, проведенная по методике, описанной в [6], дает величину ~ (14 – 16) нм, что превысило значение для исходного ОГ на несколько нанометров. Увеличение размера доменов можно объяснить встраиванием атомов аморфного углерода, осажденных метансодержащей плазмой, в нарушенную структуру ОГ, приводящимк заживлению дефектов в доменах графена при термообработке. Кроме того, измерения методом Холла показали, что при использовании CH_4 плазмы подвижностьносителей заряда была в среднем примерно в два раза выше, чем в случае CH_4/N_2 плазмы и ОГ. Такое изменение подвижности также может быть связано с увеличением размера графеновых доменов

.

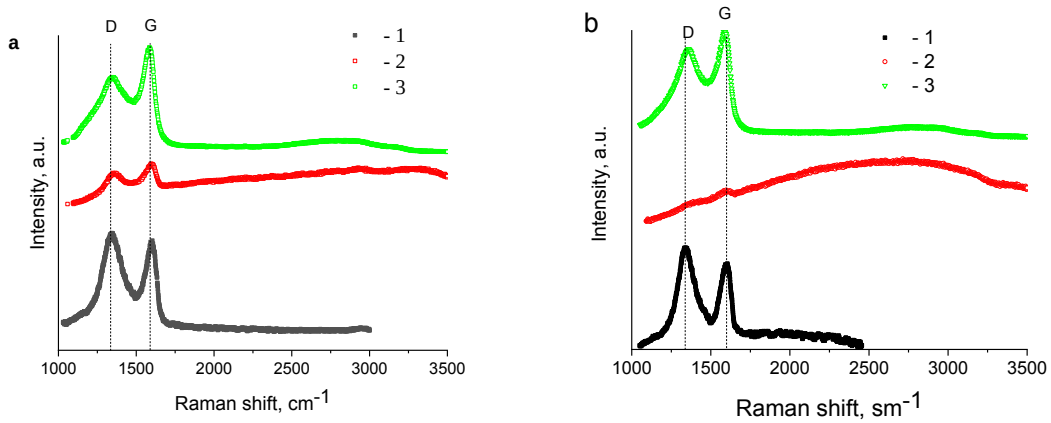


Рис. 1. Спектры КРСОГ, обработанных в плазме а) CH_4 и б) CH_4/N_2 в соответствии с процессами 2 и 4 (Таблица 1), соответственно. На рисунках цифры обозначают: 1 –исходный ОГ, 2 – после воздействия плазмы, 3 – после отжига.

Работа выполнена в рамках проектов Министерства науки и высшего образования РФ (проект FSRG-2017-0017) и гранта Российского научного фонда (проект 19-32-90133 Аспиранты).

Список используемых источников

1. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // Chemical reviews, 2012, Vol. 112, pp. 6027-6053.

2. Modification of graphene oxide films by radiofrequency N_2 plasma // E. P. Neustroev, E. K. Burtseva, B. D. Soloviev, A. R. Prokopiev, V. I. Popov, V. B. Timofeev // Nanotechnology, 2018, Vol. 29, pp. 144002.

3. Reduction of graphene oxide by electron beam generated plasmas produced in methane/argon mixtures / M. Baraket, S. G. Walton, Z. Wei, E. H. Lock, J. T. Robinson, P. Sheehan // Carbon, 2010, Vol. 48, pp. 3382-3390.

4. Plasma-assisted deposition of thin carbon films from methane and the influence of the plasma parameters and additional gases / F. Hamelmann, A. Aschentrup, A. Brechling, U. Heinzmann, M. Abrashev, A. Szekeres, K. Gesheva // Vacuum, 2004, Vol. 76, pp.139-142.

5. Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphous-carbon films deposited by plasma decomposition of CF_4–CH_4 gas mixtures / L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maia da Costa, F. L. Freire Jr // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, Films, 2000, Vol. 18, pp. 2230-2238.

6. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, R. Saito // Physical chemistry chemical physics, 2007, Vol. 9, pp. 1276-1290.

IMPACT OF PLASMA CH_4/N_2 ON PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

The effect of plasma treatment in a CH_4/N_2 mixture and subsequent annealing at a temperature of 650° C on the properties of graphene oxide (GO) was studied. From the results of structural, optical and electrical measurements, a conclusion was drawn about an increase in the size of the graphene domains of GO. The nature of the effect is explained by the deposition of amorphous carbon by methane plasma and the formation of carbon bonds during heat treatment. This leads to the healing of defects in graphene domains and an increase in their size.

Keywords: graphene oxide; plasma treatment; methane; nitrogen; structural properties; electrical properties.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА

Хан Юлиан Александрович*
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
Буракова Елена Анатольевна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г.Тамбов,
Бакунин Евгений Сергеевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
Рухов Артем Викторович
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
Орлова Наталия Вячеславовна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
Образцова Елена Юрьевна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов,
**Автор-корреспондент (участник):*
khantermail@gmail.com

Yulian Khan*
Postgraduate student,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Tatyana Dyachkova
DScChem, Full Professor,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Elena Burakova
PhD, Docent,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Evgeniy Bakunin
PhD, Docent,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Artem Rukhov
DScTech, Full Professor,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Natalia Orlova
PhD, Docent,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Elena Obraztsova
PhD, Docent,
Tambov State Technical University, Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
khantermail@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены особенности получения малослойных графеновых наноструктур методом электрохимической эксфолиации графита в щелочных икислотных электролитах при различных приложенных напряжениях. Длядиагностики образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Показано, что рамановская спектрокопия позволяет определить наличие изгибов и дефектов на поверхности графеновых слоев, рассчитывать размеры кристаллитов и расстояние между дефектами в графеновых слоях.

Ключевые слова: графен; рентгеноструктурный анализ; спектроскопия комбинационного рассеяния; электрохимическая эксфолиация

Целью настоящего исследования явилась оценка применимости существующих методов структурной характеризации графенов для образцов, полученных электрохимической эксфолиацией графита в кислотных и щелочных электролитах при различных условиях процесса. При реализации данного способа графеновые материалы получают в виде водных суспензий, которые достаточно трудно анализировать. Пробоподготовка включает нейтрализацию электролита и удаление растворителя посредством сушки. При этом формируются пленкообразные материалы, основной структурной единицей которых являются малослойные графеновые структуры.

При выполнении эксперимента образцы материала анализировались на КР-спектрометре Thermo Scientific DXR Raman Microscope (США) при длине волны лазера 633 нм с апертурой 50 мкм типа «щель», а также на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» («Научные Приборы», Санкт-Петербург, Россия) с фокусировкой по Бреггу-Брентано.

СЭМ-изображения образцов (рис. 1) были получены с помощью электронного микроскопа CarlZeiss«Merlin»с разрешением до 0.8 нм.

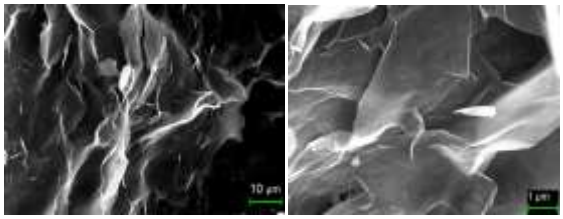


*Рис. 1.*СЭМ-изображения образцов малослойныхграфеновых структур, полученных методом эксфолиации графита при разных разрешениях.

По данным этих изображений, в результате электрохимической эксфолиации получают двумерные структуры с большой длиной поверхности. Дефекты графеновых слоев представлены заметными неровностями, изгибами и выступающими краями структур. Методы микроскопии являются наиболее очевидными и мощными, однако позволяют анализировать только небольшую часть поверхности, и, следовательно, не дают полной картины свойств материала. При этом даже на увеличенном изображении (рис. 1, справа) небольшие изгибные нарушения едва различимы. В то же время, невозможно определить геометрические размеры дефектных участков и площади правильных графеновых структур между ними.

Таблица 1.

Рассчитанные характеристики образцов: размер кристаллитов (L_a), междефектное расстояние (L_D) и плотность дефектов (n_D) для продуктов электрохимической эксфолиации графита

№	Параметры синтеза	L_a, нм	L_D, нм	$n_D \cdot 10^9$, см$^{-2}$
1	Исходный материал	240-363	43-59	8.28-15.42
2	Раствор КОН	139-210	33-45	14.30-26.64
3	Раствор H_2SO_4, 5В	26-39	14-19	76.02-141.60
4	Раствор H_2SO_4, 10В	32-49	15-21	61.72-114.96

По данным КР-спектроскопии и РСА, при использовании щелочного электролита происходит разделение графита на фрагменты, а доля поверхностных атомов углерода, непосредственно взаимодействующих с окружающей средой, увеличивается. Наблюдается рост поверхностных дефектов из-за агрессивного воздействия щелочи. При этом сформированные фрагменты могут быть либо многослойными, либо состоять из большого количества тесно контактирующих малослойных фрагментов.

Использование серной кислоты в качестве электролита способствует более глубоким структурным изменениям материала, в том числе увеличению внутриплоскостных изгибных дефектов на поверхности графеновых слоев и присоединению кислородсодержащих функциональных групп. В результате обработки также растет доля неструктурированной фазы. При реализации электрохимической эксфолиации во всех электролитах увеличение прикладываемого напряжения способствуетформированию менее дефектного продукта. Электрохимическая обработка способствует увеличению расстояния между слоями графеновых плоскостей в продуктах реакции.

Авторы [1, 2] предлагают методику расчета среднего размера бездефектных кристаллитов (бездефектных плоских участков поверхности) в образце, средней плотности дефектов и расстояния между дефектами. В табл.1 представлены результаты расчета размера кристаллитов (L_a), расстояния между дефектами (L_D) и количества дефектов на площадь поверхности (n_D) образцов материалов, полученных электрохимическим расслоением графита.

Согласно расчетам, площади бездефектной поверхности наибольшего размера, наименьшая плотность дефектов и расстояние между дефектами образуются при использовании щелочного электролита. Принимая во внимание данные РСА и спектроскопии КР, можно сделать вывод, что структурные единицы полученных образцов являются наноразмерными. В свою очередь, использование кислотных электролитов позволяет получать материал с менее выраженной кристаллической структурой и большим количеством дефектов в графеновых слоях.

Таким образом, методом электрохимической эксфолиации графитамогут быть получены материалы с различными характеристиками. По данным спектров КРможно определить размеры кристаллитов, среднее расстояние между дефектами и плотность неупорядоченных участков на поверхности. В будущем планируется установить влияние условий пробоподготовки на значения определяемых посредством спектроскопии КР и РСА параметров. Эмпирические константы уравнения, позволяющего рассчитать значения структурных характеристик по интенсивностям характерных для углеродных наноструктур пиков спектров комбинационного рассеяния, также будут уточнены.

Исследование поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект 18-29-19150 мк).

Список используемых источников

1. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energy / L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari // *Nano Letters*, 2011, Vol. 11, no. 8, pp. 3190-3196.

2. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy / J. Ribeiro-Soares, M. E. Oliveros, C. Garin, M. V. David, L. G. P. Martins, D. E. Almeida, E. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B. S. Archanjo, C. A. Achete, L. G. Cançado // *Carbon*, 2015, Vol. 95, pp. 646-652.

STUDY OF RAMAN SCATTERING SPECTRA OF GRAPHENE MATERIALS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE

ABSTRACT

The features of obtaining low-layer graphene nanostructures by the method of electrochemical exfoliation of graphite in alkaline and acid electrolytes at various applied voltages are considered. Scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD) methods were used for the diagnosis of samples. It was shown that Raman spectroscopy allows to determine the presence of bends and defects on the surface of graphene layers, to calculate the size of crystallites and the distance between defects in graphene layers.

Keywords: graphene; X-ray diffraction analysis; Raman spectroscopy; electrochemical exfoliation

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

Щегольков Алексей Викторович*
аспирант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Туголуков Евгений Николаевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Вретенар Вильям
кандидат наук,
Словацкий технологический университет в Братиславе, STU Центр нанодиагностики,
Словакия, Братислава
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Ягубов Виктор Сахибович
аспирант,
ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
alexxx5000@mail.ru

Aleksei Shchegolkov*
PhD-student,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Tambov, Russian Federation
Evgeny Tugolukov
PhD, Professorof,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Tambov, Russian Federation
Viliam Vretenar
PhD,
Slovak University of Technology in Bratislava, STU Centre for nanodiagnostics
Alexandr Shchegolkov
PhD, associate of professor,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Tambov, Russian Federation
Victor Yagubov
PhD-student,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Tambov, Russian Federation
**Corresponding (participant) author:*
alexxx5000@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе были рассмотрены оптические свойства электрохромных пленок WO_3 и их композиции с оксидом графена (GO), полученных методом низкотемпературного электрохимического осаждения и с помощью упрощенной техники спрей-пиролиза при разных температурах (T=+250 – +400 °C). Изготовленные лабораторные образцы электрохромных пленок WO_3/GO_x различной структуры и концентрации GO_x (x=2.5% – 50%) исследовались с помощью оптического спектрометра в диапазоне длин волн (λ) от 250 до 1100 нм.

Ключевые слова: оксид графена; оксид вольфрама; оптическая спектроскопия.

Синтез новых наноразмерных электрохромных материалов[1–3] вызывает все больший интерес широкого круга исследователей, обусловленный развитием нанотехнологий, а также разработкой целого ряда электрохромных устройств на их основе, а именно использование в системах с электроуправляемой величиной светопоглощения или светоотражения, к которым относят: светофильтры с изменяемой оптической плотностью, модуляторы светового излучения, устройства визуального отображения информации, а также средства защиты от светового излучения и др.[4]. Зачастую использование электрохромных устройств воптоэлектроники ограничено рядом причин, к которым можно отнести[1–4]: недостаточную проработанность или отсутствие систем контроля качества полученных электрохромных устройств, а также их оптимизацию в процессе изготовления и эксплуатации.

В этой связи, изучение оптических свойств электрохромных пленок является актуальной задачей, в частности, выявление влияния наноразмерных материалов на электрохромные свойства пленок. В рамках этой работы были изготовлены нанокомпозитные образцы тонких электрохромных пленок WO_3, а также WO_3/GO_x и изучены их оптические свойства.

Для изготовления тонких электрохромных пленок с помощью технологии напыления и низкотемпературного пиролиза был использован нанокристаллический порошок WO_3(>100 нм, Sigma-AldrichLtd., США). В случае низкотемпературного электрохимического осаждения применили порошок W (AlfaAesar, США). В процессе получения образцов был использован оксид графена (Danubia NanoTech, Словакия) в качестве наноструктурной добавки, синтезированной по методу Хаммерса. Полученные нанокомпозитные материалы исследовались с помощью оптического спектрометра Avantes (Голландия).

Спектральный анализ образцов нанокомпозитных электрохромных пленок WO_3/GO_x (x=2.5 – 7.5%) изготовленных с помощью напыления наноразмерных частиц дисперсионного состава (рис. 1). Оптические свойства электрохромных пленок, полученных низкотемпературным электрохимическим осаждением, показаны при разной концентрации GO на рис. 2.

Полученные различными методами электрохромные пленки WO_3/GO_x обладали обратимостью, высокой эффективностью окрашивания во всем диапазоне

рабочего напряжений [0…-2.3 В]. При этом пленки, изготовленные методом электрохимического осаждения, показали высокую эффективность светопропускания, а пленки, полученные методом напыления – большое светопоглашение в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм.

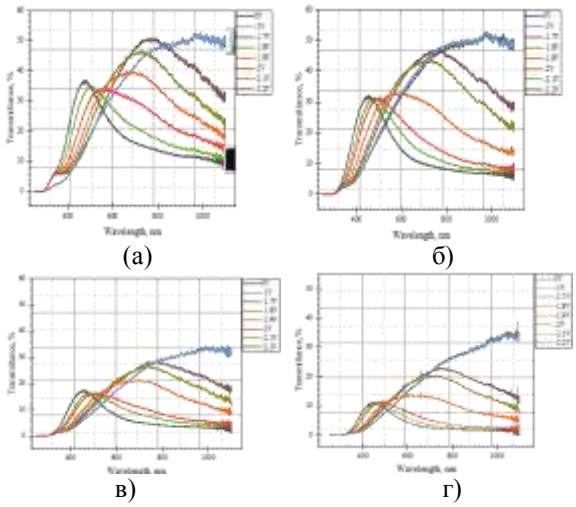


Рис. 1. Спектры оптического светопропускания пленок WO_3 /GO_x /ITO-Glass / 300 °C / Vac / 0 – 2.2 В: а) WO_3 /ITO-Glass / 300 °C / Vac / 0 – 2.2В; б) WO_3 / $rGO_{2.5\%}$ /ITO-Glass / 300 °C / Vac / 0 – 2.2В; в) WO_3 / $rGO_{5\%}$ /ITO-Glass / 300 °C / Vac / 0 – 2.2В; г) WO_3 / $rGO_{7.5\%}$ /ITO-Glass / 300 °C / Vac / 0 –2.2В.

В результате исследования оптических свойств накомпозитных электрохромных пленок было выявлено, что при увеличении содержания концентрации GO_x в составе композиции увеличивается светопоглащательная способность электрохромной пленки WO_3/GO_x.

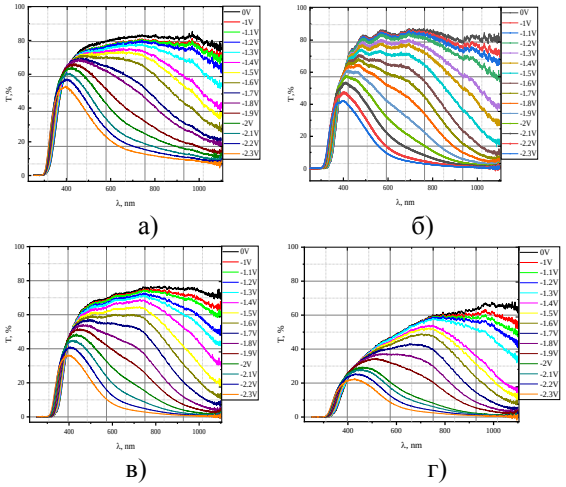


Рис. 2. Спектры оптического светопропускания пленок WO_3 /GO_x /ITO-Glass /: а) WO_3/25 *m*M/-0.4В/ 1 ч; б) WO_3/25 *m*M/-0,5…-1.5 В/3000 циклов; в) $WO_3/GO_{10\%}$/25*m*M/-0.5…-1.5 В /3000 циклов; г) WO_3 /$GO_{20\%}$/25 *m*M/-0,5…-1.5 В /3000 циклов.

Список используемых источников

1. Electrochromism in electrodeposited nanocrystalline WO_3 films I. Electrochemical and optical properties / I. Shiyanovskay, M. Hepel, E. Tewksburry // Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, Vol. 3, pp. 241-247.

2. High performing smart electrochromic device based on honeycomb nanostructured *h*-WO_3 thin films: Hydrotermal assisted synthesis / V. Kondalkar, S. Mali, R. Kharade, K. V. Khot, P. B. Patil, R. M. Mane, S. Choudhury, P. S. Patil, Ch. K. Hong, J. H. Kime, P. N. Bhosale // Dalton Transactions, 2015, Vol. 44, pp. 2788-2800.

3. Electrodeposited nanostructured WO_3 thin films for photoelectrochemical applications / W. L. Kwong, N. Savvides, C. C. Sorrell // Electrochimica Acta, 2012, Vol. 75, pp. 371-380.

4. Nanostructured Tungsten Trioxide Thin Films Synthesized for Photoelectrocatalytic Water Oxidation: A review / T. Zhu, M. N. Chong, E. S. Chan // Chemsuschem reviews, 2014, Vol. 7, no. 11, pp. 2974-2997.

STUDY OF THE INFLUENCE OF GRAPHENE OXIDE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ELECTROCHROMIC FILMS OF NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN (VI) OXIDE

ABSTRACT

In the present work to show optical properties of electrochromic films WO_3 and their modifications with graphene oxide (GO) obtained by low-temperature electrochemical deposition, and using the simplified spray pyrolysis technique at different temperatures (T = + 250 – +400 °C). Laboratory samples of electrochromic films WO_3/GO_x ofdifferent structures and concentrations of GO_x (x = 2.5% – 50%) were prepared. The study of the obtained samples was carried out using an optical spectrometer in the wavelength range (λ) from 250 to 1100 nm.

Keywords: graphene oxide; tungsten trioxide; optical spectroscopy.

СВОЙСТВА НЕЙЛОНОВОЙ ТКАНИ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Александров Григорий Николаевич*
инженер,
ФГАОУ ВО «СВФУ имени М.К. Аммосова»,
Россия, г. Якутск
Николаев Данил Валериевич
к.ф.-м.н., с.н.с.,
ФГАОУ ВО «СВФУ имени М.К. Аммосова»,
Россия, г. Якутск
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией,
ФГАОУ ВО «СВФУ имени М.К. Аммосова»,
Россия, г. Якутск
**Автор-корреспондент (участник):*
gn.aleksandrov@s-vfu.ru

Gregory Alexandrov*
engineer,
North-Eastern Federal University,
Yakutsk, Russia
Danil Nikolaev
PhD in Physics, Senior Researcher,
North-Eastern Federal University,
Yakutsk, Russia
Svetlana Smagulova
PhD in Physics, Head of the Laboratory,
North-Eastern Federal University,
Yakutsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
gn.aleksandrov@s-vfu.ru

АННОТАЦИЯ

В последнее время наблюдается интерес к гибким и проводящим волокнам – электронному текстилю – для удовлетворения потребностей носимой электроники. В работе получена проводящая нейлоновая ткань со слоем восстановленного оксида графена с минимальным значением сопротивления 320 Ом. При повторяющихся циклах сгибания и разгибания сопротивление материала практически не меняется. Полученный материал можно использовать для создания изделий гибкой электроники.

Ключевые слова: оксид графена; ткани; пряжа; восстановление; гидразин; сопротивление; электронный текстиль.

Носимые электронные устройства, такие как электронный текстиль, представляют большой интерес из-за их потенциального применения в портативных электронных устройствах, в многофункциональных тканях, в том числе в медицинских устройствах, и даже в военных целях [1–8]. Чтобы удовлетворить коммерческим требованиям, электронный текстиль должен быть проводящим, а также прочным, высокоэластичным, механически гибким, пригодным для носки и легким. В последнее время углеродные материалы завоевали пристальное внимание научного сообщества, т.к. их характеристики удовлетворяют вышеперечисленным требованиям. Например, группы авторов из Стэнфордского и Вуллонгонгского университетов сообщили о тканях с высокой проводимостью из углеродных нанотрубок (УНТ), полученных в процессе окрашивания [9], и из полианилин-углеродных нанотрубок [10].

В данной работе образцы нейлона погружались в бычий сывороточный альбумин для увеличения адгезии нейлона к оксиду графена. Затем образцы помещались в водную суспензию оксида графена с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре. Для того, чтобы уменьшить электрическое сопротивление материала, проводилось химическое восстановление оксида графена в парах гидразина.

Достигнутое минимальное значение сопротивления нейлоновой ткани с восстановленным оксидом графена составило 320 Ом. Расстояние между контактами 1 см, ширина полоски 1 см (рис. 1).

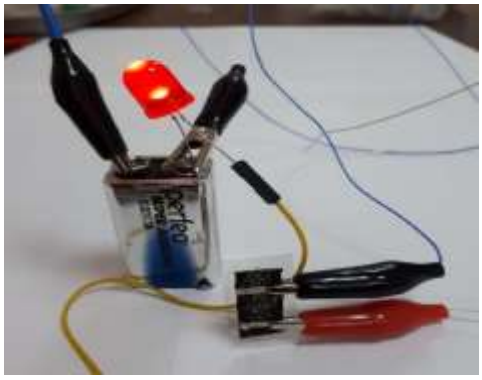
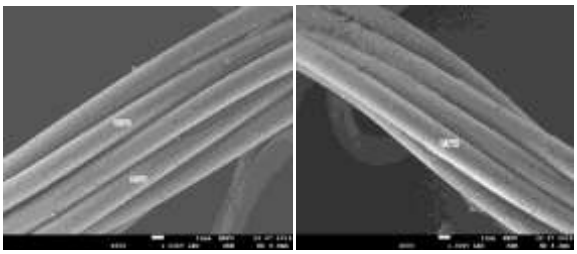


Рис. 1. Демонстрация проводящих свойств нейлоновой ткани, подключенной к светодиоду.

Методом сканирующей электронной микроскопии проводилось сравнение диаметров исходного и покрытого восстановленным оксидом графена волокон нейлона. Толщина адсорбированного слоя восстановленного оксида графена составила 1 мкм (рис. 2).



а б

Рис. 2. СЭМ-снимки волокон нейлоновой ткани, снятые при увеличении в 500 раз:
а – исходный материал, б – покрытый восстановленным оксидом графена

Измерены сопротивления образцов при механических воздействиях растяжения, сгибания и разгибания. При повторяющихся циклах сгибания и разгибания сопротивление материала практически не меняется. В результате проведенной работы получен эластичный, гибкий, прочный проводящий материал на основе нейлона с покрытием из восстановленного оксида графена. Полученный электронный текстиль перспективен для разработки и создания изделий гибкой электроники.

Список используемых источников

1. Technology. Electronic textiles charge ahead / R. F. Service // Science, 2003, Vol. 301, no. 5635. pp. 909-911.

2. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology / M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman // Science, 2004, Vol. 306, no. 5700, pp. 1358-1361.

3. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets / M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman // Science, 2005, Vol. 309, no. 5738, pp. 1215-1219.

4. Materials and mechanics for stretchable electronics / J. A. Rogers, T. Someya, Y. Huang // Science, 2010, Vol. 327, no. 5973, pp. 1603-1607.

5. Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns / M. D. Lima, S. Fang, X. Lepró, C. Lewis, R. Ovalle-Robles, J. Carretero-González, E. Castillo-Martínez, M. E. Kozlov, J. Oh, N. Rawat, C. S. Haines, M. H. Haque, V. Aare, S. Stoughton, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman // Science, 2011, Vol. 331, no. 6013, pp. 51-55.

6. Symmetrical MnO_2–carbon nanotube–textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading / L. Hu, W. Chen, X. Xie, N. Liu, Y. Yang, H. Wu, Y. Yao, M. Pasta, H. N. Alshareef, Y. Cui // ACS nano, 2011, Vol. 5, no. 11, pp. 8904-8913.

7. Towards woven logic from organic electronic fibres / M. Hamedi, R. Forchheimer, O. Inganäs // Nature materials, 2007, Vol. 6, no. 5, pp. 357.

8. Preparation and properties of electrically conducting textiles by in situ polymerization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) / K. H. Hong, K. W. Oh, T. J. Kang // Journal of Applied Polymer Science, 2005, Vol. 97, no. 3, pp. 1326-1332.

9. Stretchable, porous, and conductive energy textiles / L. Hu, M. Pasta, F. L. Mantia, L. Cui, S. Jeong, H. D. Deshazer, J. W. Choi, S. M. Han, Y. Cui // Nano letters, 2010, Vol. 10, no. 2, pp. 708-714.

10. Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes / M. in het Panhuis, J. Wu, S. A. Ashraf, G. G. Wallace // Synthetic Metals, 2007, Vol. 157, no. 8-9, pp. 358-362.

PROPERTIES OF NYLON FABRIC FUNCTIONALIZED WITH REDUCED GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

Recently, there has been an interest in flexible and conductive fibers - electronic textiles to meet the needs of wearable electronics. A conductive nylon fabric with a layer of reduced graphene oxide with a minimum resistance value of 320 Ohms was obtained. With repeated cycles of flexion and extension, the resistance of the material remains practically unchanged. The resulting material can be used to create flexible electronic products.

Keywords: graphene oxide, fabrics, yarn, reduction, hydrazine, resistance, electronic textiles

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Василец Виктор Николаевич*
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе,
Россия, г. Черноголовка
Шульга Юрий Макарович
к.ф.-м. н., заведующий лабораторией,
Институт проблем химической физики РАН
Россия, г. Черноголовка
**Автор-корреспондент (участник):*
vnvasilets@yandex.ru

Victor Vasilets*
D.Sc. in Chemistry, Principal research scientist,
V.L. Talroze Institute for Energy Problems of Chemical Physics (Branch) RAS,
Chernogolovka, Russia
Yury Shulga
Ph.D., Head of the Laboratory,
Institute of Problems of Chemical Physics,
Russia, Chernogolovka
**Corresponding (participant) author:*
vnvasilets@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы структура и теплофизические характеристики композитов ПТФЭ, содержащих малослойные графеновые нанопластинки в концентрации от 0 до 10 масс. %, методами Фурье ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что малые (2 – 6 масс. %) добавки графитовых нанопластинок приводят к увеличению температуры плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ. Данный эффект связывается с тем фактом, что графеновые нанопластинки служат центрами дополнительной кристаллизации композита.

Ключевые слова: малослойные графеновые нанопластины; политетрафторэтилен, температура плавления, ИК спектроскопия, ДСК.

Среди полимерных материалов политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из наиболее термостойких материалов с температурой плавления в среднем 327°С. Однако поиски способов увеличения термостойкости этого полимера все еще актуальны, поскольку, чем выше температура плавления, тем более широким становится температурный интервал применения изделий из ПТФЭ в технике. Ранее нами было показано [1], что температура плавления высококристалличного полимера ПТФЭ в композите, полученном при низкотемпературной пострадиационной полимеризации смеси C_2F_4 с оксидом графена, на 9 градусов выше температуры плавления чистого ПТФЭ, полученного при тех же условиях. При этом степень кристалличности и удельная теплота плавления такого композита (29.4 Дж/г) меньше, чем для чистого полимера (51.5 Дж/г), полученного методом радиационной полимеризации.

В настоящем сообщении приведены результаты наших исследований структуры и теплофизических характеристик композитов ПТФЭ, содержащих малослойные графеновые нанопластинки (МГНП) в концентрации от 0 до 10 масс. %, методами Фурье ИК и дифференциальной сканирующей калориметрии.

При изготовлении образцов в виде плёнок толщиной 20 мкм использовали водную фторопластовую суспензию марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащую 60 масс. % фторопласта-4, наполнитель ОП-7 в качестве стабилизатора, и воду. В состав эмульсии вводили МГНП, который является товарным продуктом, выпускаемым ООО НаноТех-Центр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15 – 16 %. Методы получения МГНП описаны в публикации [2]. Пленки ПТФЭ, содержащие МГНП, получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием, нанесением на стеклянную пластину, сушки и отжига при температуре 370°С в течение 60 мин.

ИК-спектры пленок в диапазоне от 675 см$^{-1}$ до 4000 см$^{-1}$ были получены с использованием Фурье-спектрометра PerkinElmerSpectrum 100 (США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения UATR на основе кристалла Ge.

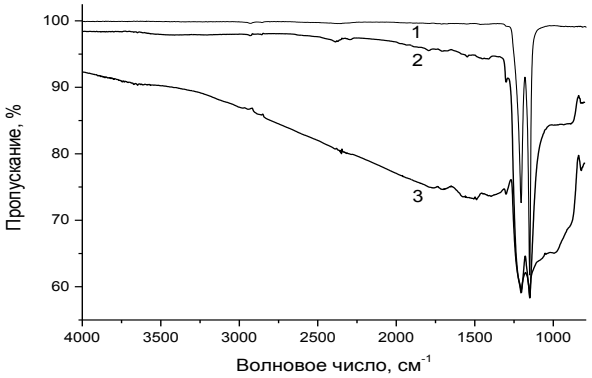


Рис. 1. ИК спектры ПТФЭ 1, ПТФЭ содержащего 2 масс. % МГНП 2, ПТФЭ содержащего 5 масс. % МГНП 3.

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [3]. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей C–F. Эти полосы полимера, находятся при 1206 и 1151 см-1 (рис. 2, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным колебаниям связи C–F соответственно. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями C–F, фон становится наклонным, а пропускание резко уменьшается особенно при увеличении концентрации МГНП до 5 масс. % . Увеличение наклона и значительное уменьшение пропускания при добавке 5

масс. % МГНП может быть приписано резкому увеличению проводимости образца.

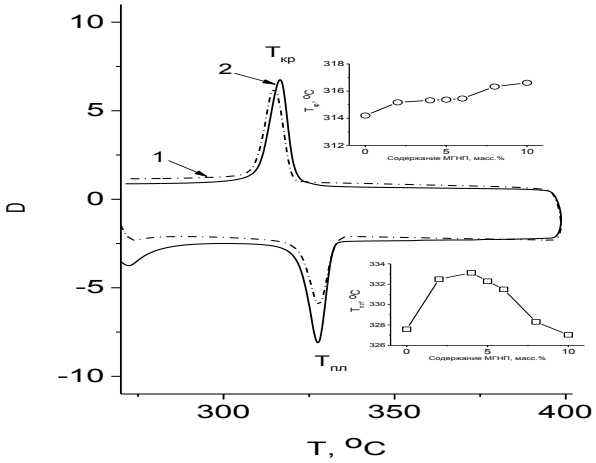


Рис. 2. Кривые ДСК в области плавления и кристаллизации для чистого ПТФЭ(1) и ПТФЭ, содержащего 8 масс.% МГНП (2). На верхней вставке – зависимость температуры кристаллизации от содержания МГНП, на нижней – зависимость температуры плавления от содержания МГНП.

На рис. 2 представлены кривые плавления и кристаллизации композитов МГНП/ПТФЭ, а также на вставках – зависимости температуры плавления и кристаллизации от содержания МГНП. Видно, что добавка графеновых нанопластинок приводит к тому, что температура кристаллизации ПТФЭ в композите пропорционально увеличивается при увеличении содержания МГНП в диапазоне 2 – 10 масс. %. При этом, температура плавления также сначала увеличивается при малых добавках графеновых нанопластинок (2 – 6 масс. %), а затем уменьшается, возвращаясь практически к исходной величине при увеличении содержания МГНП до 8 – 10 масс. %.

В результате расчёта энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ на основании данных, приведенных на рис. 2, показано, что в композите ПТФЭ/МГНП малые добавки МГНП (2 – 6 масс. %) приводят к увеличению не только температуры плавления, но и энтальпии плавления (с 27 до 33 Дж/г), а также степени кристалличности (с 33 до 39 %). Тогда как увеличение содержания графеновых нанопластинок в композите до 8 – 10 масс. % приводит к уменьшению теплофизических параметров ПТФЭ до исходных значений, наблюдаемых для чистого полимера. Таким образом, введением малых добавок графеновых нанопластинок можно регулировать теплофизические свойства ПТФЭ.

Список используемых источников

1. Polymer composites prepared by low temperature post-irradiation polymerization of C2F4 in the presence of Graphene-like material: Synthesis and characterization / Y. M. Shulga, V. N. Vasilets, D. P. Kiryukhin, D. N. Voylov, A. Sokolov // RSC Adv, 2015, Vol. 5, pp. 9865-9874.

2. Synthesis of graphenenanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds / A.V. Melezhyk, A.G. Tkachev // Nanosystems: Phys. Chem. Math, 2014, Vol. 5 (2), pp. 294-306.

3. Infrared spectra of high polymers / S. Krimm // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer 1960, pp. 303.

A STUDY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE COMPOSITES WITH GRAPHENE NANOPLATELETS BY OPTICAL SPECTROSCOPY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

ABSTRACT

Polytetrafluoroethylene (PTFE) composites with varying graphenenanoplatelets volume fractions (0 – 10 mas. %) are investigated by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. Melting temperature, melting enthalpy as well as degree of crystallinity of the polytetrafluoroethylene composites increase after reinforcement with low fraction of graphene(2 – 6 mas. %) as compared to the neat PTFE. It is attributed to the additional nucleation effect of the graphenenanoplatelets in the process of PTFE composites crystallization.

Keywords: graphenenanoplatelets; polytetrafluoroethylene; melting temperature; FTIR spectroscopy, DSC.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ MOS_2/ГРАФЕН, СОЗДАННЫХ С ПОМОЩЬЮ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ

Васильева Федора Дмитриевна*
аспирант, научный сотрудник,
Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск
Винокуров Павел Васильевич
научный сотрудник,
Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф.-м.н., доцент,
зав. лаб. «Графеновые нанотехнологии»,
Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск
**Автор-корреспондент (участник):*
Dorush21@mail.ru

Fedora Vasileva*
Graduate student, Researcher,
M.K. Ammosov North-Eastern Federal
University
Yakutsk, Russia
Pavel Vinokurov
Researcher,
M.K. Ammosov North-Eastern Federal
University
Yakutsk, Russia
Svetlana Smagulova
Ph.D., Associate Professor,
Head. lab. "Graphene nanotechnology",
M.K. Ammosov North-Eastern Federal
University
Yakutsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
Dorush21@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Одним из перспективных направлений разработки оптоэлектронных приборов является создание структур MoS_2/графен. В данной работе были созданы два типа структур MoS_2/графен: полностью созданные с помощью трафаретной печати из соответствующих суспензий и структуры, содержащие CVD выращенный графен и пленку MoS_2 из суспензии. Были исследованы структурные свойства структур с помощью комбинационного рассеяния света, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, также сняты вольт-амперные характеристики. Обнаружено, что структуры MoS_2/графен, полностью созданные из суспензий, обладают большей фоточувствительностью.

Ключевые слова: графен; дисульфид молибдена; метод CVD; фоточувствительность; трафаретная печать.

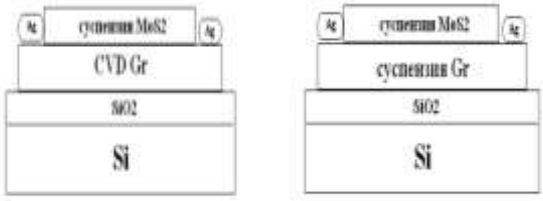
Отсутствие запрещенной зоны и слабая оптическая чувствительность графена не способствуют применению графена для разработок оптоэлектронных устройств на их основе. В настоящее время большой интерес вызывает синтез двухмерных материалов с полупроводниковыми свойствами. Семейством таких двухмерных полупроводников являются дихалькогениды переходных металлов. Наличие запрещенной зоны позволяет использовать двумерные дихалькогениды переходных металлов для создания широкого класса различных оптоэлектронных устройств. Среди них наиболее интересны MoS_2, WS_2, которые являются фоточувствительными в диапазоне видимого света [1 – 3].

В данной работе были исследованы два типа структур на основе графена и дисульфида молибдена:

1. Сначала на подложку SiO_2/Si была перенесена графеновая пленка, выращенная методом CVD. Затем на ней была сформирована пленка MoS_2 с помощью трафаретной печати (рис 1,а).

2. На подложку SiO_2/Si трафаретной печатью была нанесена графеновая суспензия, затем высушена при комнатной температуре. Затем на ней также трафаретной печатью из суспензии был нанесен слой MoS_2 (рис. 1,б).

Для создания структур использовали коммерческую водную суспензию MoS_2 (ACS material, 1 мг/мл). Графеновый слой был получен из суспензии слабоокисленного графена, синтезированного методом электрохимического расслоения графита в водном растворе неорганической соли [4], для улучшения проводимости пленка была термически восстановлена. Структуры MoS_2/графен находились на подложках кремния с 300 нм оксидным слоем.



а б

Рис.1. Схематическое изображение образцов.

Были исследованы структурные характеристики структур с помощью комбинационного рассеяния света и сканирующего электронного микроскопа. Толщина пленок была определена с помощью атомно-силовой микроскопии.

Вольт-амперные характеристики структуры CVD графен/MoS_2 при разных освещениях показали незначительные изменения сопротивления. В случае структуры из суспензий графен/MoS_2 сопротивление уменьшается при освещении, что может быть связано с генерацией носителей заряда под действием падающего излучения на пленку MoS_2.

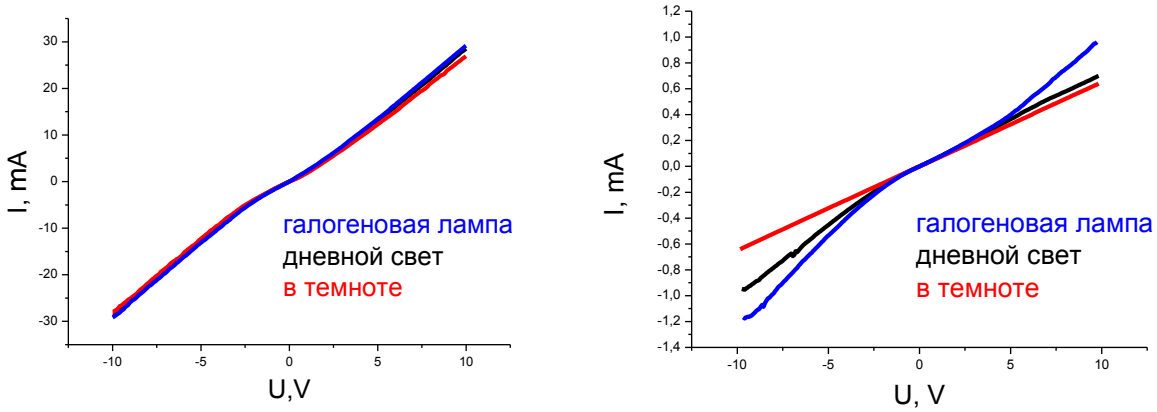


Рис.2. Вольтамперные кривые для структур: а – CVD графен/MoS_2, б – (суспензия) графен/MoS_2.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-50034.

Список используемых источников

1. Synthesis Methods of Two-Dimensional MoS2:A Brief Review / J. Sun, X. Li, W. Guo, M. Zhao, X. Fan, Y. Dong, Ch. Xu, J. Deng, Y. Fu // Crystals, 2017, Vol. 7 (7), pp. 198.

2. CVD Growth of MoS2-based Two-dimensional Materials / H. F. Liu*, S. L. Wong, D. Z. Chi // Chem. Vap. Deposition, 2015, Vol. 21, pp. 241–259.

3. Capture the growth kinetics of CVD growth of twodimensional MoS2 / D. Zhu, H. Shu, F. Jiang, D. Lv, V. Asokan, O. Omar, J. Yuan, Z. Zhang, Ch. Jin // npj 2D Materials and Applications, 2017, Vol. 1, no. 8.

4. Mildly oxidized graphene oxide suspension for printing technologies / F. D. Vasilieva, A. N. Kapitonov, E. A. Yakimchuk, S. A. Smagulova, I. V. Antonova, I. A. Kotin // Mater. Res. Express, 2018, Vol. 5, no. 6, pp. 065608.

RESEARCH OF MOS2 / GRAPHENE-BASED STRUCTURES CREATED BY SCREEN PRINTING

ABSTRACT

One of the promising directions in the development of optoelectronic devices is the creation of MoS2 / graphene structures. In this work, two types of MoS2 / graphene structures were created: completely created by screen printing from the corresponding suspensions and structures containing CVD grown graphene and a MoS2 film from the suspension. The structural properties of the structures were investigated using Raman scattering, atomic force and scanning electron microscopy, and volt-ampere characteristics were also taken. It was found that MoS2 / graphene structures completely created from suspensions have greater photosensitivity.

Keywords: graphene, molybdenum disulfide, CVD method, photosensitivity, screen printing.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА GO-AG И GO-CUO НА МИКРОПРОРОСТКИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ НА ЭТАПЕ АДАПТАЦИИ В ЗАКРЫТОМ ГРУНТЕ

Гусев Александр Анатольевич*
д.б.н, доцент, директор НИИ
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Россия, г. Тамбов
Захарова Ольга Владимировна
к.б.н., заведующая лабораторией,
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Россия, г. Тамбов
Колесникова Елена Олеговна
к.б.н., научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский институт сахарной свёклы и сахара имени А.Л. Мазлумова, Россия, г. Воронеж
Колесников Евгений Александрович
инженер,
НИТУ «МИСиС»,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
nanosecurity@mail.ru

Alexander Gusev*
DScBiol, Director of research institute,
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia
Olga Zakharova
PhD in Biology, Head of the Laboratory,
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia
Elena Kolesnikova
PhD in Biology, Researcher,
All-Russian Scientific Research Institute of Sugar Beet and Sugar named after A.L. Mazlumov,
Russia, Voronezh region
Evgenii Kolesnikov
engineer,
NUST "MISIS",
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
nanosecurity@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе показано влияние нанокомпозитных материалов GO-Ag и GO-CuO на микроклоны древесных растений в период их адаптации в закрытом грунте. Показано положительное влияние обработки проростков растворами GO-CuO и GO-Ag в концентрации 3 мкг/л и значительное токсическое действие раствора GO-Ag в концентрации 4.5 мкг/л.

Ключевые слова: оксид графена; композитные материалы; микроклоны древесных культур; адаптация в закрытом грунте.

В современных экономических условиях наиболее многообещающим и эффективным является метод микроклонального размножения, который позволяет в кротчайшие сроки получить выровненный посадочный материал [1, 2].

Процесс размножения растений в культуре тканей включает: 1) введение в культуру тканей; 2) размножение в асептических условиях; 3) укоренение растений в условиях культуры тканей; 4) адаптация растений в условиях закрытого грунта.

При этом высадка полученных растений с последующей адаптацией их к обычным условиям является последним и наиболее ответственным этапом, который определяет основную часть успеха размножения растений [3].

В работе исследовано влияние нанопрепаратов на основе оксида графена и наночастиц металлов на микроклональные проростки проростки гибрида тополя белого *(Populus alba)* и осины *(Populus tremula)*, березы пушистой (*Betula pubescens*), ивы ломкой (*Salix fragilis*), дуба красного (*Quercus rubra*) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) на этапе адаптации их в закрытом грунте, когда растения, первоначально культивируемые в стерильных условиях, подвергаются значительной нагрузке со стороны фитопатогенных микроорганизмов.

Нанокомпозитные материалы получали путем смешивания водных коллоидных растворов оксида графена и растворов наночастиц серебра и оксида меди (GO-Ag и GO-CuO) с последующей ультразвуковой обработкой, при этом соотношение оксида графена к серебру/оксиду меди составляло 1:10.

Результаты исследования показали, что обработка исследуемых проростков растворами GO-CuO и GO-Ag в концентрации 3 мкг/л существенно стимулировала процесс адаптации растений. При внесении данных растворов значительно увеличивалось число выживших и адаптированных микроклонов, а также увеличивались высота растений, количество листьев и показатель общего состояния растений по 5-ти бальной шкале. Мы предполагаем, что основной причиной этого стало подавление наночастицами патогенной микрофлоры [4]. Кроме того, возможно влияние наночастиц на эксперессию генов, отвечающих за синтез фитогормонов, контролирующих ростовые процессы [5].

Анализ фотосинетической активности регенерантов гибрида тополь белый и осина, березы, ивы и сосны показал увеличение показателей и уменьшение значений дисперсии в пределах одного растения, что может быть свидетельством высокого потенциала устойчивости и стабильности данных культур.

В то же время для проростков дуба отмечена «не стандартная» реакция на обработку растворами нанопрепаратов – при максимальной стимуляции биоморфологических показателей при внесении GO-Ag 3 мкг/л отмечена более низкая активность фотосинтеза, чем в контрольном варианте. Снижение активности фотосинтеза, вероятно, связано с токсическим действием наночастиц серебра на фотосинтетический аппарат [6, 7].

Для всех анализируемых культур, за исключением дуба красного, отмечено значительное токсическое действие раствора GO-Ag в концентрации 4.5

мкг/л. Отмеченная устойчивость дуба красного, вероятно, связана с высоким содержанием в тканях растений этого вида таннина и других фенольных соединений.

Таким образом, композитные материалы на основе оксида графена и наночастиц серебра и оксида меди перспективны в качестве компонентов препаратов для стерилизации с учетом возможной фитотоксичности в высоких концентрациях.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект RFMEFI57417X0159).

Список используемых источников

1. Vyuzitie explantatovych kultur v ovocinarstve / I. Hricovsky, V. Maliarcikova // Vestn. CS Acad. Zemed 1987. - Vol. 34, N 11. - P. 650-652.

2. Куташова, С. М. Влияние цитокининов на эффективность микроклонального размножения крыжовника бесшипого *in vitro* / С. М. Куташова, А. А. Эрст, С. Ю. Толузакова // Инновационное развитие АПК в России: сб. докл. Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов, 12-13 марта 2013 г. — Саратов: ГНУ НИИСХ Юго-Востока Россельхозакадемии, 2013. — 467 с.

3. Adventitious shoot regeneration in vitro–cultured leaves of Rubus genotypes / B.A. Turk, H.J. Swartz, R.H. Zimmerman // Plant Cell. Tiss. Org. Cult. – 1994. – Vol. 38. – P. 11–17.

4. Graphene oxide exhibits broad spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation / J Chen, H Peng, X Wang, F Shao, Z Yuan, H Han // Nanoscale. 2014;6:1879–1889.

5. Nanotechnology and Plant Sciences: Nanoparticles and Their Impact on Plants. / M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi, F. Mohammad (eds) // Cham: Springer; 2015 DOI:10.1007/978-3-319-14502-0

6. Phytotoxic effects of silver nanoparticles in tobacco plants. / P Cvjetko, M Zovko, P Peharec Štefanić, R Biba, M Tkalec, A M Domijan, I Vinković Vrček, I Letofsky-Papst, S Šikić, B Balen. // Environmental Science and Pollution Research https://doi.org/10.1007/s11356-017-0928-8.

7. Effect of silver nanoparticles on the parameters of chlorophyll fluorescence and P700 reaction in the green alga Chlamydomonas reinhardtii./ D. N. Matorin, A. Todorenko, N. Kh. Seifullina, B. K. Zayadan, A. B. Rubin. // Microbiology. November 2013, Volume 82, Issue 6, pp 809–814.

EFFECT OF GO-Ag AND GO-CuO COMPOSITE MATERIALS ON MICROCLONES OF WOODY PLANTS DURING THE ADSPTATION IN CLOSED SOIL

ABSTRACT

The paper shows the effect of GO-Ag and GO-CuO nanocomposite materials on microclones of woody plants during the period of their adaptation in protected ground. The positive effect of seedling treatment with GO-CuO and GO-Ag solutions at a concentration of 3 μg / l and a significant toxic effect of the GO-Ag solution at a concentration of 4.5 μg / l are shown.

Keywords: graphene oxide; composite materials; microclones of tree cultures; adaptation in closed soil.

ГРАФЕН В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Корнилов Денис Юрьевич*
к.т.н., заведующий лабораторией,
ООО «АкКо Лаб»,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
kornilovdenis@rambler.ru

Denis Kornilov*
PhD, Head of the Laboratory,
"AkKo Lab" LLC,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
kornilovdenis@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе представлены результаты исследований, проводимых в лаборатории ООО «АкКо Лаб» и направленных на улучшение характеристик химических источников тока путем введения графена в композиционный состав электродных материалов.

Ключевые слова: графен; оксид графена; химический источник тока.

Химические источники тока (ХИТ) – устройства в которых химическая энергия заложенных в нем активных веществ непосредственно преобразуется в электрическую энергию при протекании электрохимических реакций. К ним относятся: гальванические элементы – неперезаряжаемые источники тока, предназначенные для разового непрерывного или прерывистого разряда, как правило, в электрохимии их принято называть – первичные химические источники тока; аккумуляторы – перезаряжаемые химические источники, предназначенные для многократного использования за счет восстановления химической энергии веществ путем пропускания электрического тока в направлении, обратном направлению тока при разряде, в электрохимии их принято называть – вторичные химические источники тока; топливные элементы – источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается за счет электрохимических реакций между активными веществами, непрерывно поступающими к электродам извне. Улучшение характеристик современных химических источников тока неразрывно связано с исследованиями в области разработки новых или повышении эффективности существующих электродных материалов.

Графен является перспективным материалом для практического применения в ХИТ, поскольку он обладает целым набором уникальных свойств: высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, большая удельная площадь поверхности [1]. Также, преимуществом в пользу использования графена в ХИТ является возможность его поверхностной модификации – в случае оксида графена (ОГ), содержащиеся на поверхности различные функциональные группы могут являться субстратом для образования наночастиц переходных металлов [2]. Кроме того, разнообразие методик синтеза данного материала позволяет получать как графен, так и его оксиды с различными структурными и физико-химическими характеристиками, что открывает большие перспективы применения в ХИТ. Стоит указать, что в соответствии со словарем ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [3] к графеновым материалам (graphene and related two-dimensional (2D) materials) относятся: графен (graphene) – монослой атомов углерода; двухслойный графен (bilayer graphene 2LG) – материал состоящий из двух слоев атомов углерода; трехслойный графен (trilayer graphene 3LG) – материал состоящий из трех слоев атомов углерода; многослойный графен (few-layer graphene – FLG) – материал содержащий от 4-х до 10-ти слоев атомов углерода. Данная классификация согласуется с публикациями [4 – 7], указывающими на наличие уникальных свойств графеновых материалов, состоящих из не более чем 10 слоев атомов углерода, а именно: высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, светопропускание, большая удельная площадь поверхности.

Анализ литературных данных демонстрирует наличие большого количества работ по синтезу и характеризации материалов ХИТ с применением графена [8].

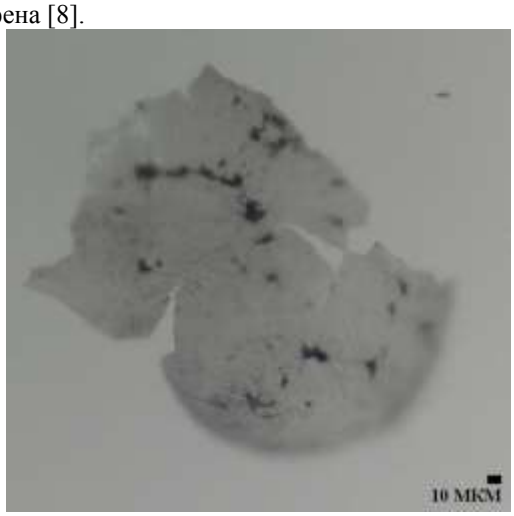


Рис. 1. Микрофотография цифровой микроскопии раскрытой сферы из восстановленного оксида графена.

По результатам исследований, проводимых в лаборатории ООО «АкКо Лаб» представлена возможность применения полых графеновых сфер (рис. 1) в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора (ЛИА), полученных путем введения разогретого углеводородного масла (марки ВМ-1) в водную дисперсию оксида графена (с концентрацией 1 мг/мл, латеральным размером чешуек ОГ от 0.1 до 4 мкм и толщиной до 1.5 нм, полученных методом Хаммерса) при интенсивном перемешивании с последующим термическим восстановлением формируемых сфер из оксида графена в разогретом до 200 °С масле. По результатам электрохимического циклирования была установлена удельная емкость графеновых сфер в

185 мАч/г при токе разряда C/5, при этом стабильность емкостных характеристик сохранилась на протяжении 50 циклов.

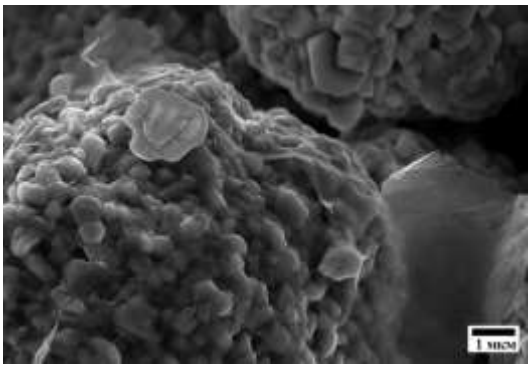


Рис. 2. СЭМ микрофотография NMC с покрытием из восстановленного оксида графена.

Еще одним результатом исследований являлась возможность модификации катодного материала состава $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ тонкопленочным покрытием из восстановленного оксида графена (рис. 2), полученным путем обработки порошкообразного катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена (с концентрацией 1.7 мг/мл) с последующей высокотемпературной обработкой. Определены основные энергоемкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с исходным NMC увеличение разрядной энергоемкости при токах разряда в 5 °C. Установлено различие электрохимических характеристик исследуемых модифицированных катодных материалов как в отношении допустимой плотности токов заряда/разряда (от 0.1 °C до 5 °C), так и в отношении их энергоемкости (от 117 мАч/г до 174 мАч/г).

Список используемых источников

1. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / A. C. Ferrari // Nanoscale, 2014, Vol. 7, pp. 4598-4810.

2. Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена / А. Я. Шаляпина // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 406-412.

3. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials. 2017. URL: https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-13:ed-1:v1:en

4. Classification Framework for Graphene-Based Materials / P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos // DOI: 10.1002/anie.201403335

5. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / A. Cheng, H. Bianco, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C. Park, J. Tascon, J. Zhang // Carbon, 2013, Vol. 65, pp. 1-6. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038

6. Графен и родственные наноформы углерода: 4-е изд., доп. / С. П. Губин, С. В. Ткачев // М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.

7. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites / D. G. Papageorgiou // Progress in Materials Science, 2017, Vol. 90, pp. 75-127.

8. Анодные материалы на основе графена для литий-ионных аккумуляторов / Д. Ю. Корнилов, С. П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 39-48.

GRAPHENE IN ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES

ABSTRACT

This work demonstrated results of research "AkKo Lab" LLC laboratory focused on a optimization of electrochemical power sources by using graphene in electrode active materials composition.

Keywords: graphene; graphene oxide; electrochemical power sources.

РАССЕЯНИЕ ФОНОНОВ ПРОТЯЖЁННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГРАФЕНЕ

Красавин Сергей Евгеньевич*
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
ЛТФ «ОИЯИ», Россия, г.Дубна
Осипов Владимир Андреевич
д.ф.-м.н.,
ЛТФ «ОИЯИ»,Россия, г.Дубна
**Автор-корреспондент (участник):*
sergey.e.krasavin@gmail.com

Sergey Krasavvin*
PhDin Physics, Senior Researcher,
LTPh JINR,Dubna, Russia
Vladimir Osipov
PhD, Headofthe Department,
LTPh JINR, Dubna, Russia
**Corresponding (participant) author:*
sergey.e.krasavin@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследован эффект фононного рассеяния в графенестатическими полями напряжений границ зёрен. Исследовано влияние фононного рассеяния на теплопроводность графена.

Ключевые слова: графен; граница зерна; теплопроводность; дисклинационный диполь; длина свободного пробега.

Проблема фононного рассеяния статическими полями напряжений границ зёрен (ГЗ) в графене исследуется в рамках метода деформационного потенциала [1] для фононов. Данный метод позволяет получить точные аналитические выражения для длины свободного пробега фонона при рассеянии на ГЗ с произвольной геометрией в Борновском приближении. Найдены два режима поведения длины свободного пробега в пределе малых значений импульсов с поведением k^{-1} и k^{-3}[2]. Первый (дислокационный) вариант реализуется для разомкнутых конфигураций в поликристаллическомграфене, тогда как второй – для замкнутых и дефектов типа Стоуна-Уоллеса в чистом графене. Для любых ГЗ в коротковолновом пределе (большие k) длина свободного пробега не зависит от k. Кроме того, осцилляторное поведение длины свободного пробега обнаружено для всех видов границ зёрен при больших k, что свидетельствует о том, что ГЗ действует, как дифракционная решётка для фононов. Теплопроводность в графене при наличии ГЗ вычисляется с помощью модели Каллавэя, где наряду с процессами переброса, учитываются нормальные фононные процессы. Показано, что вклад в теплопроводность от рассматриваемых дефектов существенно возрастает, по мере уменьшения размера ГЗ в широкой области температур (рис.1).

Дополнительные параметры приведены в работе [3]. Указанные на графике экспериментальные чёрные точки взяты из работы [4].

Заметное падение теплопроводности во всей области температур обнаружено также для ГЗ с изменёнными углами ориентации. При этом роль нанополостей, как образований сопутствующих ГЗ с изменёнными углами ориентации в подавлении теплового транспорта, несущественна.

Дополнительные параметры приведены в работе [3]. Указанные на графике экспериментальные чёрные точки взяты из работы [4].

Заметное падение теплопроводности во всей области температур обнаружено также для ГЗ с изменёнными углами ориентации. При этом роль нанополостей, как образований сопутствующих ГЗ с изменёнными углами ориентации в подавлении теплового транспорта, несущественна.

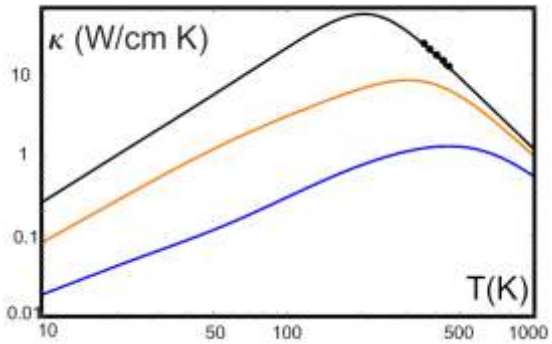


Рис. 1. Вычисленное в рамках модели температурное поведение теплопроводности для поликристаллического графена с размером зерна 2.5 нм (голубая линия), 10 нм (оранжевая линия). Чёрная линия соответствует графену без дефектов.

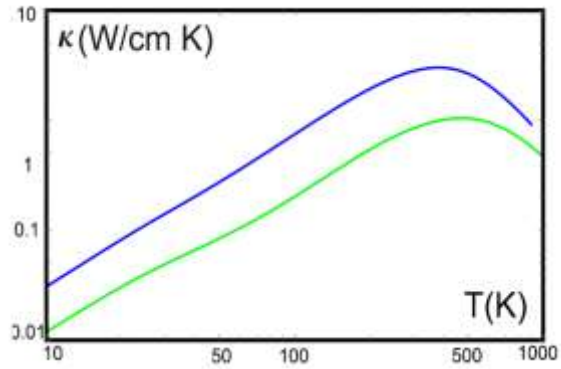


Рис. 2. Вычисленное в рамках модели температурное поведение теплопроводности с размером зерна 6.5 нм без нарушения угла ориентации (голубая линия), с нарушением угла ориентации (зелёная линия). Длина дисклинационного диполя соответствующего точкам сбоя угла ориентации ГЗ составляет 2 нм. Дополнительные параметры приведены в работе [3].

Список используемых источников

1. Электроны и фононы (Теория явлений переноса в твёрдых телах / Дж. Займан // изд. ин.лит-ры, Москва, 1962.

2. Phonon scattering by extended defects in Polycrystalline Graphene / S. E. Krasavin, V. A. Osipov // J. Struct. Chem, 2018, Vol. 59, no. 4, pp.860-866.

3. Impact of grain boundary characteristics on thermal transport in polycrystalline graphene: Analytical results / S. E. Krasavin, V. A. Osipov // J. Appl. Phys, 2019 Vol. 125, pp. 0843011-7.

4. Raman Measurements of Thermal Transport in Suspended Monolayer Graphene of Variable Sizes in Vacuum and Gaseous Environments / S. Chen, A. L. Moore, W. Cai, Ji. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C.W. Magnuson, J. Kang, Li Shi, R. S. Ruoff // Acs Nano, 2011, Vol. 5, no.1, pp. 321-328.

PHONON SCATTERING BY EXTENDED DEFECTS IN POLYCRYSTALLINE GRAPHENE

ABSTRACT

Thermal conductivity of polycrystalline graphene is calculated in the framework of the deformation potential method for phonons. It is investigated the effect of size, form and temperature on thermal conductivity. The calculations have been carried out based on exact analytical expressions for the mean free paths of phonons where the scatterers are grain boundaries in graphene. A marked decrease in thermal conductivity is found for polycrystalline graphene containing grain boundaries with changes in their misorientation angles.

Keywords: grapehene, grain boundary, thermal conductivity, disclination dipole, mean free path.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ

Федоров Федор Сергеевич*
к.т.н., старший научный сотрудник,
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва
Сеттипани Даниэль
аспирант,
Университет Аальто,
Финляндия, г. Эспоо
Меландсе Буан Марте Э.
аспирант,
Университет Аальто,
Финляндия, г. Эспоо
Каллио Танья
профессор,
Университет Аальто,
Финляндия, г. Эспоо
Насибулин Альберт Галийевич
д.т.н., профессор,
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
f.fedorov@skoltech.ru

Fedor Fedorov *
PhD in Electrochemistry, Senior Researcher,
Skoltech,
Moscow, Russia
Daniel Settipani
PhD student,
Aalto University,
Finland, Espoo
Marthe E. Melandsø Buan
PhD student,
Aalto University,
Finland, Espoo
Tanja Kallio
associate professor,
Aalto University,
Finland, Espoo
Albert Nasibulin
DSc, Full Professor,
Skoltech,
Moscow, Russia
**Corresponding (participant) author:*
f.fedorov@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследуется новый катодный материал на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), обработанных плазмой и прецизионно функционализированных рутением, для генерации водорода при электролизе водных растворов. Обработка ОУНТ в кислородной плазме способствует их гидрофилизации и стимулирует нуклеацию рутения при его атомно-слоевом осаждении. ОУНТ, функционализированные частицами рутения 4 – 5 нм, показывают чрезвычайно высокую каталитическую активность: низкую поляризацию выделения водорода, 5 мВ (относительно обратимого водородного электрода) при 1 мА/см^2 в 0.5 H_2SO_4, и характеризуются Тафелевским наклоном 47.5 мВ/дек.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; низкочастотная плазма; атомно-слоевое осаждение; рутений; реакция выделения водорода; электрокатализ.

Одним из ключевых показателей эффективности катализатора реакции выделения водорода является низкое перенапряжение выделения H_2 [1], что обычно ассоциируется с катодными материалами на основе Pt [2]. Тем не менее, другие металлы платиновой группы, такие как рутений, вызывают существенный интерес, поскольку характеризуются относительно низкой стоимостью и достаточной стабильностью по сравнению с Pt, при этом показывая близкую каталитическую активность [3]. Другими характеристиками, влияющими на эффективность катализатора, являются большая удельная поверхность и хорошая проводимость. Наноуглеродные материалы (ОУНТ), таким образом, довольно перспективны для создания катализаторов реакции выделения водорода (и кислорода), поскольку отвечают указанным характеристикам и обладают высокой стабильностью [1]. При этом, одним из способов увеличения активности ОУНТ является их функционализация [4]. Использование такого метода, как атомно-слоевое осаждение (АСО) позволяет максимально прецизионно регулировать каталитические свойства, однако, осложнено слабым химическим взаимодействием молекул прекурсора с ОУНТ [5]. Необходимо также отметить, что эффективность катализатора сильно зависит от гидрофильных/гидрофобных характеристик материала, обеспечивающих отрыв пузырьков газа с поверхности, т.е. препятствуя блокировке его поверхности.

В данной работе для создания эффективного катодного материала, мы модифицируем поверхность ОУНТ путем обработки в низкочастотной кислородной плазме, и последующим осаждением частиц рутения методом атомно-слоевого осаждения.

Кислородно-плазменная обработка способствует появлению дефектов, окислению частиц, катализирующих рост ОУНТ и появлению карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных и карбонильных функциональных групп на поверхности ОУНТ [6]. После обработки углеродных нанотрубок, соотношение I_G/I_D (как мера качества ОУНТ) изменяется от 99.0 до значений 3.4 – 4.5, что подтверждает нарушение структуры ОУНТ, появление дефектов и выражается в изменении гидрофильности ОУНТ. Для необработанных пленок ОУНТ угол контакта с водой составляет около 150°, что говорит об их гидрофобных свойствах, в то время как обработка кислородной плазмой (25 – 55 с при мощности 100 Вт, 0.3 мбар) меняет угол контакта до диапазона от 30 до 40°.

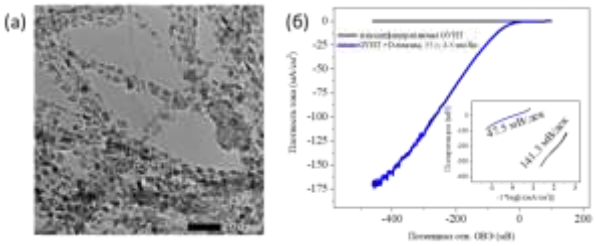


Рис.1. Характеристики ОУНТ, обработанных в кислородной плазме при мощности 100 Вт, 0.3 мбар в течение 55 с: (а) светлопольное изображение просвечивающей микроскопии; (б) кривые линейной вольтамперометрии, полученные в 0.5 М H_2SO_4, скорость сканирования 50 мВ/с, в сравнении с необработанными (черная линия) ОУНТ (вставка – соответствующие данные в Тафелевских координатах).

Наилучшие характеристики получены для ОУНТ, обработанных плазмой (55 с, 100 Вт, 0.3 мбар), поверхность которых модифицирована рутением, с размером частиц около 4 – 5 нм методом АСО. Потенциал начала выделения водорода, измеренный при плотности тока 1 мА/см^2, равен -5 мВ, а Тафелевский наклон составляет около 47.5 мВ/дек для трубок, что может свидетельствовать о механизме Фольмера-Гейровского, когда адсорбция протонов с переносом заряда является лимитирующей стадией реакции (наклон увеличивается при более высоких перенапряжениях) [3], и сравнимо с показателями эффективности для Pt. В случае необработанных нанотрубок, Тафелевский наклон составляет 141,3 мВ/дек, а ток 1 мА/см^2 достигается на существенно больших перенапряжениях.

Данные показывают, что оптимальная активность связана с улучшенными гидрофильными свойствами материала, и с повышенным содержанием частиц катализатора, что реализуется только при определенном времени обработки ОУНТ в плазме и может быть коррелирована с накоплением соответствующих функциональных групп на поверхности ОУНТ.

Список используемых источников

1. Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications / J. Wang, F. Xu, H. Jin, Y. Chen, Y. Wang // Adv. Mater., 2017, Vol. 29, no. 1605838.

2. Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic water / Y.H. Li, P.F. Liu, L.F. Pan, H.F. Wang, Z.Z. Yang, L.R. Zheng, P. Hu, H.J. Zhao, L. Gu, H.G. Yang // Nat. Commun, 2015, Vol. 6, no. 8064.

3. Tailoring electrochemical efficiency of hydrogen evolution by fine tuning of TiO_x/RuO_x composite cathode architecture / F. S. Fedorov, M. Yu. Vasilkov, N. M. Ushakov // Int. J. Hydrogen Energy, 2019, Vol. 44, pp. 10593-10603.

4. Catalyst support effect on the activity and durability of magnetic nanoparticles: toward design of advanced electrocatalyst for full water splitting / F. Davodi, E. Mühlhausen, M. Tavakkoli, J. Sainio, H. Jiang, B. Gökce, G. Marzun, T. Kallio // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, Vol. 10, pp. 31300–31311.

5. Single-walled carbon nanotubes coated with ZnO by atomic layer deposition / P. P. Pal E. Gilshteyn, H. Jiang, M. Timmermans, A. Kaskela, O. V. Tolochko, M. Karppinen, M. Nisula, E. L. Kauppinen, A. G. Nasibulin // Nanotechnology, 2016, Vol. 27, no. 485709.

6. Holey single-walled carbon nanotubes for ultrafast broadband bolometers / D. S. Kopylova, F. S. Fedorov, A. A. Alekseeva, E. P. Gilshteyn, A. P. Tsapenko, A. V. Bubis, A. K. Grebenko, Z. I. Popov, P. B. Sorokin, Y. G. Gladush, A. S. Anisimov, A. G. Nasibulin // Nanoscale, 2018, Vol. 10, pp. 18665–18671.

HIGHLY EFFICIENT HER CATALYSTS BASED ON RUTHENIUM-FUNCTIONALIZED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

In this paper, we study a new cathode material based on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) treated with plasma and finely functionalized by ruthenium for generation of hydrogen by electrolysis of aqueous solutions. Treatment of SWCNT films in oxygen plasma promotes their hydrophilization and stimulates the nucleation of ruthenium. The SWCNTs functionalized by ruthenium particles of 4-5 nm show extremely high catalytic activity: low overpotential of hydrogen evolution, 5 mV (relative to the reversible hydrogen electrode) at -1 mA/cm^2 in 0.5 H_2SO_4, and Tafel slope of 47.5 mV/dec.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; low-frequency plasma; atomic layer deposition; ruthenium; hydrogen evolution reaction; electrocatalysis.

СЕКЦИЯ 2.
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Алиев Роман Эльманович*
магистрант,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Попова Алёна Алексеевна
аспирант,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Таров Дмитрий Владимирович
к.т.н.,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Скрипкин Юрий Витальевич
магистрант,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
roma200929@gmail.com

Roman Aliev*
master student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alena Popova
PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Dmitriy Tarov
PhD in Engineering,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Yuri Skripkin
master student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
roma200929@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Функционализированные углеродные нанотрубки (УНТ) являются наиболее перспективными наноматериалами, введение которых в состав традиционных материалов повышает их физико-механические и физико-химические характеристики. Поэтому разработка методов функционализации наноматериалов, направленных на получение стабильных функционализированных УНТ, является актуальной задачей. Предложена технология функционализации углеродных нанотрубок и проведена диагностика полученных наноматериалов.

Ключевые слова: функционализация наноматериалов; технология производства; диагностика свойств углеродных нанотрубок.

Современному промышленному производству необходимы конечные нанопродукты, имеющие минимальные затраты при их применении в различных изделиях. Этим требованиям отвечают функционализированные УНТ с отработанной технологией производства и стабильными характеристиками, подтвержденными диагностикой [1, 2, 3].

Авторами данной статьи была использована перспективная технология малотоннажной химии – функционализация УНТ, включающая формирование на поверхности нанотрубок титаножирнокислотного модифицирующего слоя из водного раствора реагентов, содержащих водорастворимые соединения триэтанолтитаната и водорастворимые производные жирной кислоты, и тем самым обеспечивающие получение из водной системы модифицированного углеродного наноматериала, который хорошо распределяется в неполярных средах.

Суммарный процесс функционализации предположительно можно записать следующим уравнением реакции (для определенности, на примере стеариновой кислоты в качестве жирной кислоты) [4, 5].

$$Ti\{N(CH_2CH_2O-)_2(CH_2CH_2OH)\}_2 \text{ (водный раствор)} + 2(HOCH_2CH_2)_3NH^+(C_{17}H_{35}COO^-) + 4CO_2 \rightarrow Ti(O-)_2(C_{17}H_{35}COO-)_2 + 4(HOCH_2CH_2)_3NH^+(HCO_3^-),$$

где черточки при атоме кислорода в формуле $Ti(O-)_2(C_{17}H_{35}COO-)_2$ обозначают связи, которыми атом титана присоединен к поверхности углеродной нанотрубки.

Сущность процесса функционализации заключается в насыщении раствора стеарата триэтаноламина и триэтаноламин-титаната углекислым газом (понижение pH), при котором происходит осаждение стеарата титана на поверхности гидрофильных УНТ. Это происходит за счет протонирования аминогруппы, связанной в хелатный комплекс с атомом титана. При этом происходит снижение устойчивости комплекса и ион титана связывается со стеаратным анионом и карбоксильными группами на поверхности УНТ. Триэтаноламин переходит при этом в карбонат и гидрокарбонат триэтаноламина. Обозначаются связи, которыми атом титана присоединен к поверхно-

сти углеродной нанотрубки [6]. Осуществление процесса проходит за несколько стадий:

1. Приготовление раствора водорастворимого бис-триэтаноламин-титаната. В емкости с мешалкой производится смешивание дистиллированной воды с триэтаноламином-титанатом при непрерывном перемешивании до полного взаимного растворения.

2. Приготовление раствора триэтаноламиновой соли жирной кислоты происходит в емкости с мешалкой и обогревом, где осуществляется смешивание дистиллированной воды с триэтаноламином и стеариновой кислотой при непрерывном перемешивании до полного взаимного растворения.

3. Ультразвуковое диспергирование углеродных нанотрубок в водном растворе, содержащем триэтаноламиновую соль жирной кислоты и бис-триэтаноламин-титанат.

4. Обработка реакционной смеси углекислым газом. В реакторе с мешалкой производится насыщение реакционной смеси углекислым газом при непрерывном перемешивании. Насыщенный раствор выдерживается в течение двух суток – времени протекания химических реакций.

5. Фильтрация и промывка полученного материала. Реакционная смесь в виде геля, распределенного в жидкости, промывается дистиллированной водой, насыщенной углекислым газом.

6. Высушивание готового продукта. Проводится после фильтрации и промывки полученного материала в сушильном шкафу.

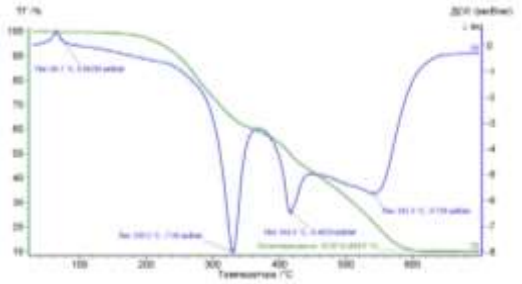


Рис.1. Результаты термогравиметрического анализа углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана.

Для проверки, насколько полно титан перешел из соединений в растворе в модифицирующий слой на поверхности нанотрубок, был проведен термогравиметрический анализ на термографе «Netzsch» (Рис. 1).

При этом зольный остаток составил 10.02 % от массы исходных навесок. С учетом того, что в исходных УНТ содержание золы составляло примерно 1 %, содержание диоксида титана в модифицированных УНТ составляет 9.02 %, что близко к теоретически рассчитанному (7.98 %). Эти данные доказывают, что титан практически полностью перешел из соединений в растворе в модифицирующий слой на поверхности нанотрубок.

Список используемых источников

1. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для наноиндустрии и технология его изготовления / А. Г. Ткачев, И. Н. Шубин, А. А. Попов - Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 132 с.

2. Характеризация свойств наномодифицированных материалов функционализированными углеродными нанотрубками / А. А. Попова, И. Н. Шубин, Д. В. Таров // Эл. журнал Современные научные исследования и разработки. – 2018. – Т. 1. – № 11 (28). – С. 545-548.

3. Аппаратурное оформление функционализации нанотрубок стеаратом титана / Д. В. Таров, Т. В. Гурова, И. Н. Шубин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2015. – Т. 2. – № 2. – С. 360-366.

4. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Монография / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев // М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.

5. Модифицирование углеродных наноматериалов направленной химической функционализацией / И.Н. Шубин // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А. В. – 2016. – С. 257-260.

6. Разработка технологии и оборудования получения функционализированных углеродных нанотрубок для модификации неполярных матриц: диссертация кандидата технических наук: 05.16.08 / Таров Дмитрий Владимирович // Место защиты: Тамб. гос. техн. ун-т., Тамбов, 2019. 141 с.

TECHNOLOGY OF FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Functionalized carbon nanotubes (CNTs) are the most promising nanomaterials, the introduction of which into the composition of traditional materials increases their physicomechanical and physicochemical characteristics. Therefore, the development of functionalization methods for nanomaterials aimed at obtaining stable functionalized CNTs is an urgent task. The technology of functionalization of carbon nanotubes is proposed and the diagnostics of the obtained nanomaterials is carried out.

Keywords: functionalization of nanomaterials, production technology, diagnostics of carbon nanotube properties.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА $CoMo/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бесперстова Галина Сергеевна*
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Буракова Елена Анатольевна
к.т.н.,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Неверова Мария Александровна
магистр,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
bes.galina@mail.ru

Galina Besperstova*
graduate student,
TSTU,
Russia, Tambov
Elena Burakova
PhD in Technology,
TSTU,
Russia, Tambov
Maria Neverova
Master,
TSTU,
Russia, Tambov
Alexey Tkachev
DScTech, Full Professor,
TSTU,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
bes.galina@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследовалось влияние фазового состава $CoMo/Al_2O_3$ катализатора на синтезируемые углеродные нанотрубки (УНТ). Образцы катализатора были получены методом термического разложения, прокаливание проводилось при температуре ~ 650 ÷ 750 °C в течение 15 ÷ 120 мин. Анализ результатов показал, что диаметр УНТ и удельный выход углеродного материала зависят от фазового состава активного компонента $CoMo/Al_2O_3$ катализатора, а именно, от соотношения Co_3O_4/CoO.

Ключевые слова: катализатор; фазовый состав; углеродные нанотрубки.

Катализатор является важнейшей составляющей процесса синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения. Изменение элементного состава катализатора, способа и условий его получения позволяет управлять характеристиками синтезируемого наноматериала.

Особый интерес представляет фазовый состав катализатора. В работе [1] Yang W. и др. показали, что при изменении условий термической обработки в процессе получения катализатора формируются различные фазы никеля, такие как NiO и Ni_2O_3, а также Ni. В другой работе [2] авторы подчеркивают, что наличие определенных фаз является нежелательным, например, образование Fe_3C. По мнению Э.Г. Ракова [3], наличие Co-Cr шпинели является положительным фактором, а аморфной структуры с примесью оксидов Co и Cr – отрицательным. Несмотря на проведенные исследования, данное направление в области катализаторов синтеза углеродных наноматериалов остается малоизученным.

В данной работе исследовался $CoMo/Al_2O_3$ катализатор, а именно, соотношение фаз кобальта: CoO и Co_3O_4. С этой целью были подготовлены методом термического разложения раствора исходных компонентов образцы $CoMo/Al_2O_3$ катализатора. Полученную вспененную структуру прокаливали при температуре 650 ÷ 750 °C в течение 15 ÷ 120 мин. Для анализа образцов катализатора была разработана и использована методика, основанная на различной способности растворения оксидов, входящих в состав катализатора, в 10 % HCl. Удельный выход УНТ ($г_C/г_{cat}$) определяли по отношению массы синтезированного углеродного материала ($г_C$) к массе катализатора ($г_{cat}$). Для его определения использовали лабораторный кварцевый реактор периодического действия. Синтез УНТ проводили в реакторе при 650 °C в течение 30 мин, в качестве газов использовали этилен/аргон. Для оценки морфологии, в частности диаметра синтезированных УНТ, применяли метод сканирующей электронной микроскопии (Neon 40, Carl Zeis).

Анализ полученных результатов показал, что с ростом температуры и продолжительности прокаливания происходит увеличение содержания Co_3O_4. При увеличении времени прокаливания содержание Co_3O_4 увеличилось в 2 – 4 раза. Содержание Co_3O_4 в образце катализатора, прокаленного при 750 °C, увеличилось в 5 раз по сравнению с образцом, прокаленным при 650 °C. В результате экспериментов выявлена линейная зависимость между фазовым составом катализатора и удельным выходом углеродного материала. При этом, с увеличением температуры прокаливания, а, следовательно, и содержания Co_3O_4, наблюдается уменьшение внешнего диаметра синтезируемых УНТ.

Проведенные исследования показали, что от фазового состава катализатора зависит удельный выход и диаметр синтезированных УНТ. В свою очередь, фазовым составом можно управлять через режимные параметры процесса получения катализатора, что делает актуальным дальнейшее продолжение исследования данного вопроса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-680005.

Список используемых источников

1. Catalytic Chemical Vapor Deposition of Methane to Carbon Nanotubes: Copper Promoted Effect of Ni/MgO Catalysts / W. Yang, Y. Feng, W. Chu // Journal of Nanotechnology, 2014, pp. 1-5.

2. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth / C. T. Wirth, B. C. Bayer, A. D. Gamalski, S. Esconjauregui, R. S. Weatherup, C. Ducati, C. Baehtz, J. Robertson, S. Hofmann // Chemistry of Materials, 2012, Vol. 24, no. 24, pp. 4633-4640.

3. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 1. – С. 3-26.

INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF $CoMo/Al_2O_3$ CATALYST ON THE CHARACTERISTICS OF SYNTHESIZED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The effect of the phase composition of the $CoMo/Al_2O_3$ catalyst on the synthesized carbon nanotubes (CNTs) was studied. The catalyst samples were obtained by thermal decomposition, calcination was carried out at a temperature ~ 650÷750 °C, and with a duration 15÷120 minutes. An analysis of the results showed that depending on the ratio of Co_3O_4/CoO and $CoMo/Al_2O_3$ catalyst, and $CoMo/Al_2O_3$ catalyst.

Keywords: catalyst; phase composition; carbon nanotubes.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Буракова Елена Анатольевна*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Бесперстова Галина Сергеевна
аспирант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
elenburakova@yandex.ru

Elena Burakova*
PhD in Technical Sciences,
Assistant professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Galina Besperstova
postgraduate,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
elenburakova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

С целью получения новых знаний о механизмах формирования катализаторов синтеза углеродных наноструктурных материалов (УНМ) были изучены особенности получения металлоксидных кобальтсодержащих катализаторов методом термического разложения. Исследовано влияние температуры и продолжительности термообработки на эффективность Co-Mo/Al_2O_3 катализатора в процессе синтеза УНМ, показана возможность получения эффективного катализатора методом термического разложения без реализации стадии прокаливания.

Ключевые слова: катализатор; синтез; углеродные нанотрубки.

Катализаторам синтеза УНМ и способам их получения посвящено значительное количество публикаций, так как именно на их активных центрах происходит формирование наноструктур [1 – 3]. Однако, попытки добиться направленного синтеза УНМ с помощью катализатора в публикациях реализуются в основном через подбор его компонентного состава [4]. Мало внимания уделяется особенностям реализации процесса получения металлоксидных катализаторов, а именно стадиям термообработки и активации. В данной работе изучено влияние режимных параметров термообработки предкатализатора на эффективность формируемой металлоксидной Co-Mo/Al_2O_3 системы.

Схема процесса получения Co-Mo/Al_2O_3 катализатора синтеза УНМ методом термического разложения представлена на рис. 1. Стадиями, на которых можно влиять на эффективность будущего катализатора, являются: стадия растворения исходных компонентов (возможно применение нетрадиционных методов активации – действие ультразвука, электромагнитных полей и др.) и стадия термообработки (разложение, разложение/прокаливание).

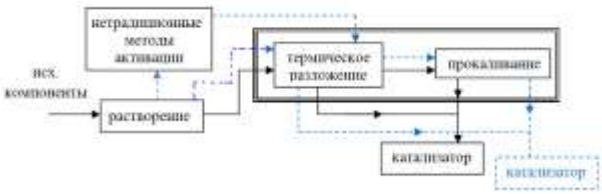


Рис.1. Схема получения катализатора синтеза УНМ.

Обычно при реализации исследуемого метода получения катализатора стадию термообработки проводят в два этапа: 1 – термическое разложение; 2 – прокаливание. Co-Mo/Al_2O_3 катализатор, полученный согласно схеме (рис. 1) имеет удельную поверхность 15 ÷ 16.8 $м^2$/г. Использование его в процессе синтеза УНМ позволяет формировать многослойные углеродные нанотрубки диаметром 5 ÷ 15 нм со степенью дефектности ~ 0.968. Проведенные эксперименты показали, что формирование эффективного катализатора (удельная поверхность ~ 20 ÷ 100 $м^2$/г) возможно и без реализации второго этапа термообработки – прокаливания. В этом случае эффективность катализатора в процессе синтеза УНМ будет определяться температурой и продолжительностью термического разложения предкатализатора. Таким образом, катализатор, полученный в результате термического разложения в течение 15 минут при 350 ^{0}C (первый этап термообработки), приводит к синтезу нанотрубок диаметром 20 ÷ 80 нм, а в течение 30 минут – диаметром 5 ÷ 20 нм со степенью дефектности 1.05 и 0.784 соответственно.

Образцы Co-Mo/Al_2O_3 катализатора, полученного в результате термического разложения при 500 ^{o}C и 700 ^{o}C, имеют удельную поверхность ~ 70.0 ÷ 108 $м^2$/г и являются более эффективными в процессе синтеза. Их использование в процессе синтеза УНМ способствует формированию нанотрубок диаметром 5 ÷ 20 нм со степенью дефектности ~ 0.8 ÷ 1.0.

Таким образом, данная работа экспериментально подтверждает возможность регулирования характеристик синтезируемых нанопродуктов (диаметр, степень дефектности) через катализатор (на стадии его получения). Полученные результаты могут быть использованы с целью расширения ассортимента нанопродукции и осуществления направленного синтеза УНМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-43-680005.

Список используемых источников

1. Controlled Syntheses of Multi-walled Carbon Nanotubes from Bimetallic Fe–Co Catalyst Supported on Kaolin by Chemical Vapour Deposition Method / A. Oyewemi, A. S. Abdulkareem, J. O. Tijani, M. T. Bankole, O. K. Abubakre, A. S. Afolabi, W. D. Roos // Arabian Journal for Science and Engineering, 2019, pp. 1-22. https://doi.org/10.1007/s13369-018-03696-4

2. Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production / L. M. Hoyos-Palacio, A. G. Garcia, J. F. Perez-Robles, J. Gonzalez, H. V. Martinez-Tejada // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2014. 59.012005. DOI: 10.1088/1757-899x/59/1/012005.

3. The Effects of Co-Mo/$CaCo_3$ Catalyst's Calcination Temperature and Co/Mo Weight Ratio on Carbon Nanotube Production / Caner Hocaoğlu, Naime A. Sezgi. // J. Chemical Engineering Communications, 2015, Vol. 202 (8), pp. 1041-1050. doi.org/10.1080/00986445.2014.900051.

4. Production of CNT yarns for use as filaments in incandescent bulb: effect of carbon source and state of catalyst on production of CNT / V. Bodiba, E. Igbokwe, N. Mahangani, O. Aberefa, M. O. Daramola, S. Iyuke // IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2018, 413(1):012027. DOI: 10.1088/1757-899X/413/1/012027.

FEATURES OF PRODUCING A SYNTHESIS CATALYST FOR CARBON NANO-STRUCTURAL MATERIALS

ABSTRACT

In order to gain new knowledge about the mechanisms of formation of catalysts for the synthesis of carbon nanostructured materials (CNM), the features of the preparation of cobalt-containing metal oxide catalysts by thermal decomposition were studied. The influence of temperature and duration of heat treatment on the efficiency of the Co-Mo/Al_2O_3 catalyst in the synthesis of CNMs is studied, and the possibility of obtaining an effective catalyst by thermal decomposition without the implementation of the calcination stage is shown.

Keywords: catalyst; synthesis; carbon nanotubes.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ АЭРОЗОЛЬНЫМ СПОСОБОМ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Караева Аида Разимовна*
к.т.н., ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Урванов Сергей Александрович
к.х.н., научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Кульницкий Борис Арнольдович
д.х.н., заведующий лабораторией,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., руководитель отдела,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
**Автор-корреспондент (участник):*
karaevaar@tisnum.ru

Aida Karaeva*
PhD in Technical Sc., Leading Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Sergey Urvanov
PhD in Chemistry, Researcher scientist,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Boris Kulnitskiy
DScPhys.Math., Head of the Laboratory,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Vladimir Mordkovich
DScChem, Head of the Department,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
**Corresponding (participant) author:*
karaevaar@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Углеродные нанотрубки получали с использованием различных металлоценовых катализаторов и их смесей, где активными центрами являлись переходные металлы VIII группы – Fe, Ni и Co. Выявлены структурные особенности полученных углеродных нанотрубок и различия в их электрофизических свойствах. Обнаружены как монокристальные «нанопроволоки» из металлического Fe, Ni и Co, так и их сплавы внутри углеродных нанотрубок. Электропроводность, в зависимости от используемого активного каталитического центра, отличается почти на порядок: 3100 См/м для нанотрубок с Fe и 150 См/м для нанотрубок с Ni.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; металлоцен; ферроцен; никелоцен; кобальтоцен; катализатор; структура; электропроводность; электронная микроскопия.

Тип металлоцена влияет на структуру, выход и степень чистоты образующихся углеродных нанотрубок [1 – 4]. Применение таких металлоценовых катализаторов, как ферроцен, никелоцен и кобальтоцен, с одной стороны, дает возможность получить чистый металл [3] внутри нанотрубки, а с другой, получить нанотрубки с высокой степенью кристалличности [4]. Это, в свою очередь, оказывает существенное влияние на электрофизические свойства нанотрубок.

В настоящей работе углеродные нанотрубки получали аэрозольным способом, как описано в работе [5]. В качестве катализаторов использовали ферроцен, никелоцен, кобальтоцен и их смеси в различных отношениях. Реакционную смесь с катализатором в виде аэрозоля с потоком газа-носителя направляли в зону синтеза. Полученные углеродные нанотрубки собирали в холодной зоне реактора на вращающий манипулятор.

Особенности структуры углеродных нанотрубок были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2010 от JEOL. В зависимости от типа используемого катализатора отличаются не только структура, но и степень заполнения каталитической частицей внутри растущей нанотрубки. При использовании кобальтоцена и никелоцена обнаружены металлические «нанопроволоки» диаметром 2 нм и длиною более 1200 нм. Дифракционные исследования металлического наполнителя показали, что это монокристалл Co или Ni. В случае использовании ферроцена длина заполненной части нанотрубки не превышала 0.2 мкм. Капиллярный эффект заполнения растущей углеродной нанотрубки обнаружен также при использовании би- и триметаллоценовых смесей, где длина металлической «нанопроволоки» превышала 1500 нм (рис. 1), и она состояла из сплава каталитических частиц металлов. Возможно, это явление связано с тем, что атомы углерода в процессе синтеза диффундируют сквозь частицу железа лучше, чем сквозь частицы Ni и Co, где диффузия углерода проходит в основном по поверхности.

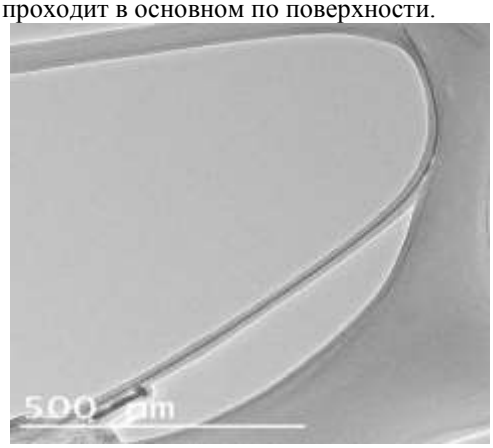


Рис.1. ПЭМ-микрофотография «нанопроволоки» из сплава металлического железа и никеля внутри углеродной нанотрубки, полученного из смеси катализаторов [Fe:Ni = 1:3].

Измерения электропроводности образцов углеродных нанотрубок проводили четырехконтактным методом на приборе Kethley 4200 SCS. Выявлено, что высокими значениями электропроводности по сравнению с другими катализаторами обладают образцы, полученные с использованием смеси ферроцена и никелоцена [Fe:Ni = 1:3] и ферроцена – 5400 См/м и 3100 См/м, соответственно. Сравнительно низкими значениями электропроводности обладают образцы, синтезированные с применением кобальтоцена – 1200 См/м и никелоцена – 150 См/м, что хорошо коррелируется со средней длиной углеродных нанотрубок и неоднородностью как самих нанотрубок, так и углеродного массива в целом.

Список используемых источников

1. Transformation of carbon black into carbon-nanobeads and nanotubes: effect of catalysts / A. Vijayshankar, M. D. Nørgaard, K. Pawel, M. Velaug // New Carbon Materials, 2015, Vol. 30, no. 1, pp. 19-29.

2. Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals / B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudinac, H. Katsui, T. Goto, H. Kato // Ceramics International, 2017, Vol. 43, no. 13, pp. 14529-14532.

3. 3d transition metals and oxides within carbon nanotubes by co-pyrolysis of metallocene & camphor: High filling efficiency and self-organized structures / A. Kapoor, N. Singh, A. B. Dey, A. K. Nigam, A. Bajpai // Carbon, 2018, Vol. 132, pp. 733–745.

4. Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity / Jael Madaí A.-T., Francisco Gabriel G.-M., José de Jesús C.-N. // Materials Research Express, 2018, Vol. 5 (8), pp. 1-20.

5. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // V. Z. Mordkovich, N. V. Kazennov, V. S. Ermolaev, E. A. Zhukova, A. R. Karaeva / Diamond and Related Materials, 2018, Vol. 83, pp. 15–20.

STRUCTURAL FEATURES AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES OBTAINED BY THE AEROSOL METHOD ON METALCENE CATALYSTS WITH VARIOUS ACTIVE CENTERS.

ABSTRACT

Carbon nanotubes were obtained using various metallocene catalysts and their mixtures, where the active centers were group VIII transition metals — Fe, Ni, and Co. The structural features of the obtained carbon nanotubes and differences in the electrophysical properties are revealed. Single-crystal “nanowires” of metallic nickel or cobalt inside carbon nanotubes have been discovered. Single-crystal metal "nanowires" consisting of both Fe, Ni, Co, and their alloys were detected inside the carbon nanotubes. The electrical conductivity of the samples differs depending on the active catalytic center: 3100 S/m - nanotubes with Fe and 150 S/m - nanotubes with Ni.

Keywords: carbon nanotubes, metallocene, ferrocene, nickelocene, cobaltocene, catalyst, structure, electrical conductivity, electron microscopy.

УПРОЧНЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОДНОСТЕННЫМИ И МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Леонов Андрей Андреевич*
инженер,
Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск
младший научный сотрудник,
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск
Ли Цзин
студент,
Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск
Лю Хаоце
студент,
Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск
**Автор-корреспондент (участник):*
laa91@tpu.ru

Andrey Leonov*
engineer,
Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia
junior researcher,
Institute of High Current Electronics SB RAS,
Tomsk, Russia
Jing Li
student,
Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia
Haoze Liu
student,
Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
laa91@tpu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследуются физико-механические свойства композитов на основе диоксида циркония в зависимости от относительного содержания одностенных и многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что при максимальных добавках УНТ в выбранных диапазонах концентраций наблюдается существенное увеличение трещиностойкости композитов.

Ключевые слова: композит; углеродные нанотрубки; трещиностойкость.

Наноструктурная керамика обладает высокой жесткостью, отличной термостойкостью и низкой плотностью, однако, присущая керамике хрупкость затрудняет использование ее в качестве конструкционного материала. Один из путей повышения вязкости разрушения/трещиностойкости керамики – это создание керамоматричных композитов, армированных волокнистыми наполнителями. Углеродные нанотрубки (УНТ), будучи прочными и легкими, являются перспективным упрочняющим материалом для композиционных структур. Например, модуль Юнга одностенной УНТ может достигать 1470 ГПа, а многостенной УНТ – 950 ГПа [1]. Введение таких прочных волокнистых структур в керамическую матрицу приводит к созданию композитов с повышенной трещиностойкостью. Композит на основе ZrO_2 с 0.1 масс. % ОУНТ проявляет повышение трещиностойкости на 18 % по сравнению с керамикой ZrO_2 без добавок [2]. Композит Al_2O_3, содержащий 3 об. % ОУНТ, имел повышенные значения трещиностойкости (на 12 %) по сравнению с неармированной керамикой Al_2O_3 [3]. Однако композиты, упрочненные МУНТ, также обладают достаточно высокой трещиностойкостью. Увеличение трещиностойкости на 102 % наблюдалось для композита ZrO_2 с добавкой 12 об. % МУНТ [4]. Композит Al_2O_3 с 3 об. % МУНТ имел значение трещиностойкости равное 5.38 МПа*м$^{1/2}$ [5, 6], что практически в два раза выше значения трещиностойкости (2,70 МПа*м$^{1/2}$) керамики Al_2O_3 [7]. Целью настоящей работы являлось исследование влияния ОУНТ и МУНТ на физико-механические свойства композитов на основе ZrO_2.

Для создания композитов в качестве матричной основы использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (Tosoh, Япония). В качестве армирующих наполнителей использовали ОУНТ марки «Tuball» (OCSiAl, г. Новосибирск, Россия) и МУНТ марки «Таунит» (НаноТехЦентр, г. Тамбов, Россия). Смешивание исходных компонентов производили в среде этилового спирта по методике, описанной в работе [8]. Относительное содержание нанотрубок в композиционных порошках составляло 0.1; 0.5 и 1 масс. % для ОУНТ и 1.5 и 10 масс. % для МУНТ. Керамику ZrO_2 и композиты ZrO_2 с УНТ получали электроимпульсным плазменным спеканием. Микротвердость (H_V) определяли на приборе ПМТ-3М при нагрузке 4.9 Н. Трещиностойкость (K_{IC}) определяли на твердомере ТП-7Р-1 (нагрузка 49 Н) и оценивали по уравнению Anstis.

На рис. 1,а показано ПЭМ-изображение ОУНТ, из которого видно, что нанотрубки представляют собой пучки различной ширины; отдельные нанотрубки встречаются на изображениях крайне редко. Пучки ОУНТ имеют уплощенную лентообразную форму с размером поперечного сечения от 10 нм до 40 нм, однако присутствуют и более крупные пучки размерами более 200 нм.

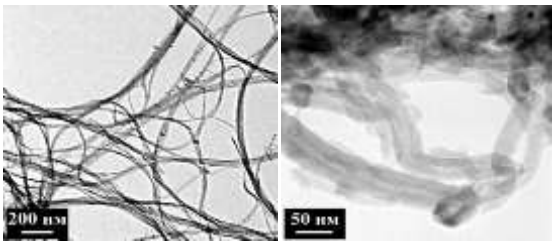


Рис.1. ПЭМ-изображения ОУНТ (а) и МУНТ (б).

На рис. 1,б представлено ПЭМ-изображение МУНТ, показывающее морфологию и особенности структуры МУНТ. Из рис. 1,б видно, что диаметр отдельных МУНТ варьируется от 20 нм до 50 нм, кроме того, как и ОУНТ, так и МУНТ содержат

крупные пучки. На отдельных МУНТ видны полая сердцевина нанотрубки и многочисленные графеновые слои, из которых состоит многостенная нанотрубка.

На рис. 2 представлена зависимость физико-механических свойств композитов на основе ZrO_2 от относительного содержания ОУНТ (рис. 2,а) и МУНТ (рис. 2,б). Можно заметить, что для композитов ZrO_2 с 0.1 и 0.5 масс. % ОУНТ, а также для композита ZrO_2 с 1 масс. % МУНТ может быть получена весьма высокая относительная плотность, которая выше соответствующей для керамики ZrO_2 без добавок. Более высокое содержание ОУНТ (1 масс. %) и МУНТ (10 масс. %) в композитах ZrO_2 приводит к агломерации нанотрубок в крупные запутанные пучки, что приводит к формированию дополнительных пор в объеме композиционного материала и, соответственно, к низкой относительной плотности композитов. При увеличении относительного содержания армирующих добавок до максимальных значений в выбранных диапазонах концентраций ОУНТ до 1 масс. % и МУНТ до 10 масс. %, наблюдается линейное снижение микротвердости (рис. 2,а и 2,б). Средняя микротвердость композита с 1 масс. % ОУНТ (11.61 ГПа) и с 10 масс. % МУНТ (11.64 ГПа) ниже на 18 % и 17 % соответственно, по сравнению с керамикой ZrO_2 (14.10 ГПа). Снижение микротвердости при максимальных добавках УНТ в первую очередь связано со снижением относительной плотности композитов, а также с тем, что углеродные нанотрубки являются «мягкой» фазой.

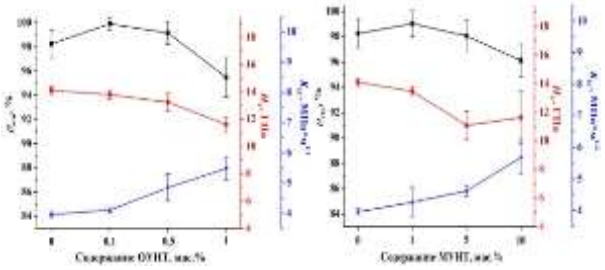


Рис.2. Зависимость физико-механических свойств композитов от относительного содержания ОУНТ (а) и МУНТ (б). —■— относительная плотность ($\rho_{отн}$); —●— микротвердость (H_V); —★— трещиностойкость (K_{IC}).

Однако высокие концентрации ОУНТ и МУНТ в композитах приводят к существенному повышению трещиностойкости (рис. 2,а и 2,б). Трещиностойкость композитов на основе ZrO_2 с 1 масс. % ОУНТ и ZrO_2 с 10 масс. % МУНТ выше на 38 % и 44 % соответственно, по сравнению с трещиностойкостью керамики ZrO_2. Повышенная трещиностойкость композитов ZrO_2 связана с механизмом трансформационного упрочнения ($t \rightarrow m$) диоксида циркония и механизмами упрочнения, присущими волокнистым композитам.

Список используемых источников

1. A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites / M. H. Bocanegra-Bernal, J. Echeberria, J. Ollo, A. Garcia-Reyes, C. Domínguez-Rios, A. Reyes-Rojas, A. Aguilar-Elguezabal // Carbon, 2011, Vol. 49, pp. 1599-1607.
2. Microstructure and properties of single wall carbon nanotubes/zirconia composite / A. A. Leonov // Химическая технология функциональных наноматериалов: сб. матер. меж. конф. со шк. и маст.-класс. для мол. уч. – Россия, Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2017. – С. 35-37.
3. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes / A. A. Leonov, E. V. Abdulmenova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Vol. 511, pp. 012001.
4. Multi-functionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol% yttria stabilized zirconia structural biocomposites / R. Hassan, A. Nisar, S. Ariharan, F. Alam, A. Kumar, K. Balani // Materials Science and Engineering: A, 2017, Vol. 704, pp. 329-343.
5. Керамический композит корунд/многостенные углеродные нанотрубки, полученный по технологии электроимпульсного плазменного спекания / А. А. Леонов // Физика твердого тела: сб. матер. XVI Рос. науч. студ. конф., Томск, 17-20 апреля 2018. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2018. – С. 68-70.
6. Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina, reinforced by carbon nanotubes / A. A. Leonov, A. O. Khasanov, V. A. Danchenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, Vol. 286, pp. 012034.
7. Ceramic composite material obtained by spark plasma sintering technology with carbon nanotubes / N. A. Fedosova, P. P. Faikov, N. A. Popova, É. M. Kol'tsova, E. V. Zharikov // Glass and Ceramics, 2015, Vol. 72, no. 1-2, pp. 13-16.
8. Effect of alumina nanofibers content on the microstructure and properties of ATZ composites fabricated by spark plasma sintering / A. Leonov // Materials Today: Proceedings, 2019, Vol. 11, pp. 66-71.

HARDENING OF ZIRCONIA BY SINGLE-WALLED AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The mechanical properties of zirconia-based composites are studied, depending on the contents of single-walled and multi-walled carbon nanotubes. It was shown that with maximum CNT additives in the selected concentration ranges, a significant increase in the fracture toughness of composites is observed.

Keywords: composite; carbon nanotubes; fracture toughness.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕЙ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПУТЕМ ВЫРАЩИВАНИЯ И КРУЧЕНИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО В РЕАКТОРЕ

Мордкович Владимир Зальманович*
д.х.н., руководитель отдела,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Казеннов Никита Владимирович
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Караева Аида Разимовна
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
**Автор-корреспондент (участник):*
mordkovich@tisnum.ru

Vladimir Mordkovich*
Doctor of Chemistry,
Head of Department FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Nikita Kazennov
Ph.D., Senior Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Aida Karaeva
Ph.D., Leading Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
**Corresponding (participant) author:*
mordkovich@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование возможностей ранее разработанного метода непрерывного синтеза сверхдлинных углеродных нанотрубок. Показано, что углеродные нанотрубки можно получать не только в виде намотанного на барабан углеродного коттона, но также и непосредственно в виде нити за счет применения дополнительных скручивающих устройств и жидкофазного коллапсирования.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; катализ; нить.

Различные типы однослойных и многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), а также их смесей уже производятся промышленным способом и представлены на мировом рынке. Среди крупных производителей нанотрубок можно найти как зарубежные компании Азии, США и Европы, так и российские. Как у мировых, так и у российских производителей углеродных нанотрубок существует ряд производственных проблем: периодичность процесса, энергоемкость, отличие характеристик нанотрубок разных производителей и др.

Непрерывность получения углеродных нанотрубок остается одной из основных трудностей, особенно для длинных нанотрубок. Среди известных способов получения УНТ, только аэрозольный метод достаточно прост и применим для работы в непрерывном режиме. Кроме того, он позволяет получать относительно чистые и качественные УНТ.

Технология получения углеродных нанотрубок аэрозольным способом из трехкомпонентной парогазовой смеси этанол-ферроцен-тиофен, нагреваемый до 1100 – 1200°С в потоке водорода, была ранее разработана на лабораторной установке [1]. Образующийся «гибкий дым» из сплетенных длинных УНТ собирали вращением стержня, установленного в крышку реактора, непосредственно в процессе синтеза. Данная технология была масштабирована и успешно апробирована на пилотной установке ООО «ИНФРА Технологии» [2].

Пилотная установка, разработанная для получения УНТ в непрерывном режиме роста и вытягивания, состояла из реакторного блока с приемником продукта, электронной системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси, блока отходящих газов и блока регенерации водорода. На установке была реализована возможность контроля технологическими параметрами процесса – температура, расход, давление и др. Нагрев реактора осуществлялся с помощью внешней электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями.

Приемник продукта, оснащенный автоматизированным устройством с компьютерной системой управления для намотки углеродного продукта на вращающийся барабан, имел специальные скребки для извлечения углеродного депозита в случае скапливания его на выходе из реактора. Конструкция реактора позволяла использовать также дополнительные направляющие потока газов и продуктов синтеза, за счет чего осуществлялся непрерывный режим намотки углеродных нанотрубок из растущего полого «углеродного стебля» в большие катушки. Линейная скорость непрерывного вытягивания «углеродного стебля» 0.5 км/час. Производительность установки до 3.0 г/час.

В ходе проведения экспериментальных испытаний выявлено, что разбавление сырья диметилкетоном (Этанол:Диметилкетон = 1:1) приводит к образованию более плотного и эластичного «углеродного стебля», который стабильно вытягивается и наматывается на катушку. Такой углеродный стебель, как выяснилось, можно превращать в нить рядом довольно простых методов. Прежде всего, усовершенствование собирающего устройства и придание вращению еще одной дополнительной оси позволяет непосредственно скручивать углеродные нанотрубки до того, как они попадают на катушку, в нить толщиной 30 – 35 мкм. Аналогичный результат может быть достигнут за счет орошения подтягиваемого к катушке углеродного стебля капельным потоком водо-спиртовой смеси, что приводит в водородной атмосфере к коллапсированию стебля в нить толщиной также в 30 – 35 мкм (рис. 1).

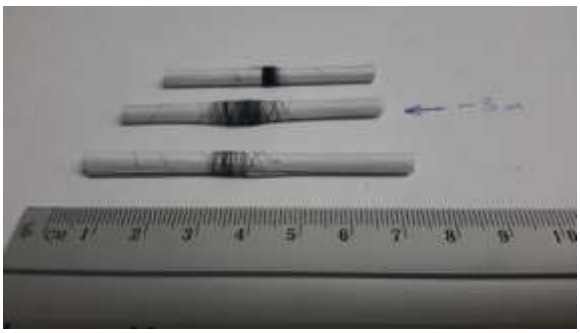


Рис. 1. Нить, полученная непосредственно в реакторе непрерывного синтеза углеродных нанотрубок.

Исследование образцов углеродных нанотрубок методом электронной микроскопии показало, что в структуре основного продукта доминируют двух-, трех- и многостенные нанотрубки с характерным диаметром 2 – 40 нм.

Успешное масштабирование технологии получения УНТ открывает путь для интенсификации развития макроскопических волокон на основе нанотрубок и композиционных материалов.

Список используемых источников

1. Патент РФ № 2497752 C2, опубликован 10.11.2013г.
2. http://en.infrafibre.com

CARBON NANOTUBE THREADS BY IN SITU GROWTH AND SPINNING IN A REACTOR

ABSTRACT

This paper presents investigation of extension of the earlier developed method of continuous ultra-long carbon nanotube synthesis. It was found that the use of additional rotating device and liquid-phase collapsation allows to produce the nanotubes not only in the form of carbon cotton spools but also as ready threads.

Keywords: carbon nanotubes; catalysis; thread.

ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЯМ

Насибулин Альберт Галиевич*
д.т.н., профессор,
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
a.nasibulin@skoltech.ru

Albert Nasibulin*
Dr. Sci., Full Professor,
Skoltech,
Moscow, Russia
**Corresponding (participant) author:*
a.nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой уникальное семейство материалов, обладающих замечательными химическими и физическими свойствами. Получение ОУНТ относят к одному из важнейших достижений в области материаловедения за последние 50 лет.
Данная работа посвящена краткому обзору синтеза ОУНТ аэрозольным методом (метод летучего катализатора) химического осаждения из газовой фазы. Поскольку ОУНТ, синтезированные этим методам, практически не содержат аморфный углерод и другие нежелательные углеродные примеси, то продукт может быть использован непосредственно в том виде, в котором он покидает реактор.
Показана возможность получения однородных пленок из ОУНТ, синтезированных аэрозольными методами, и их потенциальные применения в прозрачной, гибкой и эластичной электронике. Этот материал уже находит свое широкое применение в продуктах на высокотехнологическом рынке микроэлектроники.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; синтез; оптоэлектроника; прозрачные электроды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01787).

SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES: FROM SYNTHESIS TO APPLICATIONS

ABSTRACT

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is a family of materials with remarkable chemical and physical properties. The synthesis of the carbon nanotubes is considered to be one of the most important achievements in Materials Science over the last 50 years.
This work is devoted to a brief review of the SWCNT synthesis by the aerosol (floating catalyst) CVD method.
This method allows to produce high quality pure SWCNTs practically without amorphous carbon and other undesirable impurities. The possibility of obtaining homogeneous thin films of randomly oriented SWCNTs opens avenue for their numerous potential applications in transparent, flexible and stretchable electronics.
This material is already widely used in products on high-tech microelectronics market.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; optoelectronics, transparent conductors.

The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 17-19-01787).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ БЕТОНОВ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР

Слдозьян Рами Джозеф*
аспирант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Михалева Зоя Алексеевна
научный руководитель,
к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
rami_J_ag@yahoo.com

Rami Sldozian*
graduate student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Zoya Mikhaleva
Research Supervisor,
PhD in Technical Sciences, Assistant professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
rami_J_ag@yahoo.com

АННОТАЦИЯ

Результаты экспериментальных исследований показывают, что введение добавок на основе наноструктур, таких, как дисперсии с углеродными нанотрубками (УНТ) и наночастицы диоксида кремния повышают физико-механические характеристики легких бетонов даже при низких концентрациях добавки. Нанокремнезем в результате химического и физического взаимодействия ускоряет пуццолановую реакцию между цементом и нанокремнеземом в бетонной смеси, заполняя промежутки. УНТ влияют на процесс гидратации и эффективно увеличивает рост зерна гидрата силиката кальция.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; нанокремнезем; легкий бетон.

На современном этапе развития нанотехнологий исследование эффективности бетонов, модифицированных УНТ, имеет особое научное и практическое значение. Модификация химическими добавками, особенно на основе УНТ, улучшает свойства легкого бетона, который обычно состоит из цемента, песка, пенообразователя и воды [1]. В теле бетона, образуется большое количество пор, имеющих диаметр 1 – 3 мм, поэтому плотность в основном находится в интервале 200 – 2000 кг/м^3 [3]. Нестабильность пенобетона часто приводит к низким механическим характеристикам, таким, как прочность на сжатие и растяжение, что ограничивает применение материала. Различные экспериментальные исследования позволили оценить прочность пенобетона на сжатие и разрушение. Кроме того, все больше исследователей в области материаловедения пытаются улучшить физико-механические характеристики строительных материалов, а именно прочность на сжатие и растяжение, используя в качестве модификаторов различные волокна [4 – 6]. В последние годы многие исследователи показали, что добавление УНТ улучшает прочностные характеристики бетона/пенобетона при введении дисперсии УНТ [7 – 10]. Наноразмерное армирование потенциально обладает качеством наполнителя, способствуя уплотнению материала, замедляет и предотвращает развитие трещин на ранних стадиях упрочнения, а также повышает качество межфазного матричного агрегата в целом. В результате, использование УНТ позволяет получать более прочный и жесткий бетон [11]. Бетон представляет собой материал со связующим в виде цементной пасты, который имеет пористую структуру, включая микро- и мезо-поры. Свойства бетонной смеси и их изменение, в основном, зависят от процесса гидратации цемента. Использование УНТ в цементных композитах по большей части направлено на создание усиливающего эффекта на наноразмерном уровне [12]. Некоторые исследователи предпринимали попытки диспергировать УНТ, используя различные методы: механическую обработку и модификацию поверхности. Методы модификации поверхности с применением различных кислот могут привести к разрушительным явлениям в бетоне/пенобетоне. Методы диспергирования УНТ с использованием поверхностно-активных веществ могут блокировать действие УНТ в структуре пенобетона. Таким образом, использование этих традиционных процессов диспергирования УНТ в бетоне/пенобетоне ограничено. [13 – 15].

Наномодификаторы в легкие бетоны на основе нанокремнезема и УНТ способны контролировать и направлять процесс гидратационного твердения за счёт формирования разнообразных структур, влияющих на плотность упаковки цементной матрицы. Обнаружено, что содержание УНТ «Таунит 24» даже в малых дозах в интервале 0.0004 – 0.0012 % и нано SiO_2 (1, 1.5, 2, 2.5 и 3 % от массы цемента) может влиять на микроструктуру и, соответственно, на физико-механические свойства легкого бетона, такие, как прочность на сжатие (повышение до 68 %) и прочность на изгиб (увеличение до 34 %) (Рис. 1, Рис. 2).

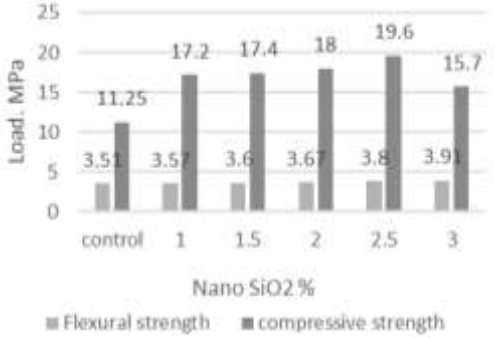


Рис. 1. Влияние нано SiO_2 на прочность на изгиб и прочность на сжатие легкого бетона.

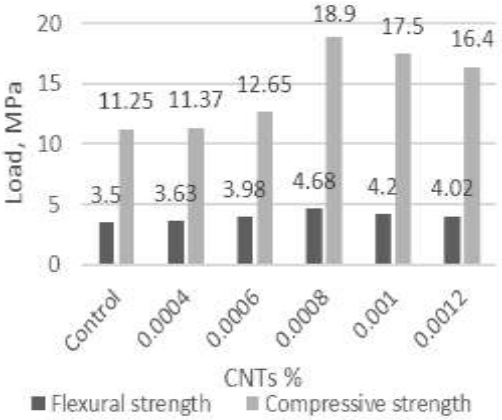


Рис. 2. Влияние УНТ «Таунит-24» на прочность на изгиб и прочность на сжатие легкого бетона.

Список используемых источников

1. Dispersion performance of carbon nanotubes on ultra-light foamed concrete / Jing Zhang, Xiangdong Liu // Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2018, Vol. 6 (10), pp.194.

2. Experimental investigation on the compressive strength of foamed concrete: effect of curing conditions, cement type, foaming agent and dry density / D. Falliano, D. De Domenico, G. Ricciardi, E. Gugliandolo // Construction and Building Materials, 2018, Vol. 165, pp. 735-749.

3. Application of organic-and nanoparticle-modified foams in foamed concrete: reinforcement and stabilization mechanisms / W. She, Y. Du, Ch. Miao, J. Liu, G. Zhao, J. Jiang, Yu. Zhang // Cement and Concrete Research, 2018, Vol. 106, pp. 12-22.

4. Foamed lightweight concrete tech using galvalum Az 150 fiber / Purnawan Gunawan, Setiono // Procedia Engineering, 2014, Vol. 95, pp.433-441.

5. Disperse Reinforcing Role in Producing Non-autoclaved Cellular Foam Concrete / L. M. Vesova // Procedia Engineering, 2016, Vol. 150, pp.1587-1590.

6. The influence of addition of treated kenaf fibre in the production and properties of fibre reinforced foamed composite / M. S. Mahzabin, L. J. Hock, M. S. Hossain, L. S. Kang // Construction and Building Materials, 2018, Vol. 178, pp. 518-528.

7. Mechanical and acoustic properties of fiber-reinforced alkali-activated slag foam concretes containing lightweight structural aggregates / M. Mastali, P. Kinnunen, H. Isomoisio, M. Karhu, M. Illikainen // Construction and Building Materials, 2018, Vol. 187, pp. 371-381.

8. An XFEM multiscale approach for fracture analysis of carbon nanotube reinforced concrete / Mehdi Eftekhari, S. H. Ardakani, S. Mohammadi // Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2014, Vol. 72, pp. 64-75.

9. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites / N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, Lin, X., H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund // Nano letters, 2006, Vol. 6 (6), pp. 1141-1145.

10. Comprehensive performances of carbon nanotube reinforced foam concrete with tetraethyl orthosilicate impregnation / J. Luo, D. Hou, Q. Li, C. Wu, Ch. Zhang // Construction and Building Materials, 2017, Vol. 131, pp. 512-516.

11. Исследование процессов, происходящих в керамических массах при добавлении многослойных углеродных нанотрубок / М. В. Пасынков, А. Р. Валимухаметова, Р. А. Арискина, А. М. Салахов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 7. – С. 67-69.

12. Intensified pozzolanic reaction on kaolinite clay-based mortar / Y. H. Kwon, S.-H. Kang, S.-G.Hong, J. Moon // Applied Sciences, 2017, Vol. 7 (6), pp. 522.

13. Effect of CNT on microstructure and minearological composition of lightweight concrete with granulated foam glass / V. Vaganov, M. Popov, A. Korjakins, G. Šahmenko // Procedia Engineering, 2017, Vol. 172, pp. 1204-1211.

14. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites / F. V. Ferreira, W. Francisco, B. R. C. Menezes, F. S. Brito, A. S. Coutinho, L. S. Cividanes, A. R. Coutinhoc, G. P. Thim // Applied Surface Science, 2016, Vol. 389, pp. 921-929.

15. Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites / G. M. Kim, B. J. Yang, K. J. Cho, E. M. Kim, H. K. Lee // Composite Structures, 2017, Vol. 164, pp. 32-42.

EVALUATION OF THE EFFECT OF MODIFIED LIGHTWEIGHT CONCRETE ADDITIVES BASED ON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

The article presents the results of studies assessing the effectiveness of the effect of modifying light concrete with nanostructures. The results of experimental studies show that the introduction of additives based on nanostructures, such as dispersions with carbon nanotubes and silica nanoparticles, improves the physico-mechanical characteristics of lightweight foam concrete (LWFC), even at low concentrations of the additive. As a result of chemical and physical interactions, Nano Silica (NS) accelerates the pozzolanic reaction between cement and nano silicate in the concrete mixture, filling the gaps. CNTs affect the hydration process and effectively increase the grain growth of calcium silicate hydrate (C-S-H). The presented experimental studies not only show the possibility of modifying building materials with nanostructures in order to improve physical and mechanical properties (LWFC) but also provide potential modification mechanisms that help design and manufacture high-tech lightweight concretes of various compositions.

Keywords: carbon nanotubes, nano silica, lightweight.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ФОРМЫ γ-МОДИФИКАЦИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Филатова Елена Геннадьевна*
к.т.н., доцент,
ИРНИТУ,
Россия, г. Иркутск
Дударев Владимир Иванович
д.т.н., профессор,
ИРНИТУ,
Россия, г. Иркутск
Бегунова Лариса Александровна
к.т.н., доцент,
ИРНИТУ,
Россия, г. Иркутск
**Автор-корреспондент (участник):*
efila@list.ru

Elena Filatova*
PhD, Assistant professor,
IRNRTU,
Russia, Irkutsk
Vladimir Dudarev
DSc, Full Professor,
IRNRTU,
Russia, Irkutsk
Larisa Begunova
PhD, Assistant professor
IRNRTU,
Russia, Irkutsk
**Corresponding (participant) author:*
efila@list.ru

АННОТАЦИЯ

Установлен фазовый состав электрогенерируемого гидроксида алюминия в нейтральной среде. Найдены условия для флотирования массы скоагулированных загрязнений и их успешного извлечения с поверхности воды. Оптимизированы параметры электрохимической очистки воды с алюминиевыми анодами за счет фракционного разделения осадка.

Ключевые слова: γ-модификация гидроксида алюминия; скоагулированные загрязнения; фракционное разделение осадка.

При извлечении токсичных ионов, помимо адсорбентов широко используют разного рода коагулянты, в том числе относительно недорогие, такие, как гидроксиды алюминия и железа. Известно, что эти вещества помимо коагулирующей способности обладают адсорбционными свойствами [1]. В случае практического применения реагентных адсорбентов-коагулянтов, помимо коагулируюших катионов, в водных растворах существенно увеличивается концентрация анионов, приводящая к вторичному загрязнению воды. Использование электрогенерирумых адсорбентов-коагулянтов, т.е. гидроксида алюминия и железа, полученных электрохимическим путем, существенно повышает эффективность удаления загрязнений, а также позволяет избегать вторичного загрязнения воды.

Наноструктурированную форму γ-модификации гидроксида алюминия получали электрохимическим путем, проводя электролиз водных растворов с использованием алюминиевых электродов при соответствующих условиях [2]. Исследуемый гидроксид был получен в течение первых пяти минут электролиза. Фазовый состав электрогенерируемого гидроксида алюминия в нейтральной среде при pH = 7.60 исследовали с помощью рентгенографического анализа на автоматизированном дифрактометре D8-ADVANCE. Установлено, что полученный спектр идентичен спектру гидроксида алюминия γ-модификации. Кроме того, проведение электрохимического процесса при pH = 7.60 позволяет получать хлопья гидроксида алюминия γ-модификации, насыщенные водородом, которые хорошо флотируются. Размер хлопьев электрогенерируемого гидроксида алюминия определяли турбидиметрическим методом анализа [3]. Средний размер частиц составил 100 – 110 нм.

Известно, что свежеобразованный гидроксид алюминия имеет аморфное состояние и сетчатую структуру [4] и, как следствие, хорошую адсорбционную способность. В работе исследована адсорбция ионов Ni(II) Cu(II), Zn(II) и Fe(III) из водных растворов наноструктурированной формой γ-модификации гидроксида алюминия. С помощью электронного сканирующего микроскопа (электронная микроскопия) получено электронное изображение и определены размеры частиц скоагулированных загрязнений (рис. 1). Масса скоагулированных загрязнений получена в результате электрохимической обработки водных растворов, имитирующих состав сточных вод гальванического производства.

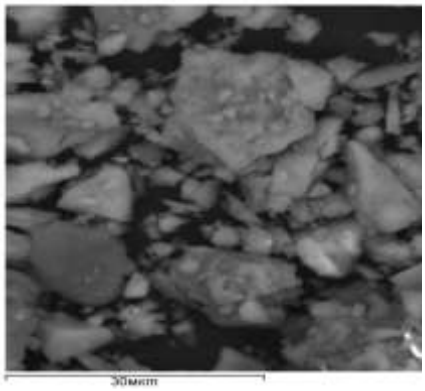


Рис. 1. Электронное изображение частиц скоагулированных загрязнений.

Согласно, результатам электронной микроскопии, наиболее крупные частицы полученной массы имели размер порядка 15 – 20 мкм. С целью успешного флотирования скоагулированных загрязнений, определены размеры частиц гидроксида алюминия γ-модификации с адсорбированными гидроксоаквакомплексами тяжелых металлов Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Согласно результатам турбидиметрического анализа, размеры частиц скоагулированных загрязнений составили 123 – 144 нм.

Полученные результаты турбидиметрического метода анализа и электронной микроскопии, используемые при определении размера частиц скоагулированных загрязнений, послужили основой для фракционного разделения. Доказано, что для успешного извлечения загрязнений с поверхности воды, с помощью выделяющихся на катоде пузырьков водорода, необходимо использовать сточную воду гальванического производства с низким содержанием железа или предварительно снизить его содержание в исходной воде до 1.0 г/м^3 [5].

Список используемых источников

1. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам / Г. С. Фомин // М.: Протектор, 2010. 1080 с.

2. Optimization of electrocoagulating technology wastewater from heavy metal ions / E. G. Filatova // Journal of Water Chemistry and Technology, 2016, Vol. 38, no. 3, pp. 167-172.

3. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина // М.: Высш. шк., 1990. 463 с.

4. Очистка воды электрокоагуляцией / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипченко // Киев.: Будівельник, 1978. 112 с.

5. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств / Е. Г. Филатова, В. И. Дударев // Иркутск : ИрГТУ, 2013. 140 с.

STUDY OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF A NANOSTRUCTURED FORM OF THE ALUMINUM HYDROXIDE γ –MODIFICATION

ABSTRACT

There was established phase composition of aluminum hydroxide generated in a neutral environment. Was found conditions for the mass of coagulated flotation contaminants and successfully extracted from the water surface. There were optimized the parameters of electrocoagulation with aluminum due to fractional separation of sediment.

Keywords: aluminum hydroxide γ-modification, coagulated pollution, fractional separation of sediment.

MWCNT NANOCOMPOSITE BASED THERMO-ELECTROCHEMICAL CELLS FOR LOW-GRADE WASTE HEAT HARVESTING

Шпекина Варвара Игоревна*
к.т.н., заведующий лабораторией кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО СГТУ им. Гагарина Ю.А., Россия, г. Саратов
**Автор-корреспондент (участник): vshpekina@mail.ru*

Varvara Shpekina*
PhD in Engineering sciences, Head of the Laboratory of the Department "Chemistry and Chemical Technology of Materials", Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia
**Corresponding (participant) author: vshpekina@mail.ru*

ABSTRACT

Conversion of low-grade waste heat into electricity is an important energy harvesting strategy. Thermo-electrochemical cells are one of the most promising devices for low-grade waste heat harvesting. This paper is about thermos-electrochemical cell with polymer electrodes coated by oxidized multi-walled carbon nanotubes and the $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ based electrolyte. The current density values developed by cells more than 13 A/m^2 and a specific power of 140 mW/m^2 were shown. Hypothetical Seebeck coefficient equal to 1 mV/K based on the temperature dependencies of the open circuit voltage was calculated.

Keywords: thermoelectrochemical cell; sustainable energy sources; carbon nanotubes; nanocomposite.

1. Introduction

Conversion of low-grade waste heat (i.e., at temperatures < 200 °C) into electricity is a promising energy harvesting strategy. Low-grade waste heat produced via industrial or geothermal processes, is a particularly significant source of energy that has the potential to be harvestedfor the production of electricity. However, heat from low-grade thermal sources cannot be harvested in practice readily because of the absence of efficient, inexpensive technologies that can convert the waste heat into electricity.

Thermo-electrochemical cells have major advantages by comparisons of Wh/dollar of solar or solid-state thermoelectric devices [1] due to low cost. However, they presently have no commercial applications because of their low energy conversion efficiencies and low areal output power [1-3].

A thermo-electrochemical cell consists of two identical electrodes working at different temperatures in contact with an electrolyte containing a redox couple and connected to an external circuit. Because of temperature gradient between electrodes the temperature dependence of the electrochemical redox reaction causes oxidation of the redox couple at the anode (usually a hot electrode) and reduction at the cathode (usually a cold electrode) [3].

Aqueous ferri/ferrocyanide solution is one of the archetypical electrolyte system, because a large reaction entropy, yielding a high Seebeck coefficient (theoretical limit for aqueous solution is 1.4 mV/K) and high exchange current density.

Temperature difference between electrodes promotes the oxidation of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ions on the hot electrode:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} \quad (1)$$

and the reduction of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions on cold electrode

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (2)$$

The potential difference is an important factor determining the power output of a device. It is characterized by the Seebeck coefficient:

$$S = \frac{\Delta S_{B,A}}{nF} = \frac{\partial V}{\partial T} \quad (3)$$

Flexible plastic thermocells that consist of flexible materials such as polyethylene terephthalate (PET), fabrics, and wires to be wearable on the human body and to be wrapped around cylindrical shapes have been developed [4].

However, the effectiveness of these devices is significantly limited by the low thermal conductivity of the PET film and low wetting of native multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with aqueous ferri/ferrocyanide based electrolyte.

In this study, a thermo-electrochemical cell based on a flexible and heat conducting polymer electrodes coated by oxidized multi-walled carbon nanotubes, was fabricated. The performance of the thermo-electrochemical cell was investigated quantitatively according to the temperature difference between the two electrodes.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

As an elastic electrode, a composite based on MWCNTs (“Taunit-M” brand [5] produced by NanoTechCenter LLC, Russia) and ethylene-1-octene copolymer (Lucene LC370 TM produced by LG Chem Ltd, South Korea) was used. A laboratory roller mixer UB-6175 (UGNLab, Russia) was used for sample processing. Typical processing temperature of 120±3 °C and time of treatment were 5-30 min, respectively. The method of preparing the composite is described in detail in works [6, 7]. To provide a greater specific surface area of the electrode, the MWCNTs based composite was covered with oxidized MWCNTs. The oxidation technique is described in detail in work [8].

2.1. Measurement and characterization technique

Schematic depicting the structure of the flexible thermo-electrochemical cell is presented in Figure 1(a). The current-voltage characteristic measurement of of thermo-electrochemical cell was carried out in potentiostatic mode by potentiostat P-30i (“Elins”, Russia). The scanning electron microscopy (SEM) images were obtained by scanning electron microscope «EXplorer» ASPEX (USA).

3. Results and Discussion

A SEM study of electrodes (Figure 1, (b) and (d) shows a dense oxidized MWCNTs layer about 1 μm

thick over polymer composite. MWCNTs in the composite are distributed quite uniform (Figure 1, (e). The used separator consists of polypropylene fibers with a thickness of about 10-20 μm.

The output power-voltage and current-voltage characteristics of the developed cell are presented in Figure 2. The open-circuit voltage (U) and short-circuit current (j) increases with temperature difference increasing, resulting in a parabolic power output (P) curves (Figure 2, (a) and (b)).

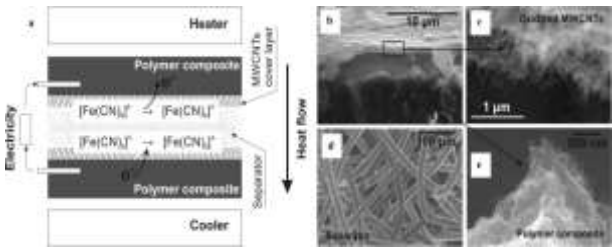


Fig. 1. (a) – Schematic representation of thermo-electrochemical cell; (b)–(e) – SEM of components of the cell: (b) - electrode structure; (c) – cover oxidized MWCNTs layer; (d) – separator; (e) – fracture of polymer nanocomposite.

Maximum output power increases from 26 mW/m^2 (ΔT = 20 °C) to 140 mW/m^2 (ΔT = 50 °C) (Figure 2, (a). For the maximum temperature difference used in the experiment (hot electrode temperature T_{hot} = 75 °C, ΔT = 50 °C), the cell produces a current density of 13 A/m^2 and a voltage of 40 mV.

The result obtained is not high enough in comparison with the best indicators presented in the literature (maximum power output of 6.6 W/m^2 was obtained for non-flexible carbon nanotube aerogel sheet onto metal electrodes [2]). However, it is implemented for polymer elastic cells. Lower results can be explained by the high resistance of the polymer electrode.

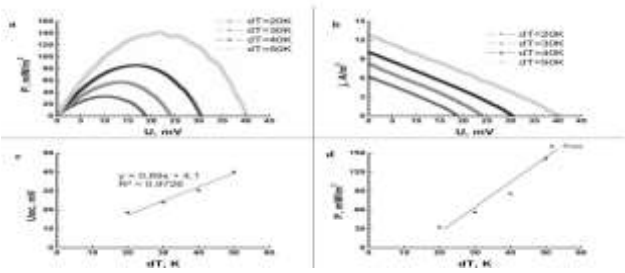


Fig. 2. (a) – power output - open-circuit voltage and (b) - short-circuit current - open-circuit voltage dependenses for different temperature; (c) and (d) – temperature dependenses of open-circuit voltage and power output respectively

It should be noted that the elastic thermo-cells presented in the literature are significantly inferior to the developed cell (a short-circuit current density of 0.39 A/m^2 and maximum power density of 0.46 mW/m^2 [7]). This can be explained by the higher thermal conductivity of a polymer electrode filled with MWCNTs, used for developed cell.

4. Conclusion

In the presented research we have shown that polymer composite electrode with high thermal conductivity can improve thermo-electrochemical cell performance. Maximum output power of 0.14 W/m^2, a current density of 13 A/m^2 and a voltage of 40 mV have been shown for flat flexible thermo-electrochemical cell with polymer covered with oxidized MWCNTs. The performance of thermos-cells with polymer based composite electrodes is scalable and amenable to complex systems. Thereby thermocells with the performance reported here may develop into an economical solution for harvesting untapped supplies of low-grade heat.

5. Acknowledgments

This research was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project 10.1434.2017/4.6).

References

1. Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based Thermo-Electrochemical Cell / R. Hu, B. A. Cola, N. Haram, J. N. Barisci, S. Lee, S. Stoughton, G. Wallace, C. Too, M. Thomas, A. Gestos, M. E. dela Cruz, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman // Nano Letters, 2010, Vol. 10, pp. 838-846.
2. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems / L. E. Bell // Science, 2008, Vol. 321, pp. 1457- 1461.
3. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives / M. F. Dupont, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle // *Chemical Communications*, 2017, Vol. 53, pp. 6288-6302.
4. Flexible thermocells for utilization of body heat / H. Im, H. G. Moon, J. S. Lee, I. Y. Chung, T. J. Kang, Y. H. Kim // Nano Research, 2014, Vol. 7, no. 4, pp. 443–452.
5. Investigation of Methods for Improving the Activity of Catalysts for Producing Carbon Nanostructural Materials / A. G. Tkachev, Z. A. Mikhaleva, E. A. Burakova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2009, Vol. 43., no. 5, pp. 739–742.
6. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT / I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh , D. Muratov, E. Kolesnikov S. Anshin, I Mazov, J.-P. Issi, D. Kusnezov // Composites Science and Technology, 2016, Vol. 129, pp. 79-85.
7. Mechanical and electrical properties of ethylene-1-octene and polypropylene composites filled with carbon nanotubes / I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh, D. Muratov, E. Kolesnikov, E. Yakovlev, I. Mazov, J.-P. Issi, D. Kuznetsov // Composites Science and Technology, 2017, Vol. 147, pp. 71-77.
8. The effects of liquid-phase oxidation of multiwall carbon nanotubes on their surface characteristics / I.N. Burmistrov, D.S. Muratov, I. A. Ilinykh, E. A. Kolesnikov, A. Yu. Godymchuk, D. V. Kuznetsov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, Vol. 112, pp. 012004.

ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ МУНТ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СБОРА ОТРАБОТАННОГО ТЕПЛА

АННОТАЦИЯ

Преобразование низкотемпературного отработанного тепла в электричество является важной стратегией сбора энергии. Термоэлектрохимические ячейки являются одним из наиболее перспективных устройств для низкотемпературного отработанного тепла. Данная статья посвящена исследованию термоэлектрохимической ячейки с полимерными электродами, покрытыми окисленными многостенными углеродными нанотрубками и электролитом на основе $Fe(CN)_6^{3-}$/$Fe(CN)_6^{4}$. Были показаны значения плотности тока, достигаемые ячейкой, более 13 А/м^2 и удельной мощности 140 мВт/м^2. На основе температурных зависимостей напряжения холостого хода вычислен гипотетический коэффициент Зеебека, равный 1 мВ/К.

Ключевые слова: термоэлектрохимическая ячейка; устойчивые источники энергии; углеродные нанотрубки; нанокомпозит.

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *in-situ* КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ.

Мацько Михаил Александрович*
к.х.н., гл.н.с., заведующий лабораторией,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск
Зданович Александр Александрович
аспирант,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск
Селютин Геннадий Егорович
д.х.н., ведущий сотрудник,
ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН
Россия, г Красноярск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный технический университет"
Россия, г. Тамбов
Захаров Владимир Александрович
д.х.н., гл.н.с., профессор,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск
**Автор-корреспондент (участник):*
matsko@catalysis.ru

Mikhail Matsko*
PhD in Chemistry, Head of the Laboratory,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia
Aleksandr Zdanovich
PhD student,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia
Gennadii Selyutin
PhD in Chemistry, Senior researcher,
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS",
Krasnoyarsk, Russia
Alexey Tkachev
PhD in Technical Science, Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
Vladimir Zakharov
PhD in Chemistry, Professor,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
matsko@catalysis.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен способ формирования эффективных катализаторов Циглера–Натта на поверхности углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, нановолокон и др.) для получения методом полимеризации *in-situ* композиционных материалов на основе полиолефинов. Выявлены особенности формирования каталитических систем циглеровского типа, получаемых с использованием алюминийорганических (AlR_3) и магнийорганических соединений (MgR_2). Установлено, что AlR_3 и MgR_2 взаимодействуют с разными поверхностными центрами МУНТ. Методом ИК спектроскопии показано, что алюминийорганические соединения закрепляются преимущественно на поверхностных кислородсодержащих группах МУНТ. Магнийорганические соединения закрепляются на топологических дефектах структуры МУНТ. Последующее взаимодействие $TiCl_4$ с магнийорганическим соединением, закрепленным на поверхности МУНТ, приводит к образованию катализатора, содержащего хлориды титана и магния (аналога известных титанмагниевых катализаторов), обладающих повышенной активностью в полимеризации этилена.
Методами СЭМ, ПЭМ, и при исследовании электрофизических свойств композитов, показана возможность достижения однородного распределения нанонаполнителей в полимерной матрице. Показана возможность регулирования состава и молекулярной структуры полиолефиновой части композитов, получаемых методом in situ полимеризации на катализаторе, закрепленном на поверхности углеродных наноматериалов. Таким образом, предложен способ получения широкого круга полимерных композиционных материалов и мастербачей на основе полиолефинов и углеродных наноматериалов.

Ключевые слова: нанотрубки; полимеризация *in-situ*; полиолефины; композиционные материалы.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как, высокая механическая прочность, высокая электро- и теплопроводность, высокая гибкость и низкая плотность являются перспективным материалом для получения композитов на основе полиолефинов и углеродных нанотрубок.

Для получения таких полимерных композитов с однородным и контролируемым распределением углеродного компонента в полимерной матрице перспективным является метод полимеризации *in situ*. Этот метод заключается в закреплении катализатора полимеризации на поверхности МУНТ и проведение полимеризации олефина на закрепленном катализаторе с получением композиционных материалов с заданным составом.

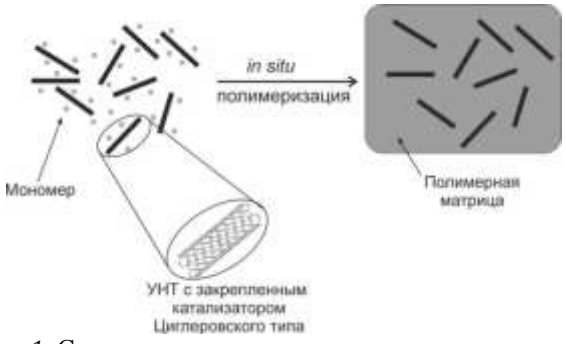


Рис. 1. Схема получения композиционного материала методом полимеризации *in situ*

Для реализации метода полимеризации *in situ* (Рис. 1), могут быть использованы катализаторы Циглеровского типа. Эти каталитические системы

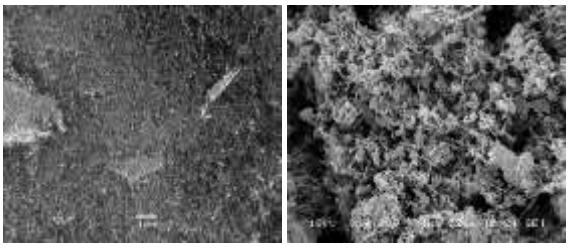
просты в получении, обладают высокой активностью, позволяют регулировать молекулярную структуру образующегося полимера (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, содержание сомономера).

В данной работе были получены новые данные о формировании каталитической системы циглеровского типа на поверхности МУНТ с использованием диалкилов магния (MgR_2) и $TiCl_4$; изучен состав и каталитические свойства этой системы в полимеризации этилена для получения композитов МУНТ/ПЭ методом полимеризации *in situ*.

При исследовании каталитической системы МУНТ/MgR_2/$TiCl_4$ было обнаружено, что диалкилы магния могут закрепляться как на окисленных, так и на исходных МУНТ. Предположительно соединение магния координируется к структурным дефектом МУНТ. Последующие взаимодействие с четыреххлористым титаном приводит к образованию аналога титанмагниевого катализатора, содержащего хлориды магния и титана (в соотношении Mg/Ti=1.3).

Каталитическая система МУНТ/MgR_2/$TiCl_4$ проявляет высокую активность в полимеризации этилена и позволяет регулировать молекулярно-массовые характеристики полимерной матрицы композитного материала в широких пределах. На этой каталитической системе, возможно, получать сополимеры этилена с гексеном-1. Важной особенностью системы, является то, что для ее закрепления не требуется присутствие функциональных гидроксилсодержащих групп на поверхности МУНТ, что позволяет получать композиты с использованием неокисленных (исходных) МУНТ.

Методами СЭМ и при исследовании электрофизических свойств композитов показана возможность достижения однородного распределения нанонаполнителей в полимерной матрице. На рисунке 2 продемонстрировано, что в процессе полимеризации *in situ* происходит рост полимера на поверхности углеродных нанотрубок. Показана возможность регулирования состава и молекулярной структуры полиолефиновой части композитов, получаемых методом *in situ* полимеризации на катализаторе, закрепленном на поверхности углеродных наноматериалов. Таким образом, предложен способ получения широкого круга полимерных композиционных материалов и мастербачей на основе полиолефинов и углеродных наноматериалов.



МУНТ Композит 11 г ПЭ/г МУНТ

Рис.2. Электронно-микроскопические снимки образца МУНТ ТАУНИТ-М и композита на его основе.

FORMATION OF ZIEGLER- NATTA CATALYSTS ON THE SURFACE OF CARBON NANOMATERIALS TO OBTAIN POLYOLEFIN-BASED COMPOSITE MATERIALS BY *in-situ* POLYMERIZATION.

ABSTRACT

A method is proposed for the formation of highly active Ziegler – Natta catalysts on the surface of carbon nanomaterials (carbon nanotubes, nanofibers, etc.) to obtain composite materials based on polyolefins by *in situ* polymerization. Features of the formation of Ziegler-type catalytic systems obtained using organoaluminum (AlR_3) and organomagnesium compounds (MgR_2) are revealed. It was established that AlR_3 and MgR_2 interact with different surface centers of carbon materials. Using IR spectroscopy, it was shown that organoaluminum compounds are fixed mainly on the surface oxygen groups of carbon nanotubes (MWCNT). Organomagnesium compounds are fixed on topological defects in the structure of MWCNTs. The subsequent interaction of $TiCl_4$ with an organomagnesium compound fixed on the surface of MWCNTs leads to the formation of a catalyst containing titanium and magnesium chlorides (an analogue of the known titanium-magnesium catalysts), which have high activity in the polymerization of ethylene.

Using SEM, TEM the possibility of achieving a uniform distribution of nanofillers in a polymer matrix has been shown. The possibility of controlling of the composition and molecular structure of the polyolefin part of composites is shown. It is possible to produce a wide range of polymer composite materials and masterbatches based on polyolefins and carbon nanomaterials by method of *in-situ* polymerization on catalysts supported on the surface of carbon nanomaterials.

Keywords: nanotubes, *in-situ* polymerization; polyolefins; composite materials.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Барбин Николай Михайлович*
д.т.н., доцент, директор института физико-химических проблем и техносферной безопасности, ФГБОУ ВО Уральский государственный аграрный университет, Россия, г. Екатеринбург
Дан Василий Петрович
старший преподаватель-методист адъюнктуры, ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, г. Екатеринбург
Терентьев Дмитрий Иванович
к.т.н., доцент, доцент кафедры физики и теплообмена, ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, г. Екатеринбург
Алексеев Сергей Геннадьевич
к.х.н., доцент, независимый исследователь, Россия, г. Екатеринбург
**Автор-корреспондент (участник): NMBarbin@mail.ru*

Nicholay Barbin*
PhD in Engineering, Senior Researcher, Director of Institute physical and chemical problems and technosphere safety, FSBEI HE Ural SAU, Yekaterinburg, Russia
Vasiliy Dan
senior teacher-methodologist of course, FSBEI HE UI SFSE Russia, Yekaterinburg, Russia
Dmitry Terentyev,
PhD in Engineering, associate Professor of physics and heat transfer, FSBEI HE UI SFSE Russia, Yekaterinburg, Russia
Sergey Alekseev,
PhD in Chemistry, independent researcher, Yekaterinburg, Russia
**Corresponding (participant) author: NMBarbin@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

В работе исследовалось окисление многослойных углеродных нанотрубок при различных скоростях нагрева и температурах для обеспечения проведения процесса в кинетической области. Термогравиметрический анализ УНТ проводился с использованием прибора синхронного термического анализа NetzschSTA 449 F5 Jupiter. Рассмотрены характеры ТГ и ДТГ-кривых. Определены участки потерь масс и некоторые показатели пожарной опасности.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; окисление; нагревание; термогравиметрия; термический анализ; пожарная опасность.

Термический анализ применяется для изучения окисления углеродных наноматериалов [1, 2].Термический анализ может быть использован для определения ряда показателей пожарной опасности [3].

Требования о необходимости определения показателей взрывопожарной опасности веществ и материалов изложены в [4]. Наиболее важными показателями пожаров взрывоопасности являются: температура воспламенения, температура самовоспламенения.

Настоящая работа посвящена изучению процессов окисления многослойных углеродных нанотрубок в атмосфере воздуха. Метод синхронного термического анализа заключается в измерении зависимости изменения показателей массы исследуемого материала и инертного образца сравнения и теплового потока от температуры (времени). Серия экспериментов проводились с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F5 Jupiter («Netzsch», Германия). Исследования методами термического анализа проводились в среде воздуха со скоростями нагрева 5 С/мин (эксперимент 1), 10 С/мин (эксперимент 2) и 20 С/мин (эксперимент 3). Продувка измерительной камеры осуществлялась смесью кислорода и азота для создания среды, максимально приближенной к воздуху (20%/80%). Многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) помещались в корундовый тигель без крышки.

Участки потери массы до 110°Ссвязан с испарением адсорбированной воды. Потеря массы в интервале температур 110 – 500°С незначительна. Данный температурный интервал – участок термической стабильности углеродных нанотрубок.

В температурном интервале 500–650°С для эксперимента 1, 500–720°С для эксперимента 2 и 500–810°С для эксперимента 3 потеря массы обусловлена непосредственно процессом окисления углерода. Наиболее интенсивно потери наблюдаются в интервалах температур 550–650°С (эксперимент 1), 550–730°С (эксперимент 2), 550–810°С (эксперимент 3), соответствующему процессу горения МСУНТ.

В температурном интервале 110–649.9°С для эксперимента 1, 110–727.8°С для эксперимента 2, 110–810.8°С для эксперимента 3 протекают экзотермические реакции.

Энтальпия многослойных углеродных нанотрубок для эксперимента 1 составляет 52820 Дж/г; для эксперимента 2 – 39373 Дж/г; для эксперимента 3 – 25920 Дж/г. Чем ниже скорость нагревания, тем выше теплота сгорания нанотрубок. По ДТГ-кривым также определена температура начала и окончания реакции окисления (табл. 1).

Как видно из таблицы 1, скорость нагрева влияет на температуру начала и окончания процесса потери массы: увеличение скорости нагрева приводит к повышению температурных границ процесса потери массы.

Исследования, выполненные методом синхронного термического анализа, позволяют определить показатели пожаров взрывоопасности многослойных углеродных нанотрубок. Температура воспламенения примерно равна температуре начала процесса термической деструкции образца в среде воздуха. Темпе-

ратура самовоспламенения соответствует температуре максимального выхода летучих.

Таблица 1.

Показатели ТГ, ДТГ
и ДСК-кривых экспериментов 1–3.

№ п/п	Наименование характеристики	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3
ТГ-кривые				
1.	Температура начала потери массы	553.7°С	578.6°С	584.3°С
2.	Температура окончания потери массы	649.9°С	727.8°С	810.1°С
ДТГ-кривые				
3.	Скорость потери массы	8.03 %/мин	7.71 %/мин	7.38 %/мин
4.	Пик потери массы	627.2°С	703.1°С	780°С
ДСК-кривые				
5.	Энтальпия	52820 Дж/г	39373 Дж/г	25920 Дж/г
6.	Пик	627.5°С	651.9°С	670.8°С

Согласно данным, температура начала интенсивного выхода летучих–553.7 °С для эксперимента 1, 578.6 °С для эксперимента 2, 584.3 °С для эксперимента 3. Температуры воспламенения и самовоспламенения приведены в табл. 2.

Получены параметры окисления углеродных нанотрубок. Определена температура воспламенения и самовоспламенения МСУНТ при различных скоростях нагрева: 553.7 °С и 627.5 °С для эксперимента 1, 578.6 °С и 651.9 °С для эксперимента 2, 584.3 °С и 670.8 °С для эксперимента 3. Средняя температура воспламенения МСУНТ по экспериментам 1–3 составляет 572.2 °С; средняя температура самовоспламенения – 650.1 °С.

Таблица 2.

Показатели пожаров взрывоопасности МСУНТ.

№ п/п	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С
Эксперимент 1	553.7	627.5
Эксперимент 2	578.6	651.9
Эксперимент 3	584.3	670.8

Список используемых источников

1. Структура и особенности термического окисления углеродных наноструктурированных материалов / А. А. Нечитайлов, Н. В. Глебова, Ю. А. Кукушкина, В. В. Соколов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1618-1624.

2. Исследование термического окисления углеродных наноматериалов / Н. В. Глебов, А. А. Нечитайлов, Ю. А. Кукушкина, В. В. Соколов // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 9. – С. 97-104.

3. ГОСТ Р 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методом термического анализа».

4. Федеральный закон Российской Федерации от 22.07.2008 №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

APPLICATION OF THE METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS TO DETERMINE THE PROPERTIES OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The oxidation of multilayer carbon nanotubes at different heating rates and temperatures to ensure the process in the kinetic region was investigated. Thermogravimetric analysis of CNTS was carried out using the synchronous thermal analysis device Netzsch STA 449 F5 Jupiter. Considered the character of TG and DTG curves. The areas of mass lossand fire hazard indicators were determined.

Keywords: carbon nanotubes, oxidation, heating, thermogravimetry, thermal analysis, fire hazard.

МАКРО-, МИКРО- И НАНО- ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА

Захаров Николай Алексеевич*
д.ф.-м.н., гл. н. с.,
ИОНХ РАН, Россия, г. Москва
Ткачев Алексей Григорьевич
д.х.н., профессор,
ТГТУ, Россия, г. Тамбов
Шелехов Евгений Владимирович
ст. н. с.,
НИТУ «МИСИС», Россия, г. Москва
Алиев Али Джавадович
ст. н. с.,
ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва
Матвеев Владимир Васильевич
ст. н. с.,
ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва
Захарова Татьяна Владимировна
к.ф.-м.н., ст. н. с.,
ИОНХ РАН, Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
zakharov@igic.ras.ru

Nikolay Zakharov*
doctor of phys.-mat. sciences, principal scientist,
KIGIC RAS Russia, Moscow
Aleksey Tkachev
doctor of tech. sciences, professor,
TSTU, Russia, Tambov
Vladimir Shelechov
principal scientist,
NITU "MISIS", Russia, Moscow
Ali Aliev
candidate phys.-ch. sc., principal scietist,
FIPCE RAS, Russia, Moscow
Vladimir Matveev
principal scietist,
FIPCE RAS, Russia, Moscow
Tatyana Zakharova
cand. of phys.-mat. sciences, principal scientist,
KIGIC RAS, Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
zakharov@igic.ras.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены некоторые результаты определения макро-, микро- и нанохарактеристик шунгита, полученные с использованием методов химического, рентгенофазового (РФА), термического (ДТГ, ДТА) анализов, колебательной (ИК, рамановской) спектроскопии, просвечивающей и сканирующей (СЭМ, ПЭМ) электронной микроскопии, ЭСХА.

Ключевые слова: шунгит; минерал; физико-химические характеристики.

Шунгит (ШУ) является полиминеральным материалом (породой) осадочного происхождения, с комплексным изучением которого связано появление новых научных направлений в науках о Земле, медицине и создание ряда индустриальных технологий [1]. Содержание углерода, определяющего основные свойства шунгитовых пород, колеблется чаще всего от 1 до 70 %, достигая в отдельных жилах 98 %.

В последние годы наблюдается всплеск научного интереса к углероду ШУ. Первоначально предложенная фуллереновая гипотеза строения ШУ была основана на данных о том, что ШУ – окаменевшее фуллереносодержащее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации, количество фуллеренов в котором разнится от 0.0001 до 0.001 масс. % [2]. Это предполагает широкий диапазон возможного применения ШУ в металлургии, строительстве, различных отраслях химической промышленности, сельском хозяйстве, фармакологии, медицине, экологии.

По мере развития детальных исследований структуры ШУ первоначально предложенная фуллереновая гипотеза строения ШУ была постепенно заменена более общей 'sp^2-электронной' графеновой гипотезой структуры ШУ, что совпало по времени с определением новой роли графита в качестве основного сырья для графеновой технологии [3, 4]. Это открыло новые возможности использования ШУ в качестве катализаторов, сорбентов, сырья для приготовления уникальных по своим свойствам строительных, огнеупорных, кислотоупорных материалов. Графеновая гипотеза структуры ШУ получила в последние годы развитие в виде концепции о графеновых квантовых точках [5], позволяющей использовать достижения молекулярной теории графена в поиске ответа на вопрос о происхождении ШУ и причинах его уникальных свойств [6]. Структурная модель образования глобулярных частиц аморфного углерода ШУ предполагает графеновые кластеры, как промежуточные элементы, из которых строится собственно углеродный материал, на формирование которого, его структуру и электронное строение важное влияние оказывает вода [7].

Многообразие морфологических форм природного ШУ (глобулярный, пачечный, чешуйчатый, пленочный [8]), отличие ШУ различных залеганий по типу (алюмосиликатные, кремнистые, карбонатные) и количеству в них ШУ делает актуальной задачу всестороннего исследования ШУ, выделение общих для всех ШУ физико-химических характеристик и характеристик, свойственных для отдельных представителей ШУ, оценки характерных макро-, микро- и нанохарактеристик ШУ.

ШУ порода имеет массивную, скрытокристаллическую структуру, с развитыми наложенными текстурами, обусловленными вторичными минералами, меняющееся по объему образца количественное соотношение главных породообразующих минералов (ШУ и кварца). Определенные пробы ШУ породы могут формировать минералы, отличающиеся содержанием ШУ и кварца, различным содержанием пирита и его ассоциированием с кварцем, типом и количеством примесных оксидов (алюминия, калия, железа, фосфора, титана, кальция, ванадия, марганца), примесных металлов (медь, никель и др.). ШУ и

кварц в породе тесно срастаются, размер зерен ШУ составляет около 0,074 мм [9].

Под микроскопом в тонких шлифах фиксируется несколько разновидностей ШУ, существующих при тесном срастании, но различающихся характером отражения с преобладанием ШУ с более высоким отражением. Катрины СЭМ свидетельствуют о губчатой, глобулярной микроструктурной морфологии поверхности ШУ с размером отдельных глобул 2 – 3 мкм и наличием значительного количества макро- и мезопор разного размера и формы, общее количество которых составляет порядка 50 %. Скопления кварца, по данным СЭМ, имеют в образце гнездовидный тонкокристаллический характер и неравномерно распределены в породе. Такие элементы как Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, являются породообразующими и присутствуют в матрице ШУ в виде индивидуализированных зерен размером порядка 10 мкм. Присутствие других элементов может быть обусловлено адсорбцией или захватом в ходе породообразования.

Фазой, определяющей наиболее интенсивные рентгеновские отражения дифрактограмм образцов породы ШУ, является α-кварц (SiO_2). Влияние второстепенных фаз на картине дифракции сказывается лишь в незначительной степени. Присутствие в незначительных количествах (0.0001 – 0.001 масс. % [2]) наноразмерных углеродных фаз (фуллеренов C_{60}, C_{70}, оксида графена, углеродных нанотрубок) также незначительно сказывается на фоне сильных дифракционных пиков α-кварца.

В силу высокой симметрии молекулы C_{60} только четыре из ее колебаний проявляются в ИК-спектре (1429, 1183, 577 и 528 см$^{-1}$) с шириной, изменяющейся в диапазоне 3 – 10 см$^{-1}$. Для качественного обнаружения фуллеренов в исследуемом объекте, как правило, используют градуировочный график длинноволновой полосы поглощения C_{60} при 528 см$^{-1}$. Однако, низкое содержание (0.0001 – 0.001 масс. % [2]) наноуглеродных объектов в ШУ делает их практически неразличимыми на фоне других полос ИК поглощения и комбинационного рассеяния.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список используемых источников

1. Шунгитоносные породы Онежской структуры: / М.М. Филиппов // Петрозаводск: Карелия, 2012. 150 с.
2. О происхождении шунгитов / А.Е. Лукин // Геологический журнал. – 2005. – № 8. – С. 28-47.
3. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер, В. Г. Макотченко, А. С. Назаров и др. // Успехи химии. - 2011. - № 80 (8). – С. 784-804.
4. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff // Adv. Mater., 2010, Vol. 22, pp. 3906-3924.
5. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite / B. S. Razbirin, N. N. Rozhkova, E. F. Sheka, D.K. Nelson, A.N. Starukhin, A.S. Goryunov// Zh. Exp. Teor. Fiz., 2014, Vol. 145, no. 5.
6. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide / E. F. Sheka, N. N. Rozhkova // International Journal of Smart and Nano Materials, 2014, pp. 1–16.
7. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов / Н. Н. Рожкова // Экологическая химия. - 2012. - № 4. - С. 240–251.
8. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study / V. V. Kovalevski, P. R. Buseck, J. M. Cowley // Carbon, 2001, Vol. 39, no. 2, pp. 243-256.
9. Состав и сорбционные свойства шунгитового материала / С. Л. Голуб, А. В. Ульянов, А. К. Буряк и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006. - Т. 6. - № 5. - С. 748-763.

MACRO- , MICRO- AND NANOCHARACTERISTICS OF NATURAL SHUNGIT

ABSTRACT

Presents some results of estimations of macro-, micro- and nano – characteristics of mineral shungit that received with use of methods of chemical and X-ray analysis, thermal (DTG, DTA) analysis, vibration (IR, Raman) spectroscopy, transition and scanning microscopy, ESCA.

Keywords: shungin, mineral, physical and chemical characterictics.

АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЗАДАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

Красников Дмитрий Викторович*
к.х.н., научный сотрудник,
Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва
Илатовский Даниил Андреевич
аспирант,
Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва
Забелич Борис Юрьевич
студент магистратуры,
Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва
Яковлев Всеволод Ярославович
аспирант,
Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва
Кондрашов Владислав Андреевич
к.х.н., научный сотрудник,
Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва
Насибулин Альберт Галийевич
д.т.н., профессор,
заведующий лабораторией наноматериалов,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
d.krasnikov@skoltech.ru

***Dmitry Krasnikov** **
Ph.D., Researcher,
Skoltech,
Moscow, Russia
Daniil Ilatovskii
PhD student,
Skoltech,
Russia, Moscow
Boris Zabelich
MSc student
Skoltech,
Russia, Moscow
Vsevolod Yakovlev
PhD student,
Skoltech,
Russia, Moscow
Vladislav Kondrashov
Ph.D., Researcher,
Skoltech,
Moscow, Russia
Albert Nasibulin
Dr. Sci., Professor, Head of the Laboratory of Nanomaterials,
Skoltech,
Moscow, Russia
**Corresponding (participant) author:*
d.krasnikov@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Генератор наночастиц методом искрового разряда использован для создания реакторов масштабируемого аэрозольного CVD-синтеза однослойных углеродных нанотрубок. Систематическое исследование показало, что генератор обеспечивает контроль над размером частиц катализатора и, следовательно, ростом нанотрубок. Связь между параметрами нанотрубок и особенностями генератора искрового разряда была выявлена с использованием комплексного набора физико-химических методов. Используемая архитектура обеспечила пространственное разделение процессов образования наночастиц и зарождения нанотрубки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; тонкие пленки; генерация наночастиц; искровой разряд.

Однослойные углеродные нанотрубки являются классом материалов с широким диапазоном характеристик, зависящих в первую очередь от структуры индивидуальных нанотрубок, морфологии их вторичных образований, доли примесей и т.д. Привлекательные свойства идеализированных нанотрубок позволяют рассматривать их в качестве перспективного компонента изделий следующего поколения для различных областей человеческой жизнедеятельности: оптоэлектроника, энергетика, конструкционные материалы и т.п. 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 (CVD). 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 [1] развит новый тип реакторов для создания однослойных углеродных нанотрубок – установки аэрозольного CVD синтеза с генератором наночастиц методом искрового разряда (рис. 1). Систематическое исследование влияния реакционной среды, состава катализатора и организации процесса на протекание роста показало высокий уровень масштабируемости. При этом сравнение развитого метода с классическим аэрозольным CVD с использованием ферроцена в качестве источника катализатора позволило выявить ключевые особенности механизма роста однослойных углеродных 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 ориента-

цией, а также узким и заранее заданным распределением по длине.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01787).

Список используемых источников

1. A spark discharge generator for scalable aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes with tailored characteristics / D. Krasnikov, B. Zabelich, A. Nasibulin, V. Iakovlev, A. Tsapenko, S. Romanov, A. Alekseeva, A. Grebenko // Chem. Eng. J, 2019, Vol. 372, pp. 462-470.

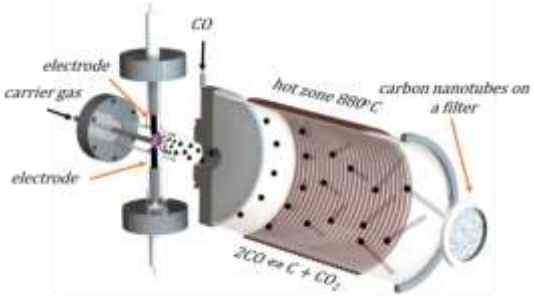


Рис.1. Схематичное изображение реактора с генератором наночастиц методом искрового разряда.

AEROSOL SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES WITH TAILORED CHARACTERISTICS USING A SPARK DISCHARGE GENERATOR

ABSTRACT

A spark discharge generator for robust aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes was developed. The systematic study has shown the generator to provide a facile and repeatable route to precisely control the size of the catalyst particle and, consequently, carbon nanotube growth. The relation between the parameters of nanotubes and features of a spark discharge generator have been revealed using a comprehensive set of methods. The design used has resulted in spatial separation of the nanoparticle formation and carbon nanotube nucleation processes.

Keywords: carbon nanotubes; thin films; spark discharge.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА GO-AG И GO-CUO НА МИКРОПРОРОСТКИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ НА ЭТАПЕ АДАПТАЦИИ В ЗАКРЫТОМ ГРУНТЕ

Кульницкий Борис Арнольдович*
Д.ф.-м.н., зав. лабораторией,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк
Караева Аида Разимовна
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., зав. отделом
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк
Урванов Сергей Алексеевич,
к.х.н., младший научный сотрудник
ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
**Автор-корреспондент (участник):*
boris@tisnum.ru

Boris Kulnitskiy*
D. Sci Phys Math, Head of Lab,
FSBI TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia
Aida Karaeva
PhD in Chemistry, leading researcher,
FSBI TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,
Vladimir Mordkovich
D. Sc Chem, Head of Department
Moscow, Troitsk, Russia
Sergey Urvanov
PhD in Chemistry, junior researcher
FSBI TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,
**Corresponding (participant) author:*
boris@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе методом химического осаждения из газовой фазы были синтезированы конические углеродные нанотрубки. Исследования на высокоразрешающем электронном микроскопе JEM-2010 показали, что среди углов при вершине конуса доминируют углы в 5°, 10°, 15° и 20° вне зависимости от того, присутствует ли в них каталитическая частица. Это свидетельствует о том, что, по крайней мере, часть трубок имеет структуру свертки. Образование угла в 5° может быть объяснено двумя разными механизмами. Исследованы особенности разрушения катализатора внутри нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; просвечивающая электронная микроскопия; свертка

ТЕМ анализ показал наличие только углеродных нанотрубок конического типа. Нанотрубки конической формы могут представлять собой как вложенные друг в друга конусы, так и иметь структуру свертки. На изображениях, полученных в электронном микроскопе, нанотрубки со структурой свертки визуально неотличимы от вложенных друг в друга конусных нанотрубок. Отличить их можно по углу при вершине. Оказалось, что чаще других встречаются углы при вершине в 5°±1° и 10°±1°. Первый угол мы обнаружили в 17 случаях, а второй – в 18 случаях. Углы в 20°±1° и 30°±1° встретились по 11 раз. По три-четыре раза встречались углы в 25°±1° и 49°±1°. Часть трубок содержала наполнитель, а оставшиеся трубки были полыми внутри. При этом одни и те же углы встречались как в заполненных, так и в пустых трубках. На рис. 1. показан фрагмент полой конической трубки с углом при вершине в 10° (a) и соответствующее быстрое Фурье преобразование (b).

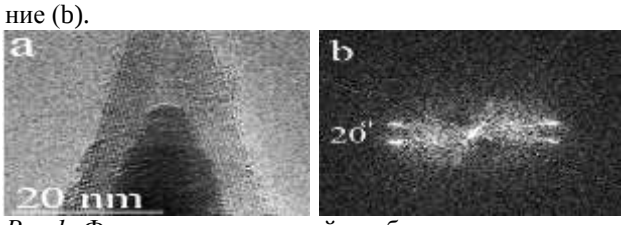


Рис.1. Фрагмент конической трубки с наполнителем (a) и углом при вершине в 20° and (b) быстрое Фурье преобразование от (a). Полуугол – около 10°.

На рис. 2a показаны две частицы внутри нанотрубки, а на рис. 2b – три частицы внутри нанотрубки. В соответствии с формой краев частиц на рис. 2a можно предположить, что исходная большая частица разрушилась в процессе синтеза на две по механизму чашка-конус.

Три частицы внутри нанотрубки на рис. 2b имеют разную кристаллическую структуру: в центральной части находится частица α-железа, и две частицы состава Fe_3C находятся по краям. Цилиндрические образцы некоторых материалов при испытаниях на одноосное растяжение разрушаются по типу чашка-конус.

Исследования показывают, что после образования шейки в центре ее наименьшего сечения начинается отрыв частиц материала друг от друга и образуется симметричная относительно оси образца поперечная трещина. Далее – хрупкое разрушение. Твердость железа равна 180 ГПа. Цементит хрупок, но при этом имеет высокую твердость (HB более 800) и чрезвычайно низкую, практически нулевую пластичность.

Вследствие трехмерного напряженного состояния материал вблизи центра наименьшего поперечного сечения обладает настолько пониженной способностью к пластической деформации, что при растяжении в этой области начинается образование трещины, между тем как материал вблизи поверхности продолжает растягиваться пластически. Этим обстоятельством объясняется, почему центральная часть области разрушения по типу "чашка и конус" имеет хрупкий характер, между тем как вблизи поверхности наблюдается пластический тип разрушения.

Приведенная на рис. 2а форма чашечного излома наиболее типична для вязкого разрушения металлов и сплавов.

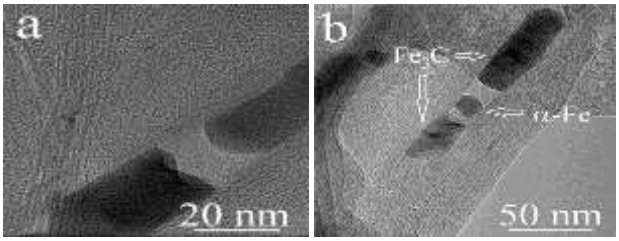


Рис.2. Разрушение как при деформации растяжением. Вязкое разрушение чашка-конус.

Наличие конических трубок с одним и тем же углом, как с катализатором, так и без него, свидетельствует о том, что их образование не связано с катализатором. Металл принимает ту форму, которая задана трубкой. В трубке находится частица альфа-железа. Ее сжимают углеродные слои, и она подвергается деформации растяжением до тех пор, пока не разорвется. Конус-чашка – признак вязкого разрушения.

Список используемых источников

1. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces / A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T. W. Ebbesen // Nature, 1997, Vol. 388, pp. 451-454.

2. Nanocarbons, formed in a hot isostatic pressure apparatus / V. Blank, E. Polyakov, B. Kulnitskiy, A. Nuzhdin, Yu. Alshevskiy, U. Bangert, A. Harvey, H. Davock // Thin Solid Films, 1999, Vol. 346, pp. 86-90.

3. Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls / S. Braga, V. Coluci, S. Legoas, R. Giro, D. Galvão, R. Baughman // Nanoletters, 2004, Vol. 4 (5), pp. 881-884.

TEM STUDIES OF CONICAL SCROLL CARBON NANOTUBES, FORMED BY THE AEROSWOL SYNTHESIS

ABSTRACT

Conical carbon nanotubes were obtained by the method of gas-phase chemical decomposition of a carbon precursor on the surface of a catalytic particle suspended in a carrier gas stream (also known as “aerosol method”). HRTEM study at JEM-2010 microscope showed that the observed angles at the vertex of the cones (apex angles) are predominantly 5°, 10°, 15° and 20° regardless of the presence of a catalyst particle inside the cone. The analysis of the apex angles witnesses that the nanotubes have a scroll type of structure. Two alternative explanations were proposed for the formation of an unconventional apex angle 5°. The peculiarities of destruction of the catalyst particles inside nanotubes were revealed.

Keywords: carbon nanotubes, Transmission Electron Microcopy, scroll.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК АДСОРБЕНТ ДЛЯ ТОЛУОЛА

Кучерова Анастасия Евгеньевна*
к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Ермаков Александр Анатольевич
к.т.н., инженер инжинирингового центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Герасимова Алена Владимировна
инженер инжинирингового центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Инжиниринг нанотехнологий», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Попова Алена Алексеевна
аспирант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник): Anastasia.90k@mail.ru*

Anastasia Kucherova*
PhD in Engineering, Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Aleksandr Ermakov
PhD in Engineering, Engineer, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Alena Gerasimova
Engineer, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Alena Popova
Ph.D.student Tambov State Technical University, Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author: Anastasia.90k@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Изучена эффективность углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» при удалении толуола из водных сред. Данные кинетики сорбции анализировались с помощью простой диффузионной модели Вебера-Мориса и весьма распространенных феноменологических моделей, имитирующих процессы массопереноса с помощью формальных уравнений для химической кинетики – модели Lagregren и модели Ho и McKay. Анализ влияния температуры на равновесную сорбцию показал, что значения свободной энергии Гиббса (ΔG°) варьируется в диапазоне значений, характерных для физической сорбции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; толуол; сорбция; кинетика; термодинамика.

Углеродные нанотрубки (УНТ), являются одним из наиболее широко изученных углеродных наноматериалов. Полая слоистая структура и высокая удельная площадь поверхности позволяют рассматривать УНТ, как перспективный материал для сорбции различных видов органических соединений. Проведенные исследования по сравнению сорбционных свойств УНТ с активированным углем доказывают, что первые гораздо более эффективны при удалении как органических [1], так и неорганических [2] соединений из сточных вод.

Анализ научной литературы показывает, что в исследованиях по удалению органических загрязнителей из водных растворов, как правило, используют функционализированные УНТ с различными привитыми группами. В то же время малоизученными остаются сорбционные свойства одностенных и многостенных УНТ, не имеющих какой-либо дополнительной обработки.

В данной работе исследовано сорбционное поведение не окисленных углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) при очистке водных растворов от толуола. Максимальная сорбционная способность используемых в данной работе УНТ по толуолу составила 141.8 мг/г.

Данные кинетики сорбции анализировались с использованием простой диффузионной модели Вебера-Мориса и весьма распространенных феноменологических моделей, имитирующих процессы массопереноса с помощью формальных уравнений для химической кинетики – модели Lagregren и модели Ho и McKay. В результате обработки кинетических данных показано (табл. 1), что рассмотренные модели являются подходящими, не зависимо от рассматриваемого этапа сорбции, т. е. внутричастичной диффузии (модель Вебера-Мориса) или поверхностной реакции (модели:Lagregren, Ho и McKay.). Следует отметить, что в литературе нет единого мнения по поводу интерпретации формальных уравнений для химической кинетики. Так.уравнение модели кинетики псевдо-первого порядка математически совпадает с уравнением, характерным для диффузионных процессов, но в качестве фиксируемого параметра модели здесь используется значение константы скорости сорбции. Однако, в случае диффузии скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей стадией является химическая кинетика, то скорость сорбции не зависит от вышеперечисленных факторов, а зависит только от концентрации и температуры. Таким образом, когда кинетика сорбционного процесса описывается моделью кинетики псевдо-первого порядка, сорбции вещества предшествует его диффузия.

Применимость модели псевдо-второго порядка обычно сопровождается заключением о протекании химической реакции, лимитирующей кинетику сорбции. Это, очевидно, связано с тем, что каждое известное теоретическое обоснование модели псевдо-второго порядка основано на фундаментальных теориях поверхностных реакций. Одна из самых ранних теоретических интерпретаций данной модели была предложена Azizian в 2008 г. [3], основанная на классической Ленгмюровской модели кинетики сорбции, в которой сорбция рассматривается как химическая реакция, происходящая на энергетически однородной твердой поверхности. Аналогичный подход был представлен Лю и Шеном (2008) [4]. Обе эти работы доказали, что кинетика Ленгмюра может сводиться либо к уравнениям скорости псевдо-первого, либо к уравнениям скорости второго порядка. Однако, существуют работы, в которых модель псевдо-второго порядка рассматривается, как довольно гибкая математическая формула, способная моделировать кинетику сорбции внутреннего массопереноса (диффузия) для систем с плоскими и сферическими частицами [5]. Из выше сказанного следует сделать вывод, что для выявления механизмов исследуемого процесса требуются дополнительные исследования.

Таблица 1.

Кинетические параметры сорбции толуола на УНТ «Таунит-М».

Сорбат	Параметры кинетических моделей							
	Модель Вебера-Мориса		Модель Lagregren			Модель Ho и McKay		
	k_{id}	R^2	K_1	q_L	R^2	K_2	q_{H-M}	R^2
Толуол	17.9	0.99	$36\cdot10^{-3}$	139.63	0,97	$1.3\cdot10^{-4}$	192.31	0,92

Анализ влияния температуры на равновесную сорбцию (табл. 2) показал, что значения свободной энергии Гиббса (ΔG°) варьируется в диапазоне значений, характерных для физической сорбции (от -45,21 кДж/моль до -46,74 кДж/моль). Кроме того, значения ΔG° были идентифицированы, как отрицательные, поэтому была установлена спонтанность процесса сорбции. Положительные значения энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔSº) сорбции свидетельствуют об эндотермическом процессе и увеличении случайности на границе раздела твердая фаза/раствор после сорбции толуола на поверхности УНТ «Таунит-М». Аналогичные результаты были получены в работе [6].

Таблица 2.

Термодинамические параметры сорбции толуола на УНТ «Таунит-М»

Сорбат	Термодинамические параметры					R^2
	ΔGº (кДж/моль)			ΔSº (Дж/моль·К)	ΔHº (кДж/моль)	
	298.15K	303.15K	308.15K			
Толуол	-45.21	-45.98	-46.74	151.81	41.77	0.99

Полученные результаты могут быть полезны при разработке сорбционной технологии очистки природных и сточных вод от толуола с использованием углеродных нанотрубок.

Список используемых источников

1. Competitive adsorption of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes / Y.-H. Li, J. Dinga, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhua, C. Xua, D. Wua, B. Weic // Carbon, 2003, Vol. 41, no. 14, pp. 2787-2792.

2. Fungal biomass composite with bentonite efficiency for nickel and zinc adsorption: A mechanistic study / A. Rashid, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen // Ecological Engineering, 2016, Vol. 91, pp. 459-471.

3. Comments on “Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics” review / S. Azizian // Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 63, no. 2, pp. 249-250.

4. From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption / Y. Liu, L. Shen // Langmuir, 2008, Vol. 24, no. 20, pp. 11625-11630.

5. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbateintraparticle diffusivity / W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski // Adsorption, 2013, Vol. 19, no. 5, pp. 1055-1064.

6. Artificial intelligence for the removal of benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions using iron nanoparticles / A. S. Mahmoud, M. K. Mostafa, S. A. Abdel-Gawad // Water Supply, 2018, Vol. 18, no. 5, pp. 1650-1663.

CARBON NANOTUBES AS AN ADSORBENT FOR TOLUOL

ABSTRACT

The effectiveness of Taunit-M carbon nanotubes for removing toluene from aquatic media was studied. Sorption kinetics data were analyzed using the simple Weber-Maurice diffusion model and very common phenomenological models that simulate mass transfer processes using the formal chemical kinetics equations — the Lagregren model and the Ho and McKay models. The analysis of the temperature effect on the equilibrium sorption showed that the Gibbs free energy (ΔG°) values vary in the range of values characteristic of physical sorption.

Keywords: carbon nanotubes; toluene; sorption; kinetics; thermodynamics.

СИНТЕЗ СФЕРИЧЕСКИХ НАНО ПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ТРЕХСТРУЙНОЙ КАМЕРОЙ СМЕШЕНИЯ

Моссэ Альфред Львович*
д.т.н., главный научный сотрудник,
Институт тепло- и массообмена НАНБ,
Беларусь, г. Минск
Паскалов Георгий
к.т.н., генеральный директор,
Inc. «Plasma Microsystems»,
США, г. Лос-Анжелес
**Автор-корреспондент (участник):*
alfmosse@gmail.com

Alfred Mosse*
DScTech, Full Professor, Chief Researcher,
HMTI NAMB,
Minsk, Belarus
George Paskalov
PhD in Tech, GEO,
Inc. «Plasma Microsystems»,
USA, Los-Angeles
**Corresponding (participant) author:*
alfmosse@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследуется возможность использования плазменного реактора с трехструйной камерой смешения для получения нанопорошков углеродных и композиционных материалов. Показано, что возможность формирования необходимых профилей температур определяет преимущества реакторов такого типа при обработке дисперсных материалов.

Ключевые слова: плазменный реактор; трехструйная камера смешения; нанопорошок углерода; профиль температур.

Одно из важнейших направлений нанотехнологий – получение наноразмерных порошков углерода. С развитием фундаментальных научных аспектов направления огромное значение приобретает разработка прикладных задач, касающихся технологии производства и применения таких материалов. Большое практическое значение имеют методы получения нанопорошков, при которых образование наночастиц происходит в экстремальных условиях (высокие температуры и скорость процесса), что приводит к формированию неравновесной структуры дисперсной фазы. Поэтому, в первую очередь, обращают на себя внимание технологии, основанные на процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. В России, странах СНГ и дальнего зарубежья в настоящее время в ряде организаций уже создано опытное оборудование для производства нанопорошков плазменными методами, эксплуатация которого показывает перспективность дальнейшего развития направления до промышленного уровня. Однако, современный уровень развития плазменного аппаратостроения не позволяет осуществить массовое производство нанопорошков с прогнозируемыми свойствами.

Поскольку свойства всех высокодисперсных порошков в значительной степени определяются способами их получения, технологии использования плазменных нанопорошков также должны разрабатываться с учетом особенностей их синтеза. Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью дальнейшего развития плазменной технологии получения нано порошков, позволяющей как организовать их производство в массовых количествах, так и создать новые продукты и технологические процессы с их использованием

На основании анализа результатов исследований плазма-химических процессов переработки различных композиционных материалов и металлов с целью получения нанопорошков, а также других работ по исследованию процессов смешения и теплообмена в плазменных реакторах различного типа [1-3], показаны эффективность и перспективность плазменных реакторов с трехструйной камерой смешения для обработки дисперсных материалов и диспергированных растворов. Это подтверждается и достаточно широким использованием реакторов такого типа в опытно-промышленных и промышленных условиях.

Плазменные реакторы с трехструйной камерой смешения, в определенных случаях, характеризуются достаточно равномерным профилем температуры и скорости в начальном сечении канала, т.е. в плоскости ввода плазменных струй. А также возможностями организации осесимметричного или распределенного ввода обрабатываемых материалов, и возможности повышения мощности и производительности реактора за счет увеличения числа плазмотронов и единичной мощности каждого из них. К перечисленным преимуществам плазменных реакторов такого типа, следует отнести возможность компоновки, на основе многоструйной камеры смешения, одно-, двух- и многоступенчатых (многомодульных) схем реакторов, что также способствует повышению уровня их мощности и эффективности. Это также расширяет возможности технологического использования за счет формирования структуры плазменного потока с определенным и даже предварительно заданным распределением температур по сечению и длине канала реактора.

На основании результатов экспериментальных исследований, численных расчетов и моделирования плазменных реакторов разработана техническая документация и реализован ряд проектов плазменных технологических установок с трехструйными реакторами различной модификации с суммарной подведенной мощностью от 40 до 200 кВт и более, которые используются для исследований и практической реализации различных технологических процессов. В том числе и для синтеза нано размерных частиц углерода и различных композиционных материалов. На рис. 1 представлена технологическая установка с трехструйным плазменным реактором.

Получены опытные количества углеродных наноматериалов, которые подвергали физико-химическому исследованию методами БЭТ (по адсорбции паров азота), рентгенофазового анализа,

электронной микроскопии, КР-спектроскопии, а также химической обработке для экстракции фуллеренов.

Рис. 1. Технологическая установка с трехструйным плазменным реактором.

Установлено, что средняя дисперсность синтезируемых материалов составляет 9 нм и ниже, а содержание углеродных наноструктур (фуллеренов C_{60}, C_{70} и возможно много стенных УНТ) в продукте достигает 10 – 15 %. Установлено, что область режимных параметров в процессе синтеза будет следующей: мощность плазмотрона 25 – 70 кВт; производительность по углеводородному сырью 10 – 25 кг/ч; температура в реакционной зоне регулируется в интервале от 1000 до 2500 К.

Список используемых источников

1. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. / А. Л. Моссе, И. О. Буров // Минск: Наука и техника, 1980. 205 с.

2. Аддитивные технологии и изделия из металла. / В. М. Довбыш, П. В. Забеднов, М. А. Зленко // 2014. 57 с.; http://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf

3. Site selection for installing plasma incinerator reactor using the GIS in Rudsar county, Iran. Environmental Monitoring and Assessment / Mehdi Abedi-Varaki, Mehri Davtalab // Published in Environmental Monitoring and Assessment, 2016, Vol. 188 (6).

4. Исследование полей тепловых и газодинамических параметров потока в плазмаструйном реакторе. / Н. А. Зыричев, В. М. Маркушин, А. А.Овчинников // Тезисы 4-го Всесоюзного симпозиума по плазмохимии, Днепропетровск, 1984.

5. Теплообмен в плазменных реакторах с многоструйной камерой смешения. / А. Л. Моссэ // Сб. Тепло- и массоперенос в плазмохимических процессах : Материалы международной школы-семинара, Мн., ИТМО АН БССР. - 1995. С. 112-123.

6. Тепловые характеристики плазменных реакторов с многоструйными цилиндрическими и коническими камерами смешения. / И. С. Буров, Е. М. Ермолаева, В. К. Забродин, А. Л. Моссэ // Мн. Известия АН БССР. - 1983. - № 4. - С. 85.

7. Исследование влияния концентрации на межкомпонентный теплообмен в конусной камере смешения. / Е. М. Ермолаева, А. Н. Кнак, И. А. Двинденко // Тезисы 4-го Всесоюзного симпозиума по плазмохимии, Днепропетровск. - 1984. - С. 31.

8. Многоструйная камера смешения плазменного нагревательного устройства. / И. С. Буров, Е. М. Ермолаева, А. Л. Моссэ // В кн.: Исследование плазмохимических процессов и устройств. Мн, ИТМО АН БССР, 1975.

9. Synthesis of ultrafine titanium nitride powder in plasma reactor with conic mixing chamber, Production and Application of Low Temperature Plasma / E. M. Ermolaeva, A. N. Knak, I. A. Dvindenko, A. L. Mosse, // Ilnstitut of Heat and Mass Transfer, Minsk, 1988, pp. 83-91.

SYNTHESIS OF SPHERICAL NANOPROUSHERS OF CARBON MATERIALS, IN A PLASMA REACTOR WITH A THREE-STRETCH MIXING CAMERA

ABSTRACT

The possibility of using a plasma reactor with a three-jet mixing chamber for the spheroidization of nano powders of carbon and composite materials is being investigated. It is shown that the possibility of forming the necessary temperature profiles determines the advantages of reactors of this type when processing dispersed materials.

Keywords: Plasma reactor; three-jet mixing chamber; nano powders; temperature profile.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Борознин Сергей Владимирович*
к.ф.-м.н., доцент,
доцент кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Борознина Наталья Павловна
к.ф.-м.н., доцент,
доцент кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Запороцкова Ирина Владимировна
д.ф.-м.н., профессор, директор
Института приоритетных технологий ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Запороцков Павел Александрович
к.ф.-м.н., доцент кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Ярмак Владимир Алексеевич
к.т.н., доцент кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Смирнов Константин Олегович
Старший преподаватель
кафедры судебной экспертизы
и физического материаловедения ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
**Автор-корреспондент (участник):*
boroznin@volsu.ru

Sergey Boroznin*
Cand. Sc. Physics and Mathematics,
Associate professor,
department of forensic enquiry, VolSU,
Russia, Volgograd
Boroznina Natalia
Cand. Sc. Physics and Mathematics,
Associate professor,
department of forensic enquiry, VolSU,
Russia, Volgograd
Zaporotskova Irina
DSc Physics and Mathematics, professor,
director of institute of Priority Technologies, VolSU,
Russia, Volgograd
Zaporotskov Pavel
Cand. Sc. Physics and Mathematics,
Associate professor department of forensic enquiry,
VolSU,
Russia, Volgograd
Yarmak Vladimir
Cand. of Technical Sc.
Associate professor,
department of forensic enquiry, VolSU,
Russia, Volgograd
Smirnov Konstantin
PhD department of forensic enquiry, VolSU,
Russia, Volgograd
**Corresponding (participant) author:*
boroznin@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрено влияние примесных атомов бора на свойства углеродных нанотрубок с образованием структуры типа BC_3, полученной путем скручивания квазипланарной формы карбида бора, которая по своему строению схожа с графитом. Полуэмпирическим методом MNDO в рамках модели молекулярного кластера проведены расчеты полной энергии РЭЯ квазипланарного гексагонального карбида бора, оптимизирована геометрия структуры и проведены расчеты полной энергии РЭЯ однослойных бороуглеродных BC_3 нанотруб.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; бороуглеродные нанотрубки; квазипланарная структура; энергия деформации; электропроводности.

Для создания новых материалов, которые могут найти различное применение в науке и технике, в том числе в нанотехнологии и наноэлектронике, активно проводились исследования, направленные на поиск новых неуглеродных нанотрубок среди других классов неорганических соединений. Для этого был проведен ряд теоретических и экспериментальных работ [1], в результате которых было установлено, что одним из способов структурного модифицирования УНТ является замещение части атомов углерода поверхности на другие атомы. В частности, возможно создание так называемых бороуглеродных нанотрубок BC_n, n = 1, 3, 5, где часть атомов углерода замещены в пределах гексагона на один или несколько атомов бора [2]. Таким образом могут быть сконструированы бороуглеродные слои и бороуглеродные нанотрубки различных конфигураций, которые обладают интересными электронно-энергетическими характеристиками, зависящими от взаимного расположения атомов бора и углерода в них [3, 4]. Поэтому исследование влияния такого модифицирования на свойства нанотрубок представляет собой интересную задачу, которая решалась в процессе данного исследования.

В работе рассмотрены три возможных варианта атомного упорядочения углерода и бора в монослоях BC_3 – так называемые типы А, Б и В.

Таблица 1.

Полная энергия РЭЯ однослойных BC_3 нанотруб (n, n).

(n, n)	Энергия, эВ		
	Тип А	Тип Б	Тип В
(4, 4)	-10787.57	-10799.94	-10799.94
(6, 6)	-16199.63	-16175.06	-16194.87
(8, 8)	-17995.23	-17511.94	-17540.98
(10, 10)	-27017.12	-26978.37	-27006.74
(12, 12)	-27035.17	-26277.55	-26316.77

Полуэмпирическим методом MNDO в рамках модели молекулярного кластера были проведены расчеты полной энергии РЭЯ. А затем, были проведены расчеты полной энергии РЭЯ однослойных нанотруб (n, n), полученные путем скручивания квазипланарного гексагонального карбида бора. Рассмотрены фрагменты однослойных трубок (n, n) ти-

па, где n = 4, 6, 8, 10, 12. Длина связи между соседними атомами при оптимизации геометрии структур оказалась равной 1.4 Å. Количество (N) атомов в кластере было аналогичным числу их в кластере квазипланарного нанослоя. Расчеты проводились с применением метода MNDO с использованием модели молекулярного кластера. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

На основе полученных результатов рассчитана энергия деформации BC_3 нанотруб (n, n).

Таблица 2.

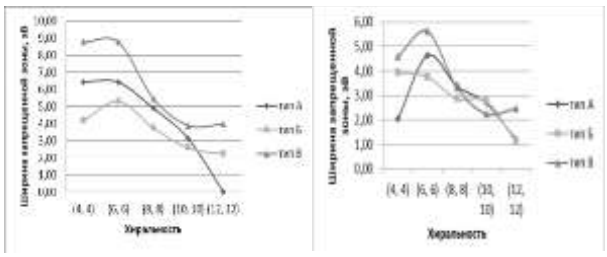
Энергия деформации РЭЯ BC_3 нанотруб (n, n).

(n,m)	Энергия деформации, эВ		
	Тип А	Тип Б	Тип В
(4, 4)	24.05	53.62	16.58
(6, 6)	31.93	31.27	26.60
(8, 8)	33.25	10.45	26.97
(10, 10)	42.55	40.06	30.21
(12, 12)	70.94	31.44	10.00

Были проведены расчеты ширины запрещенной зоны для РЭЯ квазипланарного гексагонального карбида бора BC_3 и РЭЯ однослойных BC_3 нанотруб с взаимным упорядочением атомов В и С типов А, Б и В. Исследование проводилось методом DFT с функционалом B3LYP. После проведения оптимизации длина связи была равна 1.4 Å. В рассчитываемых кластерах трубок и плоских структур содержалось равное количество атомов: по 96, 144, 160, 240 и 240 атомов соответственно для (4, 4), (6, 6), (8, 8), (10, 10) и (12, 12) структур.

Проведя анализ данных, можно сказать, что однослойные BC_3 нанотрубы, как и их квазипланарная форма, являются диэлектриками. Также наблюдается тенденция уменьшения ширины запрещенной зоны с ростом размеров кластера для квазипланарной формы и увеличением диаметра для нанотруб (рис. 1).

В ходе проведения данного исследования углеродных нанотубуленов, структурно модифицированных атомами бора с образованием структуры BC_3 трех типов взаимной ориентации атомов бора и углерода: А, Б и В, были получены следующие результаты: при расчете энергии деформации выяснилось, что наиболее стабильными являются структуры с В типом взаимной ориентации В и С. Наименее устойчивым оказался тип А; при оценке ширины запрещенной зоны исследуемые структуры показали диэлектрические свойства. Однако, с ростом диаметром нанотруб ширина запрещенной зоны стабильно уменьшалась.



а) б)

Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от хиральности: а) нанотруб; б) соответствующих им квазипланарных слоев.

В ходе проведения данного исследования углеродных нанотубуленов, структурно модифицированных атомами бора с образованием структуры BC_3 трех типов взаимной ориентации атомов бора и углерода: А, Б и В, были получены следующие результаты: при расчете энергии деформации выяснилось, что наиболее стабильными являются структуры с В типом взаимной ориентации В и С. Наименее устойчивым оказался тип А; при оценке ширины запрещенной зоны исследуемые структуры показали диэлектрические свойства. Однако, с ростом диаметром нанотруб ширина запрещенной зоны стабильно уменьшалась.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005.

Список используемых источников

1. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование / А. Л. Иановский // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 3. – С. 203−224.
2. Rubio, A. Electronic Properties of Tubule Forms of hexagonal BC_3 / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. - P. 18360-18366.
3. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб / И. В. Запороцкова, Е. В. Перевалова, Д. И. Поликарпов, С. В. Борознин // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. – № 6. – С. 81-86.
4. Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / G. G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, A. Rubio // Phys. Rev. B., 2004, Vol. 69, pp. 245403.

INFLUENCE OF IMPURITY BORON ATOMS ON THE PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The effect of impurity boron atoms on the properties of carbon nanotubes with the formation of a BC3 type structure obtained by twisting a quasiplanar form of boron carbide, which is similar in structure to graphite, is considered. Using the MNDO semi-empirical method, in the framework of the molecular cluster model, we calculated the total energy of the REE of quasi-planar hexagonal boron carbide, optimized the geometry of the structure, and calculated the total energy of the REE of single-layer boron-carbon BC3 nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, boron-carbon nanotubes, quasiplanar structure, strain energy, electrical conductivity.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попова Алёна Алексеевна*
аспирант,
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент,
Кучерова Анастасия Евгеньевна
к.т.н., доцент,
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент,
Таров Дмитрий Владимирович
аспирант,
Зеленин Андрей Дмитриевич
инженер,
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
alyona.popova.93@list.ru

Alena Popova*
PhD student,
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor,
Anastasia Kucherova
PhD in Engineering, Associate Professor,
Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Dmitriy Tarov
PhD student
Andrew Zelenin
engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
alyona.popova.93@list.ru

АННОТАЦИЯ

Впервые при анализе поведения нанодисперсного материала для расчета оборудования использован традиционный подход. Рассмотрены особенности поведения нанодисперсного слоя и отдельных наночастиц. Сформулированы зависимости и даны рекомендации по проектированию бункерного узла. Результаты апробированы, они показали высокую сходимость при практической реализации.

Ключевые слова: нанодисперсный материал; физико-механические характеристики; проектирование и расчет оборудования.

Сегодня нанотехнологии плавно переходят из разряда фундаментальных и теоретических исследований, лабораторных и демонстрационных образцов в разряд опытно-промышленного и серийного производства, подразумевающего стабильное качество продукции – будь то непосредственно углеродные материалы (УНМ) или оборудование для их получения или обработки. При этом на первое место выходят не сами УНМ, а именно аппаратурно-технологическое оформление процесса производства, обеспечивающее гарантированные характеристики получаемого функционального наноматериала. Медицина и фармакология, производство сорбентов, полимеров и строительных материалов, порошковая металлургия – это лишь небольшой перечень областей, где востребованы точные знания о физико-механических характеристиках нанодисперсного материала (НДМ), состоящего из сплошной среды – газа или жидкости – и дисперсных наночастиц НДМ, и особенностях технологического оборудования при их применении, с учетом масштабирования и реальных условий производства [1, 2]. Исследованию характеристик НДМ посвящено большое количество работ, авторы которых отмечают полную аналогию в его свойствах и свойствах дисперсных сыпучих материалов (в том числе порошков и промышленных пылей). Таким образом, появляется возможность в применении подходов в расчете и конструировании оборудования для наноиндустрии, как наиболее динамично развивающейся области инновационных материалов и технологий, основанных на классических подходах [3 – 5].

Авторами данной работы рассмотрена конструкция устройства узла подачи НДМ, состоящей из бункера, виброднища и наклонной лопасти, и проведен оптимизационный синтез, состоящий в сочетании отдельных узлов, каждый из которых обеспечивает определенное состояние слоя наночастиц. В качестве допущений были приняты следующие этапы состояния НДМ: в бункере – неподвижный слой (наночастицы в постоянном контакте друг с другом); на виброднище – наночастицы в виброожиженном слое (хаотическое перемещение наночастиц); на наклонной лопасти – в скатывающемся слое (упорядоченное слоистое движение); отрыв от края лопасти и падение наночастиц в веере – свободное одночастичное движение (до завала) [6 – 8].

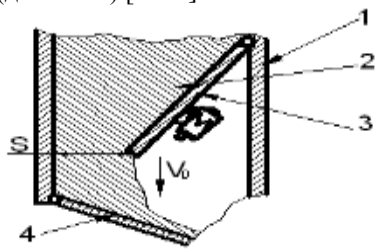


Рис. 1. Схема движения НДМ при истечении из бункерного устройства: *1* – НДМ; *2* – бункер; *3* – виброднище; *4* –направляющая лопасть.

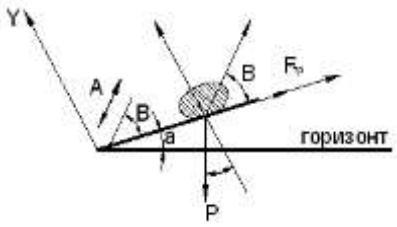


Рис. 2. Схема действия сил на наночастицу при наложении вибрации.

Анализируя движение НДМ из бункера, сначала вдоль вибродница, затем по направляющей лопасти, а после – при падении в веере, был сделан ряд выводов и допущений о свойствах движущегося слоя нанодисперсного материала. В связи с этим можно сказать, что скорость наночастиц по высоте веера потока материала будет возрастать. Коэффициент разрыхления потока (порозность потока наночастиц) при падении НДМ будет прямо пропорционален высоте и скорости наночастиц. На скорость разгона потока на направляющей лопасти будут оказывать влияние, помимо физико-механических свойств НДМ, также угол ее наклона. Ширина раскрытия веера потока нанодисперсного материала будет меняться лишь до некоторой высоты, а после будет оставаться практически постоянной, на производительность питателя будут влиять площадь зазора и угол наклона направляющей лопасти, тогда как влияние физико-механических свойств НДМ будет снижено из-за наличия вибровоздействия.

Таким образом, предложен общий подход к оптимизационному синтезу оборудования для подачи нанодисперсных материалов, основанный на трехэтапном подходе. Установлены особенности поведения нанодисперсного слоя на каждом этапе при подаче НДМ из бункера на его последующую обработку.

Список используемых источников

1. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для наноиндустрии и технология его изготовления / А. Г. Ткачев, А. И. Попов, И. Н. Шубин // Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 132 с.

2. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев // М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

3. Определение размера частиц углеродных наноструктурированных материалов, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси на металлическом катализаторе. / Ю. А. Ферапонтов, М. А. Ульянова, А. И. Букатин, А. Г. Ткачев, И. Н. Шубин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 13. – №1 (А). – С. 94-10.

4. Характеризация свойств наномодифицированных материалов функционализированными углеродными нанотрубками / А. А. Попова, И. Н. Шубин, Д. В. Таров // Эл. журнал: Современные научные исследования и разработки. – 2018. – Т. 1. – № 11 (28). – С. 545-548.

5. Определение углов и коэффициентов трения углеродных наноматериалов / В. Ф. Першин, Т. Х. К. Алсайяд, Т. В. Пасько, А. А. Пасько // Ползуновский вестник. – 2018. – № 4. – С. 184-188.

6. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. / Е. И. Андрианов // М.: Химия. – 1982. – С. 256.

7. Вибрационная техника в химической промышленности / В. Д. Варсанофьев, Э. Э. Кольман-Иванов // М.: Химия. – 1985. – С. 240.

8. Методика проектирования аппаратурного оформления производств углеродных нанотрубок и полупродуктов на их основе / А. В. Рухов, Д. В. Таров, Т. П. Дьячкова, Н. В. Орлова, И. Н. Шубин, В. П. Таров // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология. – 2019. – № 3. – С. 94-101.

FEATURES OF DESIGN AND CALCULATION OF EQUIPMENT FOR NANODISPERSE MATERIALS

ABSTRACT

For the first time, when analyzing the behavior of nano-dispersed material, a traditional approach was used to calculate equipment. The features of the behavior of the nanodispersed layer and individual nanoparticles are considered. Dependencies are formulated and recommendations are given on the design of a bunker site. The results were tested and showed high convergence in practical implementation.

Keywords: nano-dispersed material, physical and mechanical characteristics, design and calculation of equipment.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МОДЕЛЯХ БИОСЕНСОРОВ И БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Решетилов Анатолий Николаевич*
д.х.н., профессор, заведующий лабораторией,
ФИЦ ПНЦБИ РАН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН,
Россия, г. Пущино
Плеханова Юлия Викторовна
к.б.н., научный сотрудник,
ФИЦ ПНЦБИ РАН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН,
Россия, г. Пущино
Тарасов Сергей Евгеньевич
к.б.н., научный сотрудник,
ФИЦ ПНЦБИ РАН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН,
Россия, г. Пущино
Китова Анна Евгеньевна
к.б.н., научный сотрудник,
ФИЦ ПНЦБИ РАН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН,
Россия, г. Пущино
Мария Ассунта Синьоре
научный сотрудник,
Институт микроэлектроники и микросистем,
Лечче, Италия
Колесов Владимир Владимирович
к. ф.-м. н., заведующий лабораторией,
ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Россия, Москва,
**Автор-корреспондент (участник)*
anatol@ibpm.pushchino.ru

Anatoly Reshetilov*
DSc Chem, Head of the Laboratory,
PSCBR RAS G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Russia, Pushchino
Yulia Plekhanova
PhD in Biology, Researcher,
PSCBR RAS G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Russia, Pushchino
Sergey Tarasov
PhD in Biology, Researcher,
PSCBR RAS G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Russia, Pushchino
Anna Kitova
PhD in Biology, Researcher,
PSCBR RAS G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Russia, Pushchino
Maria Assunta Signore
Researcher,
CNR, Institute for Microelectronics and Microsystems, Via Monteroni, Lecce, Italy
Vladimir Kolesov
PhD in Physics and Mathematics,
V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
anatol@ibpm.pushchino.ru

АННОТАЦИЯ

При создании микробных биотопливных элементов (мБТЭ) и ферментных биосенсоров были использованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и терморасширенный графит (ТРГ). Показано, что модификация мБТЭ МУНТ приводит к увеличению максимальной удельной мощности на 25 %. Использование МУНТ в биосенсорах на основе глюкозооксидазы (ГОД) и полиэлектролитных микрокапсул (ПЭК) приводит к значительному снижению активного сопротивления ПЭК от 2560 до 25 кОм. Модификация ТРГ алкогольоксидазного и ГОД-биосенсоров на основе электродов, полученных методом матричной печати, приводит к снижению внутреннего сопротивления измерительного электрода в 2 раза.

Ключевые слова: МУНТ; терморасширенный графит; биотопливный элемент; биосенсор.

Взаимодействие наноматериалов (НМ) различной природы с микроорганизмами (МО) и ферментами в составе биосенсоров и биотопливных элементов широко исследуется в последнее время. Спектр исследуемых НМ довольно широк. Наибольшее количество публикаций посвящено таким углеродным материалам, как одно- и многостенные нанотрубки, которые приводят к снижению сопротивления переноса заряда электрода за счет увеличения проводимости. Разработан графеноподобный материал – терморасширенный графит (ТРГ), обладающий высокой электропроводностью, большой удельной поверхностью, химической стойкостью и биосовместимостью [1]. Для оценки эффектов НМ широко используют изменения биоэлектрокаталитических характеристик, которые являются основными параметрами электродов (анодов/измерительных электродов) в биосенсорах или микробных биотопливных элементах – мБТЭ. В представленном материале рассмотрены эффекты влияния НМ на мБТЭ и ферментные биосенсоры. Бактерии рода *Gluconobacter* рассматривались, как модельный биоматериал при создании мБТЭ. В качестве биологически чувствительного элемента биосенсоров были использованы ферменты алкогольоксидаза (АО) и глюкозооксидаза (ГОД).

Углеродные нанотрубки. Совместная иммобилизация бактериальных клеток *G. oxydans* и нанотрубок в геле хитозана на поверхности биоанода приводила к увеличению мощности БТЭ на 25 % и снижению внутреннего сопротивления на 13 % по сравнению с мБТЭ на основе спектральных графитовых электродов [2]. В качестве практического применения мБТЭ производили накопление электрической энергии с помощью конвертера на конденсаторе емкостью 6800 мкФ, заряжаемом от начального напряжения 0.4 В до 3.2 В. Накопленную энергию использовали для длительного питания биосенсорного электрода, а также кратковременного питания Bluetooth-передатчика с тремя сенсорами, миниатюрного электродвигателя и светодиода [3].

Исследованы биохимические параметры многослойных мембранных структур при их модификации многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Такие структуры представляли собой полиэлектролитные микрокапсулы (ПЭК), содержащие глюкозооксидазу (ГОД). Исследование импедансных спектров показало, что модификация ПЭК МУНТ приводит к значительному снижению активного сопротивления ПЭК от 2560 до 25 кОм. На циклических вольт-амперных характеристиках показан рост тока при модификации МУНТ многослойных структур. Полиэлектролитные микрокапсулы на основе многослойных мембран, содержащих фермент и МУНТ могут быть использованы при разработке мБТЭ для снижения общего сопротивления в системе и увеличения срока жизни биокатализатора.

Терморасширенный графит. Благодаря своей слоисто-волокнистой структуре ТРГ легко прессуется и формуется в электроды, а также имеет высокую удельную поверхность, достигающую значений 2000 $м^2/г$ [1]. Электроды из ТРГ позволяют использовать мембранные фракции (МФ) микробных клеток *Gluconobacter* в качестве альтернативного биокатализатора [4]. По сути МФ являются частями клеточной мембраны и содержат в себе различные клеточные мембранные структуры, в том числе мембранные PQQ-зависимые дегидрогеназы (ДГ). Авторы работы [4] впервые показали, что электроокисление этанола на биоаноде, содержащем МФ, иммобилизованные на ТРГ, может протекать по двум механизмам – механизму прямого электронного переноса и механизму медиаторного переноса.

Электроды, полученные методом матричной печати (МПЭ), были модифицированы ТРГ и АО либо ГОД. Исследование хроноамперометрических и циклических вольт-амперных характеристик показало, что модификация МПЭ ТРГ приводит к росту значений регистрируемых токов. Чувствительность в области линейного диапазона АО- и ГОД-ТРГ-биосенсоров в 7 раз превосходила чувствительность биосенсоров без нанесения ТРГ и составляла 2.43 мкА/мМ для АО-ТРГ-биосенсоров и 3.89 мкА/мМ для ГОД-ТРГ-биосенсоров.

Анализ имеющихся в литературе данных по созданию мБТЭ с новыми характеристиками говорит о том, что одной из тенденций является разработка малогабаритных планарных и объемных мБТЭ. Для таких систем будут требоваться, соответственно, малогабаритные электроды – анод и катод. Графеноподобные материалы обладают свойствами, обеспечивающими их использование при конструировании малогабаритных мБТЭ – так, они имеют высокое соотношение "поверхность/объем", обладают высокой электропроводностью, высокой прочностью, а также биосовместимостью. Применение комплекса «НМ – МО» расширяет спектр возможностей и позволяет разрабатывать эффективные устройства нового поколения.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 18-57-7802 Инновационные интегральные микросистемы для гибридной генерации энергии.

Список используемых источников

1. Композиционные материалы на основе терморасширенного графита / В. Н. Горшенев, А. С. Илюшин, В. В. Колесов, А. С. Фионов, Н. Г. Петрова // Перспективные материалы. –2008. – Т. 1. – № 6. – С. 351-355.
2. Electrochemical assessment of the interaction of microbial living cells and carbon nanomaterials / Y. Plekhanova, S. Tarasov, A. Bykov, A. Reshetilov // IET Nanobiotechnology, 2019, Vol. 13, no. 3, pp. 332-338. 2018/12/24. DOI: 10.1049/iet-nbt.2018.5172
3. Effects of polymer matrices and carbon nanotubes on the generation of electric energy in a microbial fuel cell / Y. Plekhanova, S. Tarasov, V. Kolesov, I. Kuznetsova, M. Signore, F. Quaranta, A. Reshetilov // Membranes, 2018, Vol. 8, no. 4, pp. 99; doi:10.3390/membranes8040099.
4. Mediator-free bioelectrocatalytic oxidation of ethanol on an electrode from thermally expanded graphite modified by *Gluconobacter oxydans* membrane fractions / A. N. Reshetilov, A. E. Kitova, V. V. Kolesov, A. I. Yaropolov // Electroanalysis, 2015, Vol. 27, no. 6, pp. 1443–1448.

APPLICATION OF THERMALLY EXTENDED GRAPHITE AND CARBON NANOTUBES IN MODELS OF BIOSENSORS AND BIOFUEL CELLS

ABSTRACT

When creating microbial biofuel cells (BFC) and enzyme biosensors, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and thermally expanded graphite (TRG) were used. It is shown that the modification of BFC MWCNT leads to an increase in the power density by 25%. The use of MWCNT in biosensors based on glucose oxidase (GOD) and polyelectrolyte microcapsules (PEC) leads to a significant decrease in the active resistance of PEC from 2560 to 25 kΩ. Modification by TRG alcohol oxidize and GOD biosensors based on screen printed electrodes leads to a decrease in the internal resistance of the work electrode by 2 times.

Keywords: MWCNT; thermally expanded graphite; biofuel cell; biosensor

АДСОРБЦИЯ ЛИТИЯ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ (7,7) ВБЛИЗИ ДЕФЕКТА ОДИНОЧНОЙ ВАКАНСИИ

Созыкин Сергей Анатольевич*
к.ф.-м.н., доцент
Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ),
Россия, г. Челябинск
**Автор-корреспондент (участник):*
sozykinsa@susu.ru

Sergey Sozykin*
PhD in Physics and Mathematics,
Associate Professor,
South Ural State University,
Chelyabinsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
sozykinsa@susu.ru

АННОТАЦИЯ

В рамках метода функционала электронной плотности были исследованы комплексы из атома лития и углеродной нанотрубки (7,7), содержащей дефект вакансии. Было установлено, что выигрыш в энергии при внешней адсорбции атома лития растет с уменьшением расстояния от положения адсорбции до центра дефекта.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; вакансия; адсорбция; литий.

Исследованию взаимодействия бездефектных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с атомами различной химической природы посвящено уже много работ [1 – 7]. Особое место в этих исследованиях занимает литий. Это обусловлено перспективами использования углеродных нанотрубок в анодах литий-ионных батарей.

В настоящей работе приведены результаты первопринципного квантовохимического исследования комплексов атома лития с ОУНТ, содержащей вакансию. Моделирование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в пакете SIESTA [8].

Вакансией называется отсутствие одного атома углерода в каркасе нанотрубки. В зеркально симметричных (кресловидных и зигзагообразных) нанотрубках существуют два неэквивалентных атома. В зависимости от того, какой из них удаляется, возможны две реализации структуры дефекта вакансии. Для кресловидной УНТ (7,7) в терминологии работы [9] они обозначаются: a-circ и a-tilt. В данной работе обсуждается адсорбция лития на дефекте a-circ (рис. 1). Сам дефект представляет собой 9-членное кольцо из атомов углерода (9-кольцо, C_9), граничащее с семью 6-кольцами (гексагонами) и одним 5-кольцом. В 9-кольце один из атомов двухкоординирован (имеет одну оборванную связь). Такой дефект относят к классу 5-1db (одно 5-кольцо и 1 оборванная связь) [9].

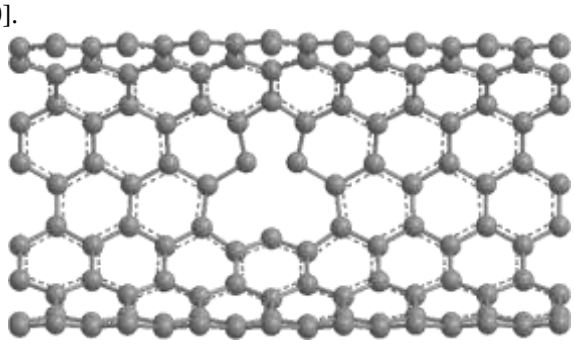


Рис.1. Модель ОУНТ (7,7), содержащей дефект a-circ.

Известно, что при адсорбции бездефектной нанотрубкой атом лития располагается над центром шестиугольника из атомов углерода стенки нанотрубки. Было исследовано 16 неэквивалентных центров адсорбции – центры 9-кольца, 5-кольца и находящихся на разном расстоянии от них 6-колец. В начале атом лития размещался над центром углеродного кольца. После этого проводилась оптимизация структуры системы по методу сопряженных градиентов.

На рис. 2 показана плоская развертка трубки (7,7) в окрестности дефекта моновакансии. Она получена с помощью проектирования положений атомов от оси трубки на соосный с ней цилиндр с радиусом, равным радиусу бездефектной трубки (0.475 нм), и последующей развертки цилиндра в плоскость. Ось нанотрубки направлена вдоль оси Y. На рис. 2 углеродные кольца, принадлежащие второму, четвертому и шестому окружению C_9, помечены штриховкой. Числа от 3 до 15 нумеруют 6-кольца из первых двух окружений дефекта, занимающие по отношению к нему неэквивалентные положения. При этом сам дефект (9-кольцо) имеет номер 1, прилегающее к нему 5-кольцо – номер 2, а номер 0 имеет 6-кольцо, находящееся в положении диаметрально противоположном дефекту.

Полученные в результате описанной процедуры равновесные положения атомов Li при внешней адсорбции показаны на рис. 2 квадратами. Видно, что во всех случаях, кроме одного, атом лития после оптимизации остался в пределах того кольца, куда он был помещен при старте, только в несколько смещенном положении. Исключение составил случай 5-кольца, внутри которого для атома лития не нашлось устойчивых положений, и он перемещался внутрь 9-кольца в положение 1 (положение атома в пределах кольца мы нумеруем так же, как и само кольцо). Интересно, что это последнее положение оказалось в согласии с соображениями симметрии (относительно плоскости, перпендикулярной оси трубки и проходящей через точку 1), а не нарушило эту симметрию. Возможно, эта симметрия диктуется положением атома 9-кольца, имеющего оборванную связь.

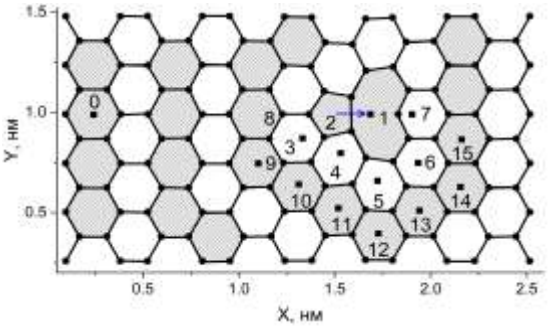


Рис.2. Развертка трубки (7,7) в окрестности дефекта 5-1db, a-circ и равновесные положения атомов Li при адсорбции.

Проведенные расчеты позволяют утверждать, что наибольший выигрыш в энергии при внешней адсорбции атома лития имеет место при его расположении над дефектным 9-кольцом, возникающими при образовании дефекта. По сравнению с адсорбцией над гексагоном из бездефектной части трубки, этот выигрыш составляет 1,67 эВ. Энергетически более привлекательными по сравнению с центрами адсорбции на бездефектной части трубки остаются все центры над 6-кольцами из первого и второго окружений дефектов, энергетический выигрыш для которых, как и следовало ожидать, убывает с увеличением расстояния до дефекта.

Список используемых источников

1. Механизм сорбционного взаимодействия L-аланина с углеродными нанотрубками / Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, Е. А. Измайлова, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – №. 4. – С. 565-572.

2. Циклогексан в нанотрубках: прямая интерконверсия кресло-кресло / В. В. Кузнецов // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №. 11. – С. 1817-1821.

3. Сенсорная активность гранично-модифицированной аминогруппой углеродной нанотрубки в отношении щелочных металлов / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. П. Борознина // Журнал неорганической химии. – Т. 62. – №. 11. – С. 1464-1469.

4. Модуляция электронной структуры ультракороткой углеродной нанотрубки (0,9) при легировании щелочными металлами / Г. И. Глушков, А. В. Тучин, Е. Н. Бормонтов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19. №. 4. – С. 502-508.

5. Молекулярно-динамическое моделирование Ван-дер-Ваальсовой системы из нуклеотидной цепочки с наночастицами золота в матрице углеродной нанотрубки / М. А. Хусенов, Х. Т. Холмуродов // Вестник воронежского государственного технического университета. – 2016. – Т. 12. – №. 1. – С. 81-87.

6. Режимы взаимодействия низкоэнергетических молекул с открытой нанотрубкой / М. А. Бубенчиков, А. М. Бубенчиков, О. В. Усенко, Е. А. Тарасов // Вестник томского государственного университета. Математика и механика. – 2016. – №. 3 (41). – С. 58-64.

7. Молекулярно-динамическое моделирование адсорбции полипептидов с фотоактивными молекулами поверхностью углеродной нанотрубки / Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко // Химическая физика и мезоскопия. – 2016. – Т. 18. – №. 2. – С. 225-238.

8. The SIESTA method for ab initio order- N materials / M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej, S. Daniel // J. Phys.: Condens. Matter, 2002, Vol. 2745, pp. 2745-2779.

9. Extraordinarily Long-Ranged Structural Relaxation in Defective Achiral Carbon Nanotubes / M. R. C. Hunt, S. J. Clark // Phys. Rev. Lett., 2012, Vol. 109, pp. 265502.

LITHIUM ADSORPTION NEAR A SINGLE VACANCY DEFECT OF CARBON NANOTUBE (7,7)

ABSTRACT

Complexes of a lithium atom and a carbon nanotube (7,7) containing a vacancy defect were studied in the framework of the density functional theory. It was found that the gain in energy during external adsorption of a lithium atom increases with decreasing distance from the adsorption position to the defect center.

Keywords: carbon nanotube, vacancy, adsorption, lithium.

ЭФФЕКТЫ САМОСБОРКИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ САЖЕВЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Стебелева Олеся Павловна*
к.т.н., доцент,
Сибирский федеральный университет,
Россия, г. Красноярск
Кашкина Людмила Васильевна
к.ф.-м.н., доцент,
Сибирский федеральный университет,
Россия, г. Красноярск
Петраковская Элеонора Анатольевна
к.ф.-м.н., с.н.с.,
ФИЦ «КНЦ СО РАН»,
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Россия, г. Красноярск
Никитин Сергей Леонидович
аспирант,
Сибирский федеральный университет,
Россия, г. Красноярск
**Автор-корреспондент (участник):*
opstebeleva@mail.ru

Olesya Stebeleva*
Candidate of technical science, Assistant Professor,
Siberian Federal University,
Krasnoyarsk, Russia
Lyudmila Kashkina
Candidate of physico-mathematical Sciences, Assistant Professor,
Siberian Federal University,
Krasnoyarsk, Russia
Eleonore Petrakovskaya
Candidate of physico-mathematical Sciences,, Senior Researcher,
Kirensky Institute of Physics,
Federal Research Center KSC SB RAS,
Krasnoyarsk, Russia
Sergey Nikitin
Post-graduate student
Siberian Federal University,
Krasnoyarsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
opstebeleva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследуются неравновесные водные суспензии древесной, фуллереновой, детонационной алмазной саж. Суспензии получены при перемешивании в миксере (5 мин, скорость 10000 об/мин) смеси «вода-сажа» в режиме кавитации и развитой турбулентности. При испарении в чашке Петри тонкого слоя суспензии наблюдаются самоорганизованные диссипативные структуры в виде цепочечных, разветвленных, кольцеобразных кластерных фракталов микронных размеров. Эффект самосборки выявлен для всех исследуемых суспензий. Рассматривается связь динамики фракталов с физико-химическими характеристиками суспензий.

Ключевые слова: сажа; горение; фуллерен; турбулентность; пузырьковая кавитация; диссипативные структуры, испарение.

В работе исследовались низкоконцентрированные (1 масс. %) водные суспензии, полученные при перемешивании (5 мин, скорость 10000 об/мин) смеси «вода-сажа» в миксере с ротором в виде двухлопастной крыльчатки с клиновидным профилем в режиме кавитации (кавитационный миксер). Дисперсная фаза суспензий – древесная, фуллереновая и детонационная алмазная сажи, дисперсионная фаза – дистиллированная вода.

Сажи образуют многоуровневые структуры, зависящие от масштаба изучения. Первичные частицы объединяются в разветвленные агрегаты, агрегаты сгруппированы в менее прочные образования – агломераты. Агрегаты характеризуются разветвлённостью (структурностью).

Древесная сажа – это сажевые осадки на внутренних стенках бытовой печи и дымохода при неполном сгорании сухой березы (*Bétula platyphýlla*). Основные примеси – органический углерод (остатки биомассы) и микроэлементы. В работе использовалась древесная сажа, очищенная от примесей в ходе обработки в кавитационном миксере [1]. Эта сажа представляет собой порошкообразную форму аморфного углерода. Первичная частица очищенной сажи – углеродная глобула со структурой типа «ядро-оболочка». Внешняя оболочка представляет собой изогнутые графеновые слои, а центральное ядро – зародыш фуллероидного типа с размерами 1 – 2 нм. При образовании сажи в пламени диаметр глобулы ≈ 20 – 60 нм.

Формирование фуллереновых структур – это общее явление в процессах сажеобразования [2]. Образование фуллеренов может происходить в пламени горящего сырья. В работе [1] в очищенной древесной саже на спектрах РФА были обнаружены линии фуллеренов C_{60} и C_{70}. Согласно [3], фуллерены могут локализоваться на поверхности сажевых глобул. В этом случае, первичной частицей сажи может быть одиночная или слипшиеся углеродные глобулы и глобула, слипшаяся с фуллеренами. Фуллереновая сажа (11 % C_{60}) получена плазменно-дуговым способом испарения графитовых стержней в разряженной гелиевой атмосфере (ООО «НеоТекПродакт», Санкт-Петербург). В состав сажи входят фуллерены, аморфный углерод, графитизированные частицы и графит. Присутствует небольшое количество (1 – 2 %) трудно удаляемой воды. Фуллерены образуют ассоциаты, которые объединяются в нанокластеры диаметром 30 – 80 нм. Первичная частица в этом случае – фуллереновый нанокластер или нанокластер, слипшийся с сажевой глобулой [4].

Детонационная алмазная сажа (алмазо-графитовая шихта) – продукт детонации взрывчатых веществ (ОАО «ФНПЦ» «Алтай»). Состав детонационной алмазной сажи (алмазо-графитовая шихта): фаза наноалмаза (4 нм), графит, аморфный углерод и примеси из исходного взрывчатого вещества и со стенок взрывной камеры. Первичной сажевой частицей являются прочные агрегаты наноалмазов раз-

мером от 40 до 100 – 150 нм [5]. В данном эксперименте размер агрегата был ≈ 40 нм. Агрегаты удерживаются вместе за счет электростатического взаимодействия, определяемого составом поверхностных функциональных групп наноалмазных частиц.

В результате кавитационной пузырьковой динамики в дисперсионной среде суспензий наблюдаются стохастические пульсации полей скоростей, давлений, температур. При интенсивном массопереносе на границе между пузырьком и жидкостью возникают вторичные течения с образованием вихревых ячеек Бернара, т.е. турбулентность [6]. В этом случае сажевые суспензии приобретают свойства неравновесных систем [7]. При испарении суспензий в чашке Петри в сажевых пленках методом оптической микроскопии обнаружены самоорганизованные диссипативные углеродные структуры (ДС) микронных размеров в виде кластерных фракталов различной размерности с морфологией, подобной нанотрубкам (рис. 1), т.е. наблюдается фазовый переход в неравновесной системе. Эффект самосборки выявлен для всех исследуемых суспензий.

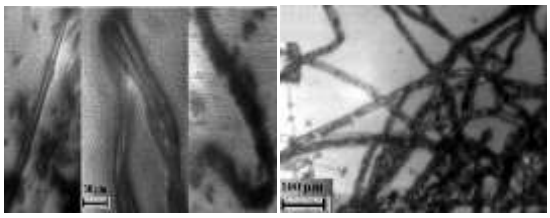


Рис.1. Диссипативные структуры в пленках неравновесных сажевых суспензий. Оптический микроскоп XSP-128H.

Анализ формы и ширины линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), g-фактора для примесных оксидов железа Fe^{3+}, занимающих октаэдрические позиции в углеродной матрице, показал, что в сажах (дисперсная часть неравновесных сажевых суспензий) наблюдается изменение электронной структуры сажевых агрегатов и первичных сажевых частиц в результате воздействия высоких температур и давлений, которые возникают при схлопывании кавитационных пузырьков. По данным ЭПР, электронная структура древесной сажи после обработки в кавитационном миксере, отличается от электронной структуры исходной сажи. Обнаружено ее изменение с течением времени (неравновесное состояние), наблюдается изменение структурности сажи, т.е. происходит разрушение сажевых агрегатов (диспергирование). Для объяснения того, что электронная структура самой сажевой глобулы при этом меняется незначительно, требуются дальнейшие исследования. Диаметр глобулы по данным ЭМ уменьшается на ≈ 15 % [8], что объясняется очисткой сажи от примесей (размер первичной частицы – 60 нм).

В фуллереновой саже, по данным ЭПР, изменяется пространственная структура нанокластера – основы первичной частицы, что согласуется с [4], где высказано предположение о возможной перестройке его структуры за счет внешних воздействий.

Детонационная алмазная сажа, по данным ЭПР, обладает наиболее стабильной электронной структурой по сравнению с древесной и фуллереновой сажами. Седиментационные характеристики суспензий различны: наименее стабильной была древесная сажа, время седиментации суспензий с фуллереновой и алмазной детонационной сажей больше 6 месяцев. Таким образом, сажевые суспензии - это наножидкости с углеродосодержащими частицами, форма и размер которых зависят от степени слипания первичных сажевых частиц и их агрегатов.

Анализ оптических изображений коллоидных пленок, полученных при испарении тонкого слоя сажевых суспензий, показал, что при одинаковых условиях получения (концентрация, скорость и длительность вращения ротора) диссипативные структуры (ДС) в пленках древесной сажи появлялись на 3 – 4 суток позже, чем в пленках фуллереносодержащей и детонационной алмазной саж. В пленках древесной сажи фракталы были, в основном, линейные. Для других саж наблюдались линейные, разветвленные и кольцеобразные фракталы. Максимальное количество ДС было в алмазных пленках, минимальное – в пленках древесной сажи. ДС в пленках фуллереновой и детонационной алмазной сажи сохранялись в течение 6 месяцев, в пленках древесной сажи – в течение месяца. Динамика ДС, возможно, связана со стабильностью суспензий и со скоростью испарения воды в суспензиях. Среди исследуемых суспензий скорость испарения суспензии с древесной сажей наибольшая. Особенности испарения суспензии обусловлены различием в теплопроводности исследуемых саж и характером взаимодействия воды с графеновыми структурами, образующими сажевую глобулу [8].

Таким образом, выявлена корреляция между динамикой диссипативных структур при испарении в чашке Петри тонкого слоя неравновесных водных сажевых суспензий и физико-химическими свойствами суспензий. Полученные результаты могут быть полезны при разработке современных нанотехнологий.

Список используемых источников

1. Влияние гидродинамической кавитации на структуру и свойства сажевых частиц / О. П. Стебелева, Л. В. Кашкина, Э. А. Петраковская, О. А. Баюков // Изв. Вузов. Хим. и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 5. – С. 40-44.

2. Фуллерены как зародыши сажевых частиц / В. И. Берёзкин // ФТТ. – 1999. – Т. 69. – № 6. – С. 102-105.

3. Fullerenic carbon in carbon black furnaces / J. B. Donnet, M. P. Johnson, D. T. Norman, T. K. Wang // Carbon, 2000, Vol. 38, no. 13, pp. 1885-1888.

4. Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошка фуллеренов C_{60} / О. П. Горелик, Г. А. Дюжев, Д. В. Новиков и др. // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – № 11. – С. 118-125.

5. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения / А. Я. Вуль // СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016. 379 с.

6. Кавитационная технология / В. М. Ивченко, В. А. Кулагин, А. Ф. Немчин // Красноярск: Краснояр. ун-т, 1990. 200 с.

7. Структурный анализ самоорганизующихся систем / Г. М. Алдонин // Красноярск.: Сиб. федер. ун-т, 2017. 344 с.

8. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes / R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim // Science, 2012, Vol. 335, no. 6067, pp. 442-444.

SELF-ASSEMBLY EFFECTS IN NONEQUILIBRIUM CARBON SLURRY

ABSTRACT

The study focused on wood carbon black, fullerene soot and diamond detonation soot nonequilibrium water slurries. These slurries were obtained by mixing the “water-soot” composition in the cavitation and developed turbulence mode (5 min with speed 10000 rpm). Self-organized dissipative structures in the form of chain, branched, ring-shaped micron-sized cluster fractals were observed during evaporation of a thin slurry layer in a Petri dish. The self-Assembly effect has revealed for all studied slurries. The relation of fractal dynamics with physical and chemical characteristics of suspensions is considered.

Keywords: carbon black; combustion; fullerene; turbulence; bubble cavitation; dissipative structure, evaporation.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА И НАНОМАТЕРИАЛА «ТАУНИТ» ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Дорожкин Кирилл Валерьевич*
аспирант,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов,
Кулешов Григорий Евгеньевич
к.ф.-м.н., доцент,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
Галунин Евгений Валерьевич
к.х.н., с.н.с.,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Шоматило Татьяна Николаевна
студентка,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
Сусляев Валентин Иванович
к.ф.-м.н., доцент,
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск
**Автор-корреспондент (участник):*
parkarik@yandex.ru

Kirill Dorozhkin*
graduate student,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск,
Alexey Tkachev
professor, head of department
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Grigory Kuleshov
Ph.D, docent,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск,
Evgeny Galunin,
Ph.D,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Tatyana Shomatilo
student,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск
Valentin Suslyaev
Ph.D, docent,
National Research Tomsk State University,
Russia, Томск
**Corresponding (participant) author:*
parkarik@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Описывается технология изготовления нитей для использования при конструировании экранирующих радиоматериалов терагерцового диапазона по аддитивной технологии на 3D принтере. Нити формируются из АВС-пластика и 15 % наноматериала «Таунит-М». Измерены спектры коэффициента прохождения для плоского образца изготовленного материала. Вычислена комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемого композита.

Ключевые слова: графен; оксид графена; сверхкритический изопропанол.

Несмотря на то, что электромагнитные параметры углеродных композиционных материалов достаточно хорошо изучены [1], потребность в новых материалах, снижающих уровень электромагнитного излучения, не снижается. Совершенствуются пассивные элементы радиоэлектронных устройств, не все задачи решены при конструировании антенной техники и в военных приложениях [2, 3]. Рост рабочей частоты промышленной и бытовой радиоэлектроники обострил проблемы обеспечения электромагнитной совместимости узлов высокочастотной радиоаппаратуры. Разработка новых материалов в настоящее время достигается как выбором не применявшихся ранее наполнителей, так и созданием новых структур [4, 5]. Новые возможности открываются при использовании аддитивных технологий (3D-печать) изготовления композиционных конструкций. Этот метод позволяет исполнять изделия различных геометрических форм и размеров с учетом особенностей малогабаритной электронной аппаратуре. Другим отличительным достоинством 3D-печати является производство одиночных продуктов, которое без труда можно перевести, при необходимости, в массовую кастомизацию [6]. Для изготовления композитов в качестве активной фазы используются углеродные структуры, ферриты, карбонильное железо [7]. Полимеры: полимолочная кислота (PLA) [8], акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) [6], поликарбонат (PC) [9], полибутилентерефталат (PBT) [10] считаются наиболее распространенными материалами в индустрии 3D-печати из-за их простоты применения в различных процессах 3D-печати.

Наиболее распространенным методом 3D-печати, который в основном использует полимерные нити, является FDM.

В качестве исходного материала для изготовления нити для 3D-принтера применены углеродные наноматериалы ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия) серии «Таунит-М» (Спецификация № 2166-001-77074291-2012) [11, 12]. Это стабильный водный коллоидный раствор, содержащий 20 масс. % мульти-МУНТ «Таунит-М». В его состав входят коакси-

альные многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с внешним диаметром 8 – 15 нм (внутренний диаметр 4 – 8 нм) и длиной более 2 мкм. Количество слоев одной трубки составляет 6 – 10. Количество неуглеродных примесей не более 1 масс. %. Удельная геометрическая поверхность составляет 300 – 320 м2/г. Объемная плотность составляет 0.03 – 0.05 г/см3. Связующим в композите являлся АБС-пластик.

Интерферометр Маха-Цендера использовался для измерения комплексного коэффициента пропускания. В качестве источника монохроматической электромагнитной волны использовался генератор обратной волны (БВО) с водяным охлаждением. Фокусировка квазиоптического луча осуществлялась тефлоновыми линзами. В качестве детектора терагерцового излучения был использован опто-акустический преобразователь (ячейка Голея).

Измеренные электрофизические параметры плоского образца композита, изготовленного по 3D технологии, приведены на рис. 1, 2.

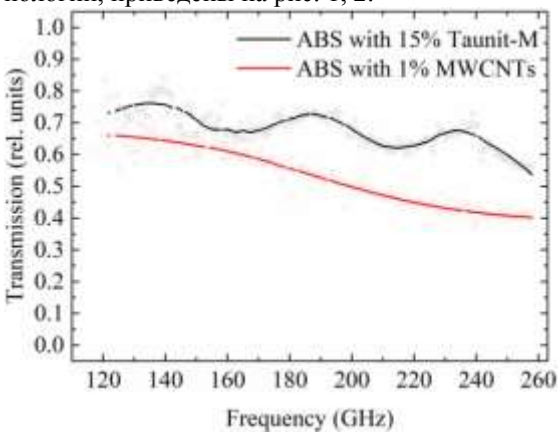


*Рис. 1***.** Спектры коэффициента прохождения образца из композита, содержащего 10 % углеродного наноматериала «Таунит» и 1 % МУНТ.

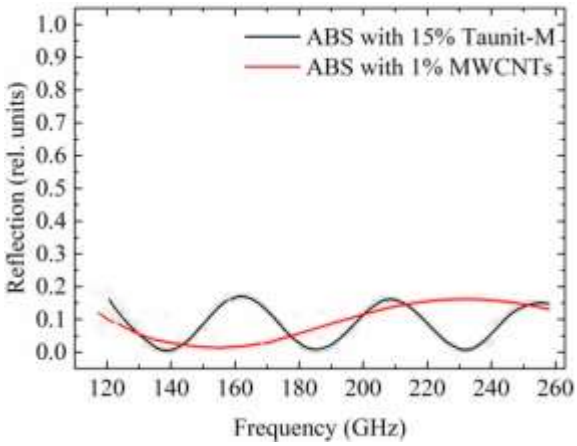


*Рис. 2***.** Спектры коэффициента отражения образца из композита, содержащего 10 % углеродного наноматериала «Таунит» и 1 % МУНТ.

Список используемых источников

1. How ectively do carbon nanotube inclusions contribute to the electromagnetic performance of a composite material? Estimation criteria from microwave and terahertz measurements / M. V. Shuba, D. I. Yuko, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, M. A. Kanygin, A.V. Okotrub, R. Tenne, Ph. Lambin // Carbon, 2017-2018, Vol. 129, pp. 688-694, **DOI:** 10.1016/j.carbon.2017.12.067.

2. Role of finite-size effects in the microwave and subterahertz electromagnetic response of a multiwall carbon-nanotube-based composite: Theory and interpretation of experiments / M. V. Shuba, A. V. Melnikov, A. G. Paddubskaya, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko // Physical Review, 2013, Vol. 88, pp. 045436, **DOI:** 10.1103.

3. Investigation onmicrowave dielectric behavior of flaky carbonyl iron composites / J. He, H. Luo, H. L. He, S. Q. Yan, D. Y. Shan, S. X. Huang, L. W. Deng // *J. Mater. Sci.Mater. Electron*, 2018, Vol. 29, pp. 15112-15118.

4. Effect of a coating deposited on foam glass on the ability to absorb high-frequency electromagnetic radiation / O. V. Kaz'mina, V. I. Suslyaev, K. V. Dorozhkin, M. R. Kaimonov, V. I. Stebeneva // *Glass and Ceramics*, 2018, Vol. 75, no. 5 – 6, pp. 230-233.

5. Investigation of electromagnetic properties of MWCNT aerogels produced via catalytic ethylene decomposition / V. L. Kuznetsov, V. I. Suslyaev, I. O. Dorofeev, M. A. Kazakova, S. I. Moseenkov, T. E. Smirnova, D. V. Krasnikov // Physica Status Solidi (B) Basic Research, 2015, Vol. 252, no. 11, pp. 2519-2523, **DOI:** 10.1002/pssb.201552254.

6. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. / D. N. Tuan, A. Kashania, G. Imbalzanoa, K. T. Q. Nguyena, D. Huib // Composites Part, 2018, Vol. 143, pp. 172–196. https://doi.org/0.1016/j.compositesb.2018.02.012

7. Structure parameters and magnetic properties of Me2W1 cobalt-containing hexaferrite systems synthesized by the SHS method / E. P. Naiden, V. A. Zhuravlev, V. I. Suslyaev, R. V. Minin, V. I. Itin, E. Y. Korovin // Russian Physics Journal, 2011, Vol. 53, no. 9, pp. 974-982.

8. Wei Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing // D. Zhang, B. Chi, B. Li, Z. Gao, Y. Du, J. Guo, Jie // Synthetic Metals, 2016, Vol. 217, pp. 79-86. http://dx.doi.Org/10.1016/j.synthmet.2016.03.014

9. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling / K. Gnanasekaran, T. Heijmans, S. van Bennekom, H. Woldhuis, S. Wijnia,G. de With, H. Friedrich // Applied Materials Today 9, 2017, pp. 21 -28. http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.04.003

10. Sorption Activity of "Taunit"-Series Carbon Nanomaterials / V. Polyakov, V. Mukhin, I. Abramova, S. Morozova, N. Shubina, N. Voropaeva, A. Tkachev, A. Burakov, I. Romantsova, V. Karpachev, O. Figovsky // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy 2017, Vol. 74, pp. 1-8, **DOI:**10.18052/www.scipress.com/ILCPA.74.1

11. Radio-wave absorbing properties of polymer composites on the basis of shungite and carbon nanomaterial Taunit-M / E. I. Terukov, A. A. Babaev, A. G. Tkachev, D. V. Zhilina // Technical Physics, 2018, Vol. 63, pp**.** 1044.

12. Ferromagnetic resonance in hexagonal ferrite $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ at the THz frequency range / G. E. Dunaevskii, S. V. Iuslyaev, V. A. Zhuravlev, A. V. Badin, K. V. Dorozhkin // International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2016, IRMMW-THz 7758771.

ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF A COMPOSIT ON THE BASIS OF ABS PLASTIC AND THE CARBON NANOMATERIAL “TAUNIT” FOR 3D-PRINTING IN THE THERAHZ RANGE

ABSTRACT

The technology of manufacturing threads for use in the design of terahertz shielding radio materials using additive technology on a 3D printer is described. Threads are formed from ABC plastic and 15 percent Taunit-M nanomaterial. The transmission coefficient spectra were measured for a flat sample of the fabricated material. The complex dielectric constant of the studied composite was calculated.

Keywords: grapehene; graphene oxide; supercritical isopropanol.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРАЛОВ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Ефимова Ольга Сергеевна*
к.х.н., научный сотрудник,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово
Никитин Андрей Павлович
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово
Матус Екатерина Владимировна
к.х.н., вед. инженер,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово
Исмагилов Зинфер Ришатович
член-корр. РАН, директор,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово
**Автор-корреспондент (участник):*
efimovaos@mail.ru

Olga Efimova*
PhD, Researcher,
FRC CCC SB RAS,
Russia, Kemerovo
Andreyh Nikitin
PhD, Researcher,
FRC CCC SB RAS,
Russia, Kemerovo
Ekaterina Matus
Ph.D., engineer,
FRC CCC SB RAS,
Russia, Kemerovo
Zinfer Ismagilov
Corresponding Member RAS, Director,
FRC CCC SB RAS,
Russia, Kemerovo
** Corresponding author (participant):*
efimovaos@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе синтезированы металл-углеродные наноматериалы на основе углеродных нановолокон и нанотрубок для использования в качестве катализаторов окислительных превращений сернистых соединений. Отработана методика отмывки синтезированных материалов от катализаторов роста. Для подготовки паспортов все образцы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов исследования. На основе этих данных получены сведения о типе структуры материала, текстурных характеристиках, химическом составе, химическом составе поверхности, электронном состоянии гетероатомов, однородности, дефектности.

Ключевые слова: углеродные нановолокна; углеродные нанотрубки; КР-спектроскопия; рентгенофазовый анализ.

Каталитическая активность графитоподобных углеродных наноматериалов, таких, как углеродные нанотрубки (УНТ), нановолокна (УНВ), определяется несколькими основными факторами. В УНМ, имеющих sp2-гибридизацию, формируются два типа возможных активных центров, различающихся по силе адсорбции реагентов: слабые центры на графитовых базальных плоскостях и сильные центры на краях базальных плоскостей. Во-вторых, графитовые базальные плоскости содержат различные типы дефектов в виде пентагонов, гептагонов или других образований, приводящих к появлению на поверхности локальных зарядов, и, в-третьих, искривление базальной плоскости также сопровождается появлением локальных зарядов и, соответственно, увеличивает реакционную способность графитового слоя. В результате, УНМ проявляют каталитическую активность в различных реакциях сочетания, восстановления или окисления [1, 2]. В связи с этим, актуальны всесторонние исследования физико-химических свойств углеродных наноматериалов.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (CuKα-излучение, Ni-фильтр на вторичном излучении) при комнатной температуре по методу поликристалла. Индицирование дифракционных пиков проведено с использованием порошковых баз данных ICDD и PDF.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы являются гетерофазными по составу: во всех образцах зарегистрированы рефлексы, характерные для графитовой модификации углерода, для фазы металлического «сплава никель-железо» (с ГЦК решёткой), а также для фазы оксида магния, интенсивность которых значительно снижается после отмывки (рис. 1).

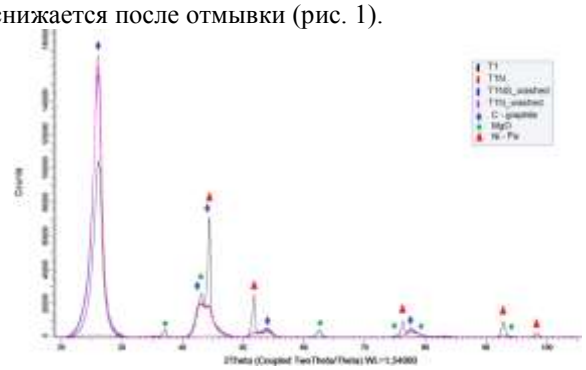


Рис. 1. Рентгенограммы образцов углеродных нанотрубок до и после отмывки от катализаторов роста.

Методом КР-спектроскопии исследовано изменение дефектности образцов при использовании различных способов отмывки от катализаторов роста.

Спектры регистрировались на КР-спектрометре Renishaw Invia Raman Microscope с аргоновым лазером в качестве источника возбуждения (λ = 514.5 нм), дифракционной решеткой 1800 шт/мм, пятидесятикратным длиннофокусным объективом с возможностью фокусировки лазерного пятна до диаметра 2 мкм на плоскопараллельную поверхность. В качестве меры сравнения использована степень разупорядоченности (I_D/I_G). Все спектры (первый порядок рассеяния) разложены на 5 составляющих, опи-

сание формы которых соответствует функциям псевдо-Фойгта.

Как видно из табл. 1, самым упорядоченным образцом является промытый азотной кислотой. Последующие промывки, в том числе и водой, приводят к уменьшению размеров углеродных кристаллитов (смещение G-полосы) и увеличению количества дефектов (смещение D-полосы).

Таблица 1.

Результаты обработки КР-спектров и параметры D- и G-полос

Название образца	D-полоса		G-полоса		I_D/I_G	I_{2D}/I_G
	Положение, $см^{-1}$	Полуширина, $см^{-1}$	Положение, $см^{-1}$	Полуширина, $см^{-1}$		
Исходный образец	1348	59	1593	40	1.80	0.18
Прокаленный в инертной среде	1349	57	1592	45	1.99	0.26
Обработанный азотной кислотой	1356	62	1588	52	1.97	0.43
Обработанный азотной кислотой и водой	1353	63	1590	46	2.10	0.30
Обработанный смесью кислот	1356	66	1593	60	2.10	0.39

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00129).

Результаты физико-химических исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Список используемых источников

1. Graphene-Catalyzed Direct Friedel–Crafts Alkylation Reactions: Mechanism, Selectivity, and Synthetic Utility / F. Hu, M. Patel, F. Luo, C. Flach, R. Mendelsohn, E. Garfunkel, H. He, M. Szostak // Journal of the American Chemical Society, 2015, Vol. 137, no. 45, pp. 14473-14480.

2. Graphite Oxide as an Auto Tandem Oxidation — Hydration — Aldol Coupling Catalyst / H. P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski // Advanced Synthesis & Catalysis, 2011, Vol. 353, pp. 528-532.

THE INVESTIGATION OF CARBON NANOMATERALS BY PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS

ABSTRACT

In this work, metal-carbon nanomaterials based on carbon nanofibers and nanotubes for using as catalysts for oxidative transformations of sulfur compounds were synthesized. A method of washing synthesized materials from growth catalysts was developed. For the preparation of passports, all samples were characterized using a complex of physico-chemical methods. Based on these data, information on the type of structure of the material, texture characteristics, chemical composition, surface chemical composition, electronic state of heteroatoms, uniformity, and defectiveness was obtained.

Keywords: carbon nanofibers, carbon nanotubes, Raman spectroscopy, X-ray analysis.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ

Борознина Наталья Павловна*
к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Запороцкова Ирина Владимировна
д.ф.-м.н., профессор, директор Института приоритетных технологий ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Борознин Сергей Владимирович
к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Запороцков Павел Александрович
к.ф.-м.н., доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Акатьев Владимир Витальевич
старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Кислова Татьяна Викторовна
старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
**Автор-корреспондент (участник):*
boroznina.natalya@volsu.ru

Natalia Boroznina*
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor, department of forensic enquiry VolSU, Russia, Volgograd
Irina Zaporotskova
DSc Physics and Mathematics, professor, director of institute of Priority Technologies VolSU, Russia, Volgograd
Sergey Boroznin
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor, department of forensic enquiry VolSU, Russia, Volgograd
Pavel Zaporotskov
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor, department of forensic enquiry VolSU, Russia, Volgograd
Vladimir Akatiev
PhDdepartment of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
Tatiana Kislova
PhDdepartment of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
**Corresponding (participant) author:*
boroznina.natalya@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследована возможность краевой функционализации аминной группой ($-NH_2$) модифицированной атомами бора углеродной нанотрубки с образованием структуры типа BC_3. Определено взаимодействие данной системы с атомами щелочных металлов – калием, литием и натрием, а также установлено наличие сенсорной активности системы БУНТ-аминная группа в отношении атомов выбранных металлов, реализованное путем моделирования сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы щелочных металлов. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с помощью полуэмпирической схемы MNDO.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; бороуглеродные нанотрубки; сенсорная активность; граничная модификация, функциональная группа.

Углеродные нанотрубки можно рассматривать как новый материал с необычными физико-химическими свойствами, применение которых может быть чрезвычайно широким [1, 2]. Благодаря аномально высокой удельной поверхностию, в которой сосредоточена вся масса, нанотрубки проявляют чрезвычайно высокие сорбционные свойства и характеристики [3, 4]. Обладая высокой чувствительностью электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, и величиной удельной поверхности, обеспечивающей такую сорбцию, углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания сверхчувствительных и миниатюрных сенсоров [5, 6]. Сенсоры на основе нанотрубок обладают высокой селективностью, быстрым откликом и большой скоростью восстановления.

Одним из способов структурного модифицирования углеродных нанотрубок является замещение части атомов углерода поверхности на другие атомы [7]. В частности, возможно создание так называемых бороуглеродных нанотрубок BC_n.

Мы изучили механизмы краевой функционализции бороуглеродной BC_3 нанотрубки функционально аминной (-NH2) группой. В результате присоединения был создан стабильный комплекс «БУНТ-аминная группа».

Далее был исследован механизм взаимодействия некоторых атомов щелочных металлов (калия, натрия, лития) с краевыми атомами водорода аминной группы –NH2, а также был смоделирован процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы данных металлов (рис. 1,а). В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии систем: «нанотрубка + HN2 – атом металла», которые представлены на рис. 1,б. В таблице 1 представлены полученные в результате расчётов основные харак-

теристики процесса присоединения атомов K, Li, Na к краевым атомам аминной группы, а также характеристики процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы выбранных металлов.

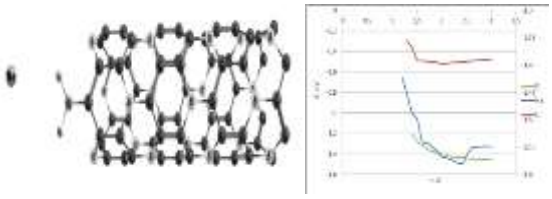


Рис. 1. а) модель процесса сканирования произвольной поверхности, содержащего атом Na: линией показан путь перемещения атома натрия относительно нанотрубки с функциональной аминной группой; б) энергетические кривые взаимодействия между атомами металла и граничными атомами функциональной группы, полученные путем моделирования процесса сканирования произвольной поверхности, содержащий атомы металлов.

Таблица 1. Основные характеристики присоединения Na, K, Li к краевым атомам H аминной группы, а также полученные при моделировании процесса сканирования воображаемой поверхности, содержащей выбранные атомы: $r_{вз}$ – расстояние взаимодействия между атомом металла и атомом H функциональной группы, $E_{вз}$ – соответствующая энергия взаимодействия.

Межатомная связь	$r_{вз}$, Å	$E_{вз}$, эВ
Na - H	2.3	-1.58
Скан Na - H	2.6	-2.36
K - H	1.3	-1.707
Скан K – H	1.0	-1.45
Li – H	2.0	-1.39
Скан Li – H	2.3	-3.83

Изученный механизм взаимодействия показал чувствительность гранично-модифицированной бороуглеродной нанотрубки к атомам щелочных металлов. Сенсорное устройство, включающее зонд (датчик) на основе такой модифицированной структуры, сможет определять присутствие сверхмалых количеств веществ, что открывает перспективы его использования в химии, биологии, медицине и т.д.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005.

Список используемых источников

1. Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов / И. В. Запороцкова // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 21 – 30.

2. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.

3. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок / К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров, А. М. Маловичко, В. К. Неволин, В. А. Петухов // Российские нанотехнологии. – 2013. –Т. 8. – № 11-12. – С. 35-39.

4. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors / Wei-De Zhang, Wen-Hui Zhang // Journal of Sensors [электронный ресурс], Vol. 2009, Article ID 160698, 16 pages. URL: https://doi.org/10.1155/2009/160698.

5. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules / S. N. Kim, J. F. Rusling, F. Papadimitraopoulos // Adv. Mater, 2007, Vol. 19, no. 20, pp. 3214—3228.

6. Ultrathin films of single−walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects / Q. Cao, J. A. Rogers // Adv. Mater, 2009, Vol. 21, no. 1, pp. 29—53.

7. Vacancy transport properties in boron-carbon BC3 nanotubes / S. V. Boroznin, P. A. Zaporotskov, I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, T. V. Kislova, V. V. Akatiev, V. A. Yarmak // НБИ технологии, 2018, Vol. 12, no. 4, pp. 38-44.

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR MANAGING THE SORPTION ACTIVITY OF NANOTUBULAR MATERIALS FOR CREATION OF SENSOR NANO-DEVICES

ABSTRACT

The possibility of edge functionalization by the amine group (-NH2) of a carbon nanotube modified by boron atoms with the formation of a BC3-type structure was investigated. The interaction of this system with alkali metal atoms — potassium, lithium, and sodium — was determined, and the presence of sensory activity of the BUNT-amine group system with respect to atoms of selected metals was established by modeling scanning an arbitrary surface containing alkali metal atoms. Calculations were performed within the framework of the model molecular cluster using a semi-empirical MNDO scheme.

Keywords: carbon nanotubes, boron-carbon nanotubes, sensory activity, boundary modification, functional group.

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ АВТОКАТОДОВ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Гарькуша Максим Валерьевич*
студент, инженер кафедры вакуумной электроники, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Россия, г. Долгопрудный
Павленко Антон Валерьевич
студент, инженер кафедры вакуумной электроники, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Россия, г. Долгопрудный
Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Россия, г. Долгопрудный
**Автор-корреспондент (участник): maksim.garkusha@phystech.edu*

Maxim Garkusha*
B.S., Chair of Vacuum Electronics Engineer, Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Russia
Anton Pavlenko
B.S., Chair of Vacuum Electronics Engineer, Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Russia
Evgeny Sheshin
DScPhysMath, Full Professor, Research Supervisor, Moscow Institute of Physics and Technology, MIPT, Dolgoprudny, Russia
**Corresponding (participant) author: maksim.garkusha@phystech.edu*

АННОТАЦИЯ

Предложена конструкция источников света на основе автоэмиссии, использующих углеродные нановолокна в качестве автокатодов. Изготовлены рабочие прототипы ламп такой конструкции, измерены их спектральные и яркостные характеристики.

Ключевые слова: углеродные нановолокна; автоэмиссия; автокатоды.

Автоэлектронная эмиссия является одним из наиболее энергоэффективных способов получения электронного пучка. Данная работа описывает конструкцию источников света на основе эффекта автоэлектронной эмиссии. В качестве автокатода используются ПАН-углеродные волокна, свойства которых хорошо описаны в [1] и [2]. Отличительными особенностями такой конструкции является простота изготовления, низкая склонность к саморазрушению при долговременном использовании и отличные эмиссионные характеристики (высокий форм-фактор).

Основными плюсами данной конструкции ламп являются:

- Экологическая чистота
- Теоретически высокая энергоэффективность
- Широкая вариативность спектра и яркостных характеристик.

В результате работы были получены спектральные и яркостные характеристики источников света, были исследованы зависимости яркости и спектра от изменения напряжения на аноде и катоде.

Список используемых источников

1. The study of field emission properties of carbon fibers / A. Y. Kolodyazhnyj, E. P. Sheshin // IVNC 2015 - Technical Digest: 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference 26 August 2015, Article №7225556, Pages 124-125.
2. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode / E. P. Sheshin, A. Y. Kolodyazhnyj, N. N. Chadaev, A. O. Getman, M. I. Danilkin, D. I. Ozol // Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, 2019, Vol. 37, no. 3 (1), Article № 031213.

NANOCARBON FIBERS AS A FIELD EFFECT CATHODE FOR LIGHT SOURCES

ABSTRACT

A light source design based on field effect from carbon nanofiber cathodes, is proposed. Vacuum lamp working prototypes of such design are manufactured, their spectral and brightness characteristics are measured.

Keywords: carbon nanofiber; field effect emission; field effect cathodes.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СПИРТОСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Запороцкова Ирина Владимировна*
д.ф.-м.н., профессор, директор Института приоритетных технологий ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Борознин Сергей Владимирович
к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Борознина Наталья Павловна
к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Запороцков Павел Александрович
к.ф.-м.н., доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Ермакова Татьяна Александровна
к.х.н., доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
Вилькеева Динара Эльдаровна
Старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения ВолГУ, Россия, г. Волгоград
**Автор-корреспондент (участник):*
irinazaporotskova@gmail.com

Irina Zaporotskova*
DSc Physics and Mathematics, professor, director of institute of Priority Technologies VolSU, Russia, Volgograd
Sergey Boroznin
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor department of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
Natalia Boroznina
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor department of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
Pavel Zaporotskov
Cand. Sc. Physics and Mathematics, Associate professor department of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
Tatiana Ermakova
Cand. ChemSc. Associate professor department of forensic enquiry, VolSU, Russia, Volgograd
Dinara Vilkeeva
PhD department of forensic enquiry, VolSU Russia, Volgograd
**Corresponding (participant) author:*
irinazaporotskova@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрена возможность создания фильтра на основе углеродных нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей для нужд пищевой, биологической и химической промышленности, что определяет актуальность данного исследования. Приведено доказательство адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок с молекулами тяжелых органических спиртов, входящих в состав спиртосодержащих жидкостей в виде нежелательных примесей. Также разработаны приемы для уменьшения продолжительности времени процесса очистки спиртосодержащих жидкостей, не теряя при этом качество продукции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; спиртосодержащая жидкость; органические молекулы; адсорбционная активность; фильтрация.

Одним из самых распространенных, популярных и дешевых способов очистки спиртосодержащих жидкостей в пищевой и химической промышленности является очистка угольными фильтрами, а именно, обычным активированным березовым углем. Использование фильтров на основе углеродных нанотрубок позволит провести более тонкую очистку спиртосодержащих жидкостей без потери качества.

Благодаря аномально высокой удельной поверхности, в которой сосредоточена вся масса, углеродные инанотрубки проявляют чрезвычайно высокие сорбционные свойства и позволяют получить новые характеристики некоторых материалов [1 – 4]. Проводимые ранее теоретические исследования уже доказали высокую сорбционную активность УНТ в отношении тяжелых органических спиртов [5]. В данном исследовании определена сорбционная активность нанотрубок путем выполнения экспериментальных исследований (методами ИК-спектроскопии, хроматографии, титриметрии) по очистке жидкостей от примесей тяжелых спиртов путем фильтрации через слой углеродных нанотрубок, полученных методом каталитического пиролиза на установке CVDomna [6]. Также установлено, что приложение давления порядка 1.3 – 2.0 кПа (10—15 мм рт. ст.) позволит существенно ускорить данный процесс.

Рассматриваемая спиртосодержащая жидкость представляла собой водный раствор этанола, пропанола, бутанола и их изомеров. Этот раствор исследовался до и после прохождения через фильтр, состоящий из углеродных нанотрубок с приложением давления. Перед использованием нанотрубки подвергались воздействию ультразвука в ультразвуковой мешалке, чтобы обеспечить равномерное диспергирование смеси нанотрубок, что позволяет обеспечить повышение сорбционной эффективности углеродных нанотрубок. Спиртосодержащая жидкость пропускалась через фильтрующую систему, представляющую собой полимерный цилиндр, ограниченный с двух сторон пористым стеклом с размерами пор 40 мкм, между которыми находились углеродные нанотрубки (рис. 1). При пропускании через фильтр использова-

ли 0.001 г углеродных нанотрубок для фильтрации 50 мл спиртосодержащего раствора.

Рис. 1. Фильтр на основе углеродных нанотрубок.

Методом титриметрии определялась щелочность спиртосодержащего раствора до и после похождения через фильтр. (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты титрования спиртосодержащей жидкости до и после фильтрации через слой УНТ.

	До	После
Объём раствора HCl, израсходованный на титрование, мл	2,5	0,05

Далее спиртосодержащая жидкость подверглась анализу методом молекулярной спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202, имеющемся в Волгоградском государственном университете. Были получены ИК спектры спиртовых растворов до и после прохождения их через фильтр из УНТ (рис. 2).

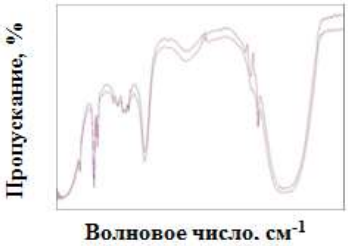
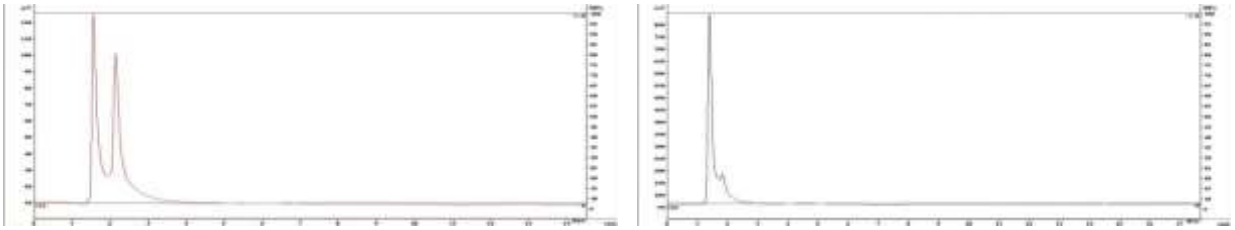


Рис. 2. ИК спектры спиртосодержащей жидкости до взаимодействия с УНТ в фильтре (красный спектр) и после (фиолетовый спектр).

Следующим экспериментальным исследованием был анализ спиртосодержащей жидкости до и после прохождения фильтра с УНТ с применением высокоэффективного жидкостного хроматографа «Стайер» (рис. 3). Установлено, что в растворе после фильтрации содержание высших спиртов уменьшается: так, на хроматограмме отсутствует пик, соответствующий примеси изопропилового спирта (рис. 3,б).



а) б)

Рис. 3. Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом ВЭЖХ: а) до фильтрации через углеродные нанотрубки; б) после фильтрации через углеродные нанотрубки.

Далее были выполнен анализ спиртосодержащей смеси до и после фильтрации методом газовой хроматографии с использованием хроматографа КРИСТАЛЛ 4000М (рис. 4). Отчетливо видно, что после взаимодействия с углеродными нанотрубками в процессе фильтрации пики альдегидов, которые выходят до этилового спирта, исчезли. Это подтверждает высокую эффективность очистки спиртосодержащей жидкости от тяжелых спиртов в результате их осаждения на поверхности УНТ при фильтрации.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования доказали, что после взаимодействия с УНТ в спиртосодержащей жидкости существенно уменьшается количество тяжелых спиртов. Это показывает высокую сорбционную активность нанотрубок к спиртам и подтверждает теоретические выводы. Эти результаты могут быть использованы при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию в жидких и газовых средах органических молекул.

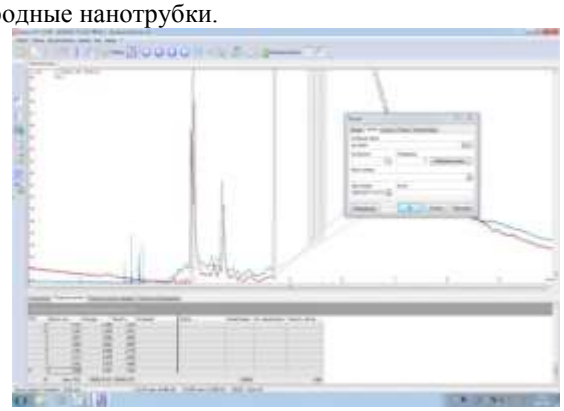


Рис. 4. Хроматограммы спиртосодержащей жидкости, полученные методом газовой хроматографии до фильтрации через углеродные нанотрубки (синяя линия) и после фильтрации (красная линия).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005.

Список используемых источников

1. Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов / И. В. Запороцкова // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 21 – 30.

2. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. № 11. – С. 1191–1231.

3. Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок / К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров, А. М. Маловичко, В. К. Неволин, В. А. Петухов // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 11-12. – С. 35-39.

4. Physical and chemical properties of primers with functional additive based on carbon nanotubes / I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin, I. S. Dvuzhilov, Y. V. Dvuzhilova // НБИ технологии, 2018, Vol. 12, no. 4, pp. 38-44.

5. Компьютерное моделирование взаимодействия тяжёлых органических спиртов с однослойными углеродными нанотрубками / И. В. Запороцкова, Н. П. Поликарпова (Борознина), Т. А. Ермакова, В. В. Яцышен // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – Т. 19. – № 3. – С.137-145.

6. Получение углеродных нанотруб методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / С. . Борознин, И. В. Запороцкова, А. А. Крутояров, Е. В. Прокофьева, М. М. Симунин, Н. П. Запороцкова (Борознина) // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2010. – № 4. – С. 59 – 62.

CARBON NANOTUBES AS A MATERIAL FOR CLEANING ALCOHOL-CONTAINING LIQUIDS

ABSTRACT

The paper considers the possibility of creating a filter based on carbon nanotubes for cleaning alcohol-containing liquids for the needs of the food, biological and chemical industries, which determines the relevance of this study. The evidence of the adsorption interaction of carbon nanotubes with molecules of heavy organic alcohols that are part of alcohol-containing liquids in the form of undesirable impurities is provided. Techniques have also been developed to reduce the length of the process for purifying alcohol-containing liquids without losing product quality.

Keywords: carbon nanotubes, alcohol-containing liquid, organic molecules, adsorption activity, filtration.

MECHANISMS OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN CNT- SILICONE COMPOSITES DESIGNED FOR NEURAL INTERFACING

Кириченко Сергей Олегович
Ведущий инженер лаборатории нейропротезов,
Российский научный центр радиологии
и хирургических технологий
имени академика А.М. Гранова,
Россия, г. Санкт-Петербург
Баршутина Мария Николаевна
к.т.н., постдок,
Санкт-Петербургский Государственный
Университет, Россия, г. Санкт-Петербург
Мусиенко Павел Евгеньевич*
д.м.н., профессор, заведующий лабораторией
нейропротезов,
Российский научный центр радиологии
и хирургических технологий
имени академика А.М. Гранова,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
pol-spb@mail.ru

Sergey Kirichenko
Senior Engineer of the Laboratory of Neuroprosthetics,
Russian scientific center of radiology
and surgical technologies,
Russia, Saint-Petersburg
Marie Barshutina
PhD, postdoc,
Saint-Petersburg State University,
Russia, Saint-Petersburg
Pavel Musienko*
MD, Full Professor, Head of the Laboratory
of Neuroprosthetics
Russian scientific center of radiology
and surgical technologies,
Russia, Saint-Petersburg
**Corresponding (participant) author:*
pol-spb@mail.ru

ABSTRACT

This work presents an investigation of the electrical behavior of composites based on silicone and carbon nanotubes «Taunit». Fabricated films of composites with different concentrations of carbon nanotubes were studied using the method of current-voltage characteristics, and analysis has been made by interpretation of graphs plotted in linearizing coordinates of Schottky, Fowler-Nordheim and Poole-Frenkel mechanisms of conductivity. The applicable conduction mechanism for all samples was found to be Poole-Frenkel conduction mechanism which is favorable for manufacturing of microelectronic devices operating at low voltages, which include neural implants.

Keywords: nanocomposites; carbon nanotubes; electrical properties; charge transport mechanism; neural implants

Conductive composites based on carbon nanotubes (CNT) are becoming an increasingly important class of materials for a variety of applications in electronics and medicine [1–3]. In particular, CNT-based composites were proposed for manufacturing of sensors and functional elements of neural implants [4,5]. However, the modified properties of these composites are very complicated depending on a large number of parameters such as size, surface area, structure and dispersion of carbon nanotubes in polymer matrix. In this connection, it becomes necessary to carefully study the mechanisms underlying the emergence of the certain desired properties in CNT-based composites. One of these mechanisms is the mechanism of charge transport that describes the regularities of electric current flow through a given medium. The main electrical and some biological properties of materials are determined by the dominated charge transport mechanism, and its identification in CNT-based silicone composites designed for sensors and functional elements of neural implants is a task of a high importance.

At present, several charge transport mechanisms are known including Fowler-Nordheim tunneling, Schottky emission and Poole-Frenkel emission. A brief description of each mechanism and its main characteristics are following [6]. Fowler–Nordheim tunneling is wave-mechanical tunneling of electrons through a barrier at the electrode-dielectric interface by applying a very high electric field. Schottky emission is a conduction mechanism that occurs when the electrons from a metal electrode can obtain enough energy provided by thermal activation, and overcome the energy barrier at the metal-dielectric interface to go to the dielectric. Poole-Frenkel emission is a thermally activated movement of electrons over the trap barriers in dielectric films. Materials with pronounced emission properties caused Poole- Frenkel and Schottky effects are very promising for future electronics and optoelectronics applications [7,8]. They are suitable for producing of microelectronic devices operating at low voltages and can also be used for manufacturing of neural implant electrodes. It is known that carbon nanotubes possess the unique emission characteristics which are caused by their high aspect ratio and good electrical conductivity [7]. In this connection, there is a high probability that CNT-based silicone composites at certain concentrations of nanotubes may as well possess the outstanding emission characteristics.

We performed measurements of the electrical properties of composite samples over a wide range of voltages. The obtained data were used for plotting the graphs in linearizing coordinates of different charge transport mechanisms, and their analysis were performed to make a conclusion on the suitability of CNT-based silicone composites for manufacturing of neural implant electrodes.

For experimental investigations, we prepared composite samples with different concentrations of multiwalled carbon nanotubes «Taunit» (NanoTechCenter, Tambov, Russia). The 2-component, optically transparent, dipping silicone compound Dow Corning Sylgard 184 (Midland, USA) was used as a polymer base.

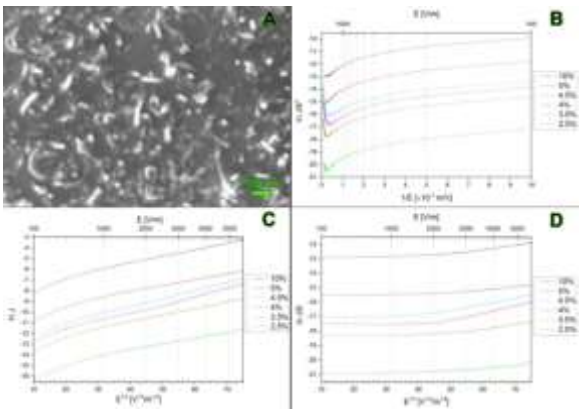


Figure 1. A – SEM of composite with 5% CNT, B – electrical characteristics of composites in Fowler-Nordheim coordinates, C – electrical characteristics of composites in Shottki coordinates, D – electrical characteristics of composites in Poole-Frenkel coordinates.

Analysis of the SEM micrographs of the composite crosssections (Fig. 1A) allows us to conclude that we have achieved a uniform distribution of the randomly oriented nanotubes in a silicone matrix, and that eliminates the possibility of anisotropic behavior in the composite samples. The determined percolation threshold of CNT/silicone composites was found in the range of 4–4.5 wt%. In order to investigate the mechanism of conductivity below and above the percolation threshold, we took two points below and above the percolation concentration and constructed their characteristics in the coordinates of Fowler-Nordheim, Schottky and Poole-Frenkel. The analysis of obtained data shows that the graph plotted in Fowler-Nordheim coordinates (Fig. 1B) has the form of an exponential function which indicates the negligibility of the Fowler- Nordheim tunneling contribution to the total conductivity of CNT/silicone composites. The graphs plotted in Schottky coordinates (Fig. 1C) can be approximated by a straight line with a positive slope at the highfield region (E > 1000 V/m). It proves that at high fields the conductivity of CNT/silicone composites is determined by the Schottky emission mechanism. The graphs plotted in Poole-Frenkel coordinates (Fig. 1D) can be also approximated by a straight line but at the low-field region (E < 1000 V/m) indicating the predominance of the Poole-Frenkel emission mechanism of conductivity at low fields. Additionally, from the slope of the plotted graphs, the activation energies of trapping centers in CNT/silicone composites are found to be 5- 8 meV. The predominance of Poole-Frenkel and Schottky mechanisms of conductivity in CNT-silicone composites and the possibility of switching these mechanisms by changing the electric field make these composites promising materials for the manufacturing of bistable microelectronic devices and fast-operating sensors working at low voltages. These results are consistent with results obtained for non-silicone CNT-based composites [9–10]. However, a significant advantage of CNT/silicone composites is their elasticity and biocompatibility with biological tissues, which makes them very suitable for manufacturing of stretchable neuronal implant electrodes.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research 18-33-20062-mol_a_ved.

References

1. W. Wang, Y. Zhu, S. Liao, J. Li, BioMed Res. Int. 2014 (518609) (2014) 1–14.
2. L. Cai, C. Wang, Nanoscale Res. Lett. 10 (320) (2015) 1–21.
3. J.-S. Kim, G.-W. Kim 229 Sensors (Basel) 17 (2) (2017) 1–12.
4. H. Zhang, P. R. Patel, Z. Xie, ACS Nano 7 (9) (2013) 7619–7629.
5. R. Gerwig, K. Fuchsberger, B. Schroeppel, Front. Neuroeng. 5 (8) (2012) 1–11.
6. F. C. Chiu, Advances in Materials Science and Engineering ID578168, 2014.
7. A. V. Eletskii, Physics-Uspekhi 45 (2002) 369–402.
8. V. Schneider, O. Polonskyi, T. Strunskus, M. Elbahri, F. Faupel, Sci. Rep. 7 (2017) 9648.
9. A. Salehi-Khojin, C. R. Field, J. Yeom, Appl. Phys. Lett. 96 (16) (2010) 163110.
10. A. S. Jombert, K. S. Coleman, D. Wood, M. C. Petty, D. A. Zeze, J. Appl. Phys. 104 (9) (2008), 094503/1–094503/7.

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В СИНИКОНОВЫХ КОМПОЗИТАХ УНТ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ НЕЙРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлено исследование электрического поведения композитов на основе силиконовых и углеродных нанотрубок «Таунит». Изготовленные пленки композитов с различными концентрациями углеродных нанотрубок были изучены с использованием метода вольт-амперных характеристик, а анализ проведен путем интерпретации графиков, построенных в линеаризующих координатах механизмов проводимости Шоттки, Фаулера-Нордхайма и Пуля-Френкеля. Было установлено, что применимым механизмом проводимости для всех образцов является механизм проводимости Пуля-Френкеля, который благоприятен для изготовления микроэлектронных устройств, работающих при низких напряжениях, которые включают нейронные имплантаты.

Ключевые слова: нанокомпозиты; углеродные нанотрубки; электрические свойства; механизм переноса заряда; нейронные имплантаты.

НЕЙРОПРОТЕЗИРОВАНИЕ ПРИ ПОРАЖЕНИИ СПИННОГО МОЗГА

Мусиенко Павел Евгеньевич*
профессор, заведующий лабораторией,
СПбГУ,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент:*
pol-spb@mail.ru

Pavel Musienko
Prof., Head of the Laboratory,
Saint Petersburg State University,
Saint Petersburg, Russia
**Corresponding author:*
pol-spb@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы подходы нейропротезирования функций спинного мозга: выявлены структурные и функциональные особенности нейронных сетей, предложены подходы для управления сенсомоторными функциями при параличах.

Ключевые слова: спинной мозг; нейропротезирование; импланты.

Поражения спинного мозга разного генеза, сопровождающиеся параличами и тяжелыми висцеральными расстройствами, представляют собой комплексную медико-социальную проблему. Актуальным является разработка эффективных лечебных подходов, что требует изучения нейронных сетей на экспериментальных моделях, выявления механизмов их работы в норме и патологии, создания технологий восстановления. В ходе исследований методов нейропротезирования обнаружены структурные и функциональные особенности нейронных сетей спинного мозга. Внутриспинальная мультиклеточная регистрация позволила проанализировать активность нейронов в разных участках серого вещества поясничного утолщения. Картирование спинного мозга выявило нейрональные популяции, отвечающие за генерацию локомоторной активности при движении в разных направлениях. Иммуногистохимическими методами выполнено детальное исследование распределения в сером веществе спинного мозга нейронов, задействованных в контроле движения и висцеральных систем. Установлено, что при ходьбе в активность вовлекаются не только локомоторные нейронные сети, но и спинальные области, отвечающие за висцеральный контроль, причем степень их вовлечения зависит от особенностей локомоторного паттерна и, в частности, от направления ходьбы. Предложены подходы для управления сенсомоторными функциями на моделях парализованных животных, в частности, алгоритм стимуляции спинного мозга электродными матрицами, который воспроизводит естественную динамику активации моторных нейронов во время передвижения [1, 2]. Апробирован спектр материалов для нейропротезов, включая наноуглеродные конструкции, композиты силикона с углеродными нанотрубками или металлами. Проведена оценка их механических, электрических и биологических свойств, а также созданы первые образцы нейрональных имплантов на их основе.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20062-мол_а_вед.

Список литературы

1. Electronic dura mater for long-term multimodal neural interfaces / I. R. Minev, P. Musienko, A. Hirsch, Q. Barraud, N. Wenger, E. M. Moraud, Jérô // Science, 2015, Vol. 347, no. 6218, pp. 159-163.
2. Spatiotemporal neuromodulation therapies engaging muscle synergies improve motor control after spinal cord injury / N. Wenger, E. M. Moraud, J. Gandar, P. Musienko, M. Capogrosso, L. Baud, G. G. Le Goff, Q. Barraud, N. Pavlova, N. Dominici, I. R. Minev, L. Asboth, A. Hirsch, S. Duis, J. Kreider, A. Mortera, O. Haverbeck, S. Kraus, F. Schmitz, J. DiGiovanna, R. van den Brand, J. Bloch, P. Detemple, S. P. Lacour, E. Bézard, S. Micera, G. Courtine // Nature Medicine, 2016, Vol. 22, no. 2, pp. 138-145.

NEUROPROSTHETICS AFTER SPINAL CORD INJURY

ABSTRACT

The approaches for the spinal cord neuroprosthetics were investigated: the structural and functional features of neural networks were revealed, the algorithms to control sensorimotor functions in paralysis were proposed.

Keywords: spinal cord; neuroprosthetics; implants.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ИСТОЧНИКА СВЕТА ТЕПЛИЦ

Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор,
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Россия, г. Москва
sheshin.ep@mipt.ru

Evgeniy Sheshin
Dr Sc Professor,
Moscow Institute of Physics and Technology
(National Research University)
Moscow, Russia
sheshin.ep@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены перспективы использования углеродных волокон для источников света различного типа для использования в теплицах для выращивания растений.

Ключевые слова: источники света; углеродные нановолокна; теплицы.

Одной из приоритетных задач является разработка и широкое применение эффективных энергосберегающих и экологически чистых источников света. В работе [1] нами был успешно использован адекватный критерий оценки эффективности источников света различного типа, основанный на применении физического ресурсно-энергетического подхода (концепция биосферной цены) для анализа вопросов безопасного устойчивого социально-экономического развития, и определения перспектив и приоритетов в инновационной деятельности и фундаментальных исследованиях [2].

В работе с использованием данного метода обсуждаются перспективы применения источников света различного типа в теплицах для выращивания растений.

При анализе эффективности использования источников света в теплицах должны быть учтены следующие особенности.

1) На различных этапах вегетации и для различных растений оптимальным является использование освещения светом различного спектрального диапазона.

2) Для источников света, используемых в теплицах, не столь критичны требования к энергетической эффективности (световой отдаче), так как источники света в теплице могут и реально используются не только как источники излучения, обеспечивающие фотосинтетическую активность растений, но и как дополнительные источники тепла.

3) В теплицах остро стоит проблема борьбы с биологическим загрязнением (плесень, вредные микроорганизмы, насекомые-вредители и т.п.), а одним из способов борьбы с ними является использование очистки воздуха и поверхности растений с использованием как непосредственно УФ-излучения, так и генерации в очищаемой среде и вблизи очищаемых поверхностей активных химических частиц, например, перекисей, активных форм кислорода и их производных, которые могут генерироваться также с использованием УФ-излучения [3].

4) Источники света в теплицах должны устойчиво работать в условиях достаточно агрессивной среды (высокая влажность и др.).

В этой связи, при проектировании современных теплиц необходимо использование набора источников света с различными спектральными характеристиками или источников, обладающих возможностями простой перестройки спектров излучения.

В работе рассмотрены возможности использования источников различного типа с учётом указанных особенностей.

Приведены данные сравнительного анализа существующих и перспективных источников света в видимом диапазоне излучения и отмечается, что в настоящее время вполне конкурентоспособными с существующими являются источники света видимого диапазона с величиной эффективности в диапазоне 20 – 30 кВт час/руб. или 1200 – 1800 кВт час/$.

Рассмотрены возможности создания источников света с перестраиваемым спектром излучения или комбинации источников света с различными спектрами излучения в видимом диапазоне.

В работе также проанализированы сравнительные характеристик УФ-источников света различного типа. Так, например, в спектральном диапазоне 300 – 380 нм для светодиодных (LED) источников света эффективность составляет величину до $6\text{-}10^{-3}$ кВт час/руб., для ртутьсодержащих газоразрядных ламп эффективность составляет величину до $5\text{-}10^{-2}$ кВт час/руб.

Обсуждаются перспективные направления улучшения физико-технических характеристик автокатодных люминесцентных источников света для различных 4 спектральных диапазонов.

Показано, что исходя из приведённых данных, с учётом возможности унификации многих узлов для ламп, работающих в различных спектральных диапазонах, разработка линейки автокатодных люминесцентных источников света для использования теплицах представляется достаточно перспективной.

Список используемых источников

1. Cathodoluminescent light sources status and prospects / A. S. Bugaev, V. B. Kireev, E. P. Sheshin, A. Yu. Kolodyazhnyj // Physics Uspe5ir, 2015, Vol. 58 (8), pp. 792-818.
2. Физика живых систем, технологии и социально-экономическое развитие / В. Б. Киреев // Международная—конференция «Phystech MED» Сборник тезисов «Физика живых систем: прошлое настоящее будущее», 2015. 1 с.

3. Устройство для обработки жидкости в тонком слое ультрафиолетовым излучением, Пилипенко П.Н. // Патент РФ №150197, 2015.

SYNTHESIS OF GRAPHENE BY REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE IN THE PRESENCE OF SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

ABSTRACT

The perspectives of using carbon fibers for light sources of different types for greenhouses are presented. The data on a comparative analysis of existing and prospective light sources in the visible range of radiation are provided, and it is noted that currently, visible light sources with an efficiency value in the range of 20-30 kW h/RUB or 1200-1800 kW h/$ are quite competitive with the existing ones. Besides, the promising areas for improving the physical-technical characteristics of autocathode luminescent light sources for various four spectral ranges are discussed. Based on the data presented, it is shown that, taking into account the possibility of unification of many nodes for lamps operating in different spectral ranges, the development of a line of autocathode fluorescent light sources for using greenhouses seems quite promising.

Keywords: light sources, carbon nanofibers, greenhouses.

СЕКЦИЯ 3.
НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2 и WS_2, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ CVD

Смагулова Светлана Афанасьевна*
к.ф.-м.н., зав. лаб.,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Винокуров Павел Васильевич
научный сотрудник,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Семенова Айжан Анатольевна
инженер,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Попова Евдокия Ивановна
инженер,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
**Автор-корреспондент (участник):*
smagulova@mail.ru

Svetlana Smagulova*
PhD in Physics and Mathematics, head of laboratory,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Vinokurov Pavel
research fellow,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Semenova Aizhan
engineer,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Popova Evdokiya
engineer,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
**Corresponding (participant) author:*
smagulova@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе синтезированы пленки MoS_2 и WS_2 методом CVD. Найдены оптимальные параметры синтеза, которые позволяют выращивать домены MoS_2 с максимальными размерами до 250 мкм на сапфире, 80 мкм на SiO_2, и доменов WS_2 размерами до 80 мкм на SiO_2. В результате сращивания доменов формируются однородные однослойные пленки MoS_2 с латеральными размерами до 64 мм^2. Измерены спектры комбинационного рассеяния света и спектры люминесценции для однослойных, двухлойных и малослойных пленок MoS_2 и WS_2. Вольт-амперные характеристики пленок являются фоточувствительными в видимой области спектра.

Ключевые слова: Дисульфид молибдена; дисульфид вольфрама; метод CVD; треугольные домены; люминесценция; фоточувствительность

Синтез двухмерных MoS_2 и WS_2 производился методом CVD в высокотемпературной трехзоновой печи фирмы Nabertherm 80/750/RS, с использованием потока аргона. Для синтеза пленок MoS_2 применялись порошковые прекурсоры MoO_3 и сера производства Sigma Aldrich, а для синтеза пленок WS_2 использовалась порошковая сера и водная суспензия WO_3, которая предварительно наносилась на поверхность подложки. В качестве подложек для роста MoS_2 и WS_2 использовался кремний с пленкой SiO_2 толщиной 300 нм, сапфир. Перед процессом роста поверхности подложек SiO_2 и сапфира предварительно обрабатывались в ультразвуковой ванне с ацетоном и изопропиловым спиртом в течение 5 минут для удаления загрязнений. Для удаления органических связей с поверхности, подложки были обработаны в серно-перекисном растворе в соотношении 1:3 с последующим окунанием в деионизованной воде. Затем подложки обрабатывались в кислородной плазме с мощностью 150 Вт в течение 5 минут.

Для контролируемого синтеза MoS_2 и WS_2 были подобраны параметры: температура, время, концентрации и соотношения исходных прекурсоров. При синтезе MoS_2 и WS_2 растут в виде треугольных доменов. Латеральные размеры доменов зависят от температуры и времени синтеза, от весового соотношения исходных прекурсоров, от типа подложки. На рис. 1 представлены результаты исследований по влиянию времени синтеза на размер доменов MoS_2 и WS_2.

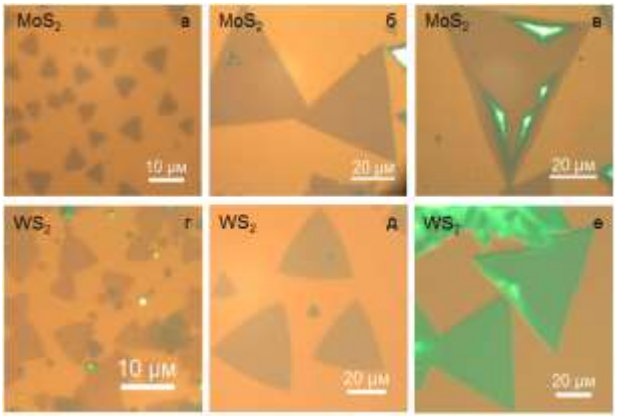


Рис. 1. Зависимость размеров доменов (а, б, в) MoS_2 и (г, д, е) WS_2 от времени синтеза: а – 5 мин.; б – 10 мин.; в –20 мин.; температура синтеза 750 ^{0}C для MoS_2 и 1000 ^{0}C для WS_2.

Видно, что с ростом времени синтеза латеральные размеры доменов MoS_2 и WS_2 увеличиваются. Для доменов MoS_2 при 5 мин синтезе домены получаются небольшими, до 5 мкм (рис. 1,а), но при 10 минутном синтезе они резко вырастают до 70 мкм (рис. 1,б), и 90 мкм (рис. 1,в) при 20 минутном синтезе. Для доменов WS_2 получилась следующая зависимость размеров домена от времени синтеза: 10 мкм за 5 минут (рис. 1,г), 40 мкм за 10 минут (рис. 1,д) и 77 мкм за 20 минут (рис. 1,е). При дальнейшем увеличении времени синтеза до 30 минут образовывается сплошная пленка за счет слияния доменов больших размеров для MoS_2 и WS_2.

Нами были сняты спектры КРС для однослойных, двухслойных и многослойных пленок MoS_2 и WS_2 (рис. 2).

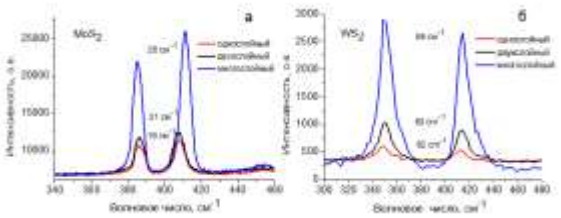


Рис. 2. Спектры КРС синтезированных пленок на подложке SiO_2/Si : а – MoS_2 ; б – WS_2 Возбуждение синим лазером с длиной волны 473 нм.

Измеренные спектры КРС синтезированных пленок имеют два характерных пика, соответствующие х колебаниям атомов в MoS_2 и WS_2. Из разницы частот между этими пиками были определены число слоев в синтезированных пленках. Разница частот между данными модами для однослойных MoS_2 равнялась 19 cm^{-1}, для WS_2 – 62 $см^{-1}$, для двухслойных MoS_2 – 21 cm^{-1}, для WS_2 – 63 $см^{-1}$, и для многослойных MoS_2 – 25 cm^{-1}, для WS_2 – 65 $см^{-1}$. Измерены спектры люминесценции однослойных и двухслойных пленок MoS_2 при 670 нм и однослойных пленок WS_2 при 630 нм.

Однослойные пленки MoS_2 и WS_2 дают интенсивную фотолюминесценцию. В двух- и трехслойных пленках интенсивность люминесценции резко падает. Это объясняется тем, что для люминесценции важны прямые переходы, которыми обладают однослойные пленки MoS_2 и WS_2.

Вольтамперные характеристики синтезированных пленок являются нелинейными и фоточувствительными в видимой области спектра. Двумерные пленки MoS_2 и WS_2, благодаря своим уникальным свойствам, являются перспективными для создания транзисторов, фототранзисторов, фотодатчиков, элементов памяти, солнечных элементов, различных сенсоров.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-42-140005, № 18-32-00730.

RESEARCH OF PROPERTIES OF MOS2 AND WS2 THIN FILMS SYNTHESIZED BY CVD METHOD

ABSTRACT

In this work, we synthesized MoS_2 and WS_2 films by CVD method. The optimal synthesis parameters allow us to grow MoS2 domains with maximum sizes up to 250 μm on sapphire, 80 μm on SiO2, and WS2 domains up to 80 μm on SiO2. As a result of domain coalescence, homogeneous single-layer MoS2 films with lateral sizes up to 64 mm^2 are formed. Raman spectra and photoluminescence spectra were measured for single-layer, two-layer, and few-layer films of MoS_2 and WS_2. The current – voltage characteristics of the films demonstrates photosensitive in the visible region of the spectrum.

Keywords: Molybdenum disulfide, tungsten disulfide, CVD method, triangular domains, luminescence, photosensitivity

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Аль-Шариф Али *
Аспирант,
Россия, г. Тамбов
Туголуков Евгений Николаевич
д.т.н., профессор,
Россия, г. Тамбов
Бахаа Эзеддин
аспирант,
**Автор-корреспондент (участник):*
ali.jalal1980.aj@gmail.com

Ali Al-Shareef*
PhD student, postgraduate Student,
Tambov, Russia
Evgeniy Tugolukov
Doctor: Technical Sciences Professor,
Tambov, Russia
Ezzeddin Baha'a
PhD student, postgraduate Student,
**Corresponding (participant) author:*
ali.jalal1980.aj@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Углеродные нанотрубки обладает уникальным сочетанием теплофизических и механических характеристик. Они могут быть использованы для повышения теплопроводности жидкостей с целью интенсификации теплоотдачи в теплообменном оборудовании. Рассмотрены результаты исследований по использованию функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) для повышения теплопроводности наиболее распространенных жидких теплоносителей.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; теплопроводность жидкости.

Сравнение будет среди числа исследований о наножидкостях из углеродных нанотрубок. Таунитом FCNT-2 пренебрегали из-за его невозможности, где экономическая целесообразность одинаково важна для улучшения теплопроводности. Исследователи Abdallah M. et al. [1] сообщили о влиянии чистых углеродных нанотрубок (УНТ) и многослойных углеродных нанотрубок, функционализированных PEG (MWCNTs-PEG) с использованием метода этерификации Фишера, чтобы обеспечить их дисперсию в водных средах с различными концентрациями 0.01 масс. %, 0.05 масс. % и 0.1 масс. % без использования каких-либо поверхностно-активных веществ. Максимальное повышение теплопроводности составило 5.77 % и 19 % при загрузке 1 масс. % чистого УНТ и MWCNTs-PEG соответственно. Исследователи Esfe M.H. et al. [2] изучали влияние функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (FSWCNT) в суспензии этиленгликоля (EG) при объемной доле 0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5 и 0.75 %. Отмечено, что максимальное повышение теплопроводности на 45 % достигнуто при 0.75 об. %. Авторы Mirbagheri M.H. et al. [3], которые исследовали влияние функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (FMWCNTs) в базовой жидкости EG-вода (20 : 80 об. %), содержащей концентрации от 0.025 до 0.8 об. % загрузки. Наблюдалось увеличение теплопроводности на 27.3 % при концентрации FMWCNT 0.8 об. %. Omrani A.N. et al. [4] исследовали распределение МУНТ с различными геометрическими характеристиками в воде. Максимальное повышение теплопроводности достигает 36 % при концентрации МУНТ 0.05 об. %. Исследователи Shamaeil M. et al. [5] провели испытания с концентрациями 0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25 и 0.6 об. % углеродных нанотрубок с твердыми объемными долями (DWCNT) в этиленгликоле (EG). Получено увеличение теплопроводности на 24.9 % при 0.6 об. %. Harandi S.S. et al. [6] исследовали теплопроводность f-MWCNTs-Fe_3O_4 в EG при объемной доле от 0 до 2.3 %. Максимальное увеличение теплопроводности составило 30 %, что было достигнуто при объемной доле 2.3 %. Исследователи Soltanimehr M. и Afrand M. [7] сообщили о наибольшем увеличении теплопроводности добавкой MWCNTs к смеси EG (40 об. %) и воды (60 об. %), которое составило 34.7 % при объемной доле нанодобавки 1.0 %. Esfe M.H. et al. [8] исследовали теплопроводность EG с добавкой SiO_2-MWCNT при 0.025 – 0.86 об. %. Показано увеличение теплопроводности на 20.1 % по сравнению с исходной жидкостью при загрузке 0.86 об. %. Авторы Rostamian S.H. et al. [9] исследовали теплопроводность при добавлении 0.02 – 0.75 об. % CuO-SWCNTs к смеси EG (40 об. %) и воды (60 об. %). Отмечено, что теплопроводность увеличилась на 36.2 % при объемной доле 0.75 %. Другое исследование Esfe M.H. et al. [10] посвящено определению теплопроводности EG с добавкой SWCNT – Al_2O_3 при объемных долях добавки 0.04, 0.08, 0.15, 0.3, 0.5, 0.8, 1.5 и 2.5 %. Наблюдаемое ими увеличение теплопроводности достигает 41.2 % при объемной доле 2.5 %. Из обзора результатов различных исследований видно, что исследовались различные концентрации нанодобавок, в том числе достаточно высокие, что может быть экономически не оправданно в промышленных масштабах. Нами исследовалось повышение теплопроводности воды при низких концентрациях добавляемых функционализированных УНТ (ФУНТ) (0.01, 0.05 и 0.1 масс. %), при которых промышленное использование жидких теплоносителей в теплообменном оборудовании является экономически выгодным. Наибольшее увеличение теплопроводности составило 11.6 % при 0.05 масс. %.

Таблица 1.

Результаты исследований по повышению теплопроводности жидких теплоносителей при использовании УНТ в качестве добавок.

Исследователь	**Частицы, гибридные частицы**	**Базовые жидкости**	**Концентрация**	**Максималое повышение λ, %**	**T, °C**	**Год**
Наше исследование	ФУНТ	Вода	0.05 wt. %	11.6	40	2019
Abdallah et al	FCNT+PEG	Вода	1 wt. %	19	35	2017
Esfe et al.	FSWCNTs	EG	0.75 vol. %	45	50	2018
Mirbagheri et al.	FMWCNTs	Вода-EG (80:20)	0.8 vol. %	27.3	50	2018
Omrani et al.	FMWCNTs	DIW	0.05 vol. %	36	45	2019
Shamaeil et al.	FDWCNTs	EG	0.6 vol. %	24.9	52	2016
Harandi et al.	FMWCNTs–Fe_3O_4	EG	2.3 vol. %	30	50	2016
Soltanimehr et al.	FMWCNTs	EG-Вода (40:60)	1.0 vol. %	34.7	50	2016
Esfe et al.	SiO_2-MWCNT (30-70 %)	EG	0.86 vol. %	20.1	50	2017
Rostamian et al.	CuO-SWCNTs	EG-Вода (40:60)	0.75 vol. %	36.2	50	2017
Esfe et al.	MWCNT–Al_2O_3 (30-70 %)	EG	2.5 vol. %	41.2	50	2017

Список используемых источников

1. Effect of PEG functionalized carbon nanotubes on the enhancement of thermal and physical properties of nanofluids / M. Abdallah, L. Zaidi, M. Atieh // Experimental Thermal and Fluid Science, 2017, Vol. 84, pp. 231-241.

2. Experimental and theoretical investigation of thermal conductivity of ethylene glycol containing functionalized single walled carbon nanotubes / M. H. Esfe, M. Firouzi, M. Afrand // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2018 Vol. 95, pp. 71-77.

3. Proposing a new experimental correlation for thermal conductivity of nanofluids containing of functionalized multiwalled carbon nanotubes suspended in a binary base fluid / M. H. Mirbagheri, M. Akbari, B. Mehmandoust // International Communications in Heat and Mass Transfer, 2018, Vol. 98, pp. 216-222.

4. Effects of multi walled carbon nanotubes shape and size on thermal conductivity and viscosity of nanofluids / A. N. Omrani, E. Esmaeilzadeh, M. Jafari, A. Behzadmehr // Diamond and Related Materials, 2019. Vol. 93, pp. 96-104.

5. The effects of temperature and volume fraction on the thermal conductivity of functionalized DWCNTs/ethylene glycol nanofluid / M. Shamaeil, M. Firouzi, A. Fakhar // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, Vol. 126, no. 3, pp. 1455-1462.

6. An experimental study on thermal conductivity of F-MWCNTs–Fe3O4/EG hybrid nanofluid: effects of temperature and concentration / S. S. Harandi, A. Karimipour, M. Afrand, M. Akbari, A. D'Orazio // International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, Vol. 76, pp. 171-177.

7. Thermal conductivity enhancement of COOH-functionalized MWCNTs/ethylene glycol–water nanofluid for application in heating and cooling systems / M. Soltanimehr, M. Afrand //Applied Thermal Engineering, 2016. Vol. 105, pp. 716-723.

8. Modeling of thermal conductivity of MWCNT-SiO 2 (30 : 70 %)/EG hybrid nanofluid, sensitivity analyzing and cost performance for industrial applications / M. H. Esfe, S. Esfandeh, M. Rejvani // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, Vol. 131, no. 2, pp. 1437-1447.

9. An inspection of thermal conductivity of CuO-SWCNTs hybrid nanofluid versus temperature and concentration using experimental data, ANN modeling and new correlation / S. H. Rostamian, M. Biglari, S. Saedodin, M. H. Esfe // Journal of Molecular Liquids, 2017, Vol. 231, pp. 364-369.

10. Estimation of thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluid with hybrid suspensions of SWCNT–Al_2O_3 nanoparticles by correlation and ANN methods using experimental data / M. H. Esfe, M. Rejvani, R. Karimpour, A. A. A. Arani // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, Vol. 128, no. 3, pp.1359-1371.

COMPARING CARBON NANOTUBES FROM FUNCTION SERIES TAUNIT WITH OTHER CARBON NANOTUBES IN ENHANCEMENT THERMAL CONDUCTIVITY

ABSTRACT

Carbon nanotubes have a unique combination of thermal, mechanical properties. This was used to improve the heat transfer of liquids. In this article, we shaded light on several researches using carbon nanotubes and compared the results which they obtained with ours.

Keywords: heat transfer enhancement; carbon nanotubes; thermal conductivity.

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+}, Zn^{2+} И Pb^{2+} ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИМ НАНОКОМПОЗИТОМ

Бабкин Александр Викторович*
аспирант,
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент,
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент,
Курносов Дмитрий Александрович
аспирант,
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Галунин Евгений Валерьевич
PhD., с.н.с.,
Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
flex_trol@mail.ru

Alexander Babkin*
Postgraduate Student,
Irina Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor
Dmitriy Kurnosov
Postgraduate Student
Alexey Tkachev
DScTech, Professor
Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate,
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
flex_trol@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Целью исследований было определение параметров сорбции-десорбции ионов тяжелых металлов на нанокомпозитном материале полигидрохинон/графен: равновесных концентраций металлов, коэффициентов распределения, процентов сорбции и десорбции, приведенных коэффициентов распределения, на основании которых сделан вывод о пригодности разработанного сорбента для очистки и ремедиации гидрогеосистем от ионов тяжелых металлов (критерий – высокая сорбция и низкая десорбция).

Ключевые слова: графен; сорбция-десорбция; изотерма адсорбции; тяжелые металлы.

Разработка направленных методов синтеза графеновых материалов и изучение их физико-химических характеристик вызывает несомненный научный интерес мирового сообщества, так как обеспечивает перспективу существенного улучшения качества тонкой сорбционной очистки водных сред.

Авторами был исследован процесс сорбции-десорбции ионов Cu^{2+}, Zn^{2+} и Pb^{2+} на нанокомпозите полигидрохинон/графен (ПГХ/Г) [1] в статических условиях. Для проведения изотермических исследований процесса сорбции навески сорбента массой 0.01 г заливали раствором (объёмом 30 мл) с необходимой концентрацией поллютанта. Путем последовательного разведения 1000 мг/л начального буферного раствора Cu^{+2}, Pb^{+2} и Zn^{+2} были получены концентрации 12, 25, 50, 100, 200, 250, 450, 650 и 900 мг/л. Пробирки встряхивали в течение 1 часа и отбирали фильтрат для измерения равновесной концентрации ионов тяжелых металлов (ТМ). Затем, отделив твердую фазу, её высушивали при 45 °С в течение ~ 15 минут для удаления поверхностной влаги. После этого подсушенный нанокомпозит ПГХ/Г заливали буферной системой объемом 30 мл (аналогичной для сорбционных экспериментов) с pH = 6 и встряхивали в течение часа. Затем суспензию фильтровали и измеряли равновесную концентрацию десорбции на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915 МД (Атомприбор, Санкт-Петербург). Полученные экспериментальные данные представлены в виде изотермических кривых (рис. 1).

При описании процесса адсорбции были использованы фундаментальное уравнение Гиббса, а также аналитические уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича [2], полученные параметры которых представлены в табл. 1.

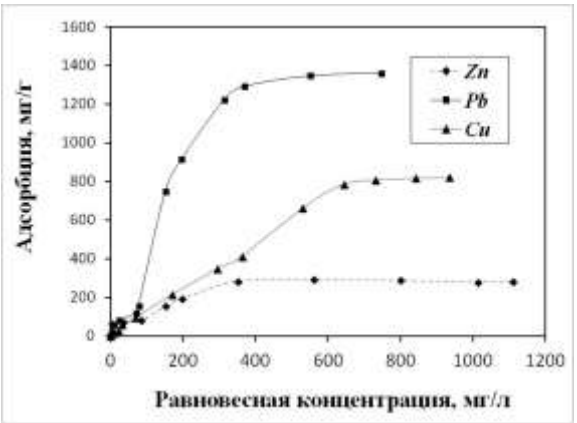


Рис.1. Изотерма сорбции Cu^{+2}, Pb^{+2} и Zn^{+2} на ПГХ/Г (m = 0.01 г, t = 60 мин, T = 298 K, pH = 6).

Таблица 1.

Параметры уравнений изотерм адсорбции.

Модель	**Параметры**			
		Cu^{2+}		
Ленгмюр	K_L	Q_{max}		R^2
	0.0007	**2176**		**0.9848**
Фрейндлих	n	k		R^2
	0.7663	**4.85**		**0.9783**
Темкин	K_T	B_T		R^2
	0.4633	**257.23**		**0.8869**
Дубинин-Радушкевич	k_{ad}	Q_{max}	E	R^2
	0.0016	**609.2**	**17.677**	**0.7354**
		Pb^{2+}		
Ленгмюр	K_L	Q_{max}		R^2
	0.0029	**2211**		**0.9416**
Фрейндлих	n	k		R^2
	0.5909	**32.48**		**0.8945**
Темкин	K_T	B_T		R^2
	0.6572	**471.41**		**0.9006**
Дубинин-Радушкевич	k_{ad}	Q_{max}	E	R^2
	0.0021	**1364.4**	**15.43**	**0.9954**
		Zn^{2+}		
Ленгмюр	K_L	Q_{max}		R^2
	0.0063	**344**		**0.9329**
Фрейндлих	n	k		R^2
	0.3285	**31.36**		**0.8979**
Темкин	K_T	B_T		R^2
	0.0651	**71.433**		**0.8828**
Дубинин-Радушкевич	k_{ad}	Q_{max}	E	R^2
	0.0016	**279.85**	**17.678**	**0.9509**

m – масса сорбента, г; T – абсолютная температура, K; t – время адсорбции, мин; K_{ad} – константа Дубинина-Радушкевича, моль^2/кДж^2; K_T – константа равновесия, соответствующая максимальной энергии связи, л/мг; k – константа Фрейндлиха, показывает адсорбционную способность сорбента, л/мг; K_L – энергия связи (сродства) ПГХ/Г и металла, л/мг; Q_e – адсорбция в момент равновесия при адсорбции, мг/г; Q_{max} – максимальная адсорбция, мг/г; n – показатели гетерогенности адсорбционных центров на поверхности сорбента; B_T – константа, связанная с теплотой адсорбции; E – свободная энергия, кДж/моль.

Описание экспериментальных данных с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха говорит о том, что процесс извлечения ионов ТМ подчиняется этими уравнениям. Согласно уравнению Ленгмюра, $\boldsymbol{Q_{max}}$ изменяется в ряду: Zn^{2+} ($\boldsymbol{Q_{max}}$ = 344 мг/г) < Cu^{2+} ($\boldsymbol{Q_{max}}$ = 2176 мг/г) < Pb^{2+} ($\boldsymbol{Q_{max}}$ = 2211 мг/г). Величина свободной энергии по модели Дубинина-Радушкевича составила ***E***=17.677 кДж/моль (Cu^{2+}), ***E***=15.43 кДж/моль (Pb^{2+}) и ***E***=17.677 кДж/моль (Zn^{2+}). Этот факт говорит о протекании химической адсорбции ионов ТМ на нанокомпозите ПГХ/Г. Хорошая корреляция экспериментальных данных по модели Темкина свидетельствует о неоднородности активных центров сорбента в ходе поглощения ионов ТМ [2].

Комбинированное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха позволяет преодолеть некоторые ограничения одиночных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассмотреть влияние гетерогенности центров твердой фазы (адсорбента) на процесс адсорбции, и описать таким образом по отдельности сродство центров с большей и меньшей энергией к сорбату [3, 4]. Однако модель переоценивает адсорбционную емкость, поскольку экспериментально определенная в кинетических экспериментах Q_e^{exp} = 64, 174 и 97 мг/г для Zn^{2+}, Pb^{2+} и Cu^{2+} соответственно – меньше полученных значений Q_{max} и Q_{max1}+Q_{max2}, что предположительно может говорить о протекании других процессов (например, осаждение) в рассмотренных системах. В системах Zn^{2+} и Pb^{2+} центры с меньшей энергией превалируют на поверхности адсорбента, а в системе Cu^{2+}– центры с большей энергией, что видно из сопоставления процентного наличия центров.

Согласно двойной модели Ленгмюра-Фрейндлиха определено, что процент центров с большей энергией (т.е., их вклад в процесс адсорбции ионов металлов) следующий: 1) для Zn^{2+} – 33 %; 2) для Pb^{2+} – 24 %; 3) для Cu^{2+} – 60 %. Процент центров при десорбции с большей энергией составляет около 34 %. С увеличением значения адсорбции процент десорбции сокращается. Максимальный процент составляет около 18 %.

Список используемых источников

1. Патент на изобретение РФ № 2659285 Сорбент на основе модифицированного оксида графена и спо-

соб его получения // А. Е. Бураков, А. В. Бабкин, И. В. Буракова, А. В. Мележик, Д. А. Курносов, Э. С. Мкртчян, А. Г. Ткачев; опубл. 29.06.2018. Бюл. № 19.

2. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk / A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, O. Dada // Journal of Applied Chemistry, 2012, Vol. 3, pp. 38-45.

3. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces / L. Koopal, W. Riemsdijkvan, J. Wit de, M. Benedetti // Journal of Colloid and Interface Science, 1994, Vol. 166, pp. 51-60.

4. Interaction of proteins with immobilized metal ions: a comparative analysis using various isotherm models / S. Sharma, G. Agarwal // Analytical Biochemistry, 2001, Vol. 288, pp. 126-140.

ADSORPTION OF Cu^{2+}, Zn^{2+}AND Pb^{2+} IONS ON A GRAPHENE-CONTAINING NANOCOMPOSITE: AN ISOTHERM STUDY

ABSTRACT

The aim of the research was to determine the parameters of sorption-desorption of heavy metal ions on a polyhydrochinone/graphene nanocomposite material: equilibrium metal concentrations, distribution coefficients, percent sorption and desorption, adjusted distribution coefficients. Based on the results obtained, it was concluded that the developed sorbent is suitable for purifying and remediating aquatic and terrestrial systems from heavy metal ions (the criterion is high sorption and low desorption).

Keywords: graphene; sorption-desorption; adsorption isotherm; heavy metals.

НАНОТЕХНОЛОГИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бахаа Эззеддин*
Аспирант,
Россия, г. Тамбов
Туголуков Евгений Николаевич
д.т.н., профессор,
Россия, г. Тамбов
Аль-Шариф Али *
аспирант,
**Автор-корреспондент (участник):*
bahaa.ezzeddin89@gmail.com

Ezzeddin Baha'a*
PhD student, postgraduate Student,
Tambov, Russia
Evgeniy Tugolukov
Doctor: Technical Sciences Professor,
Tambov, Russia
Ali Al-Shareef*
PhD student, postgraduate Student
**Corresponding (participant) author:*
bahaa.ezzeddin89@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены возможности использования нанотехнологий для улучшения характеристик теплоизоляционных материалов. Выполнен обзор различных методы, и показано, что выбор применяемого метода зависит от вида теплоизоляционного материала.

Ключевые слова: нанотехнологии; наноматериалы; теплоизоляция.

Использование наноматериалов в тепловых процессах обусловлено их теплофизическими характеристиками. Наноматериалы могут быть использованы для улучшения теплоизоляционных строительных материалов.

В настоящее время ряд наноматериалов используются для теплоизоляции, так как имеют низкий коэффициент теплопроводности. Например, теплопроводность аэрогеля составляет λ = 0.013 – 0.021 Вт/(м К) [1].

Области применения аэрогелевой теплоизоляции ограничены из-за высокой стоимости нанотехнологических процессов [2]. Это возможно для постулучшений теплоизоляционных характеристик строительных конструкций в тех случаях, когда они оказываются недостаточными из-за ошибок при проектировании или строительстве. Эта теплоизоляция также может быть использована для исправления проблемных структурных узлов пассивных и низкоэнергетических домов. Ее можно применять в помещении или на открытом воздухе для улучшения теплоизоляции монолитных бетонных конструкций (перемычек, опор), краев окон, рулонных крышек, труб и контейнеров. Наиболее важные виды аэрогелевой теплоизоляции, используемые в строительстве зданий:

- Аэрогелевые теплоизоляционные одеяла.
- Самоклеющиеся изоляционные ленты.
- Нанопористое полупрозрачное стекло.

Изделия для окраски теплоизоляционных покрытий содержат микроскопические (диаметром 20 – 120 мкм) ячеистые керамические микросферы.

Эти пустотелые шарики изготовлены из расплавленной керамики с высоким давлением газа и высокой температурой (1500 °C). После того, как они остынут, давление снижается, образуя вакуум внутри микросфер. Их связующий материал представляет собой смесь синтетического каучука и других полимеров. Основными компонентами являются стирол (20 %) и акриловый латекс (80 %). Стирол гарантирует механическую прочность. В этих материалах процессы теплопереноса происходят нетрадиционными способами из-за наличия микроскопических вакуумных пространств [3]. Существует три физических механизма переноса тепла в теплоизоляционных материалах: теплопроводность (внутри стенок ячеек), конвекция (в воздушных ячейках) и тепловое излучение (между противоположными стенками ячеек). Но есть поверхности раздела керамических микросфер и стенок, которые очень тонки, но имеют существенное термическое сопротивление. Тепловой поток в вакуумных микропространствах незначителен. Воздух занимает микрообъемы, в которых конвективный теплоперенос не наблюдается. Внутренняя поверхность ячеистых керамических микросфер работает, как тепловое зеркало и отражает 60 – 80 % теплового излучения.

Нанокерамика имеет очень низкий коэффициент теплопроводности λ = 0.001 – 0.003 Вт/(м К). В отличие от других материалов, нанокерамические теплоизоляционные покрытия способны обеспечить достаточную теплоизоляцию строительных конструкций при чрезвычайно тонком слое [4]. Их высокое термическое сопротивление зависит не от их толщины (как у традиционных материалов), а от их высокого поверхностного сопротивления теплопереносу.

Приведенные выше значения коэффициента теплопроводности не являются точными. Другие источники упоминают гораздо более высокие их значения. Однако, для достижения надежных результатов необходимы дальнейшие эксперименты.

Из всего вышесказанного ясно, что эта техника – это техника будущего, которая заменит традиционные методы, которые используются в настоящее время.

Относительно высокая стоимость этих материалов остается наиболее важным препятствием для внедрения этой технологии. Но эта проблема может быть преодолена путем разработки новых методов производства этих материалов по доступным ценам, которые позволяют этим материалам найти широкое применение в различных прикладных областях.

Список используемых источников

1. Application of Nanotechnology-Based Thermal Insulation Materials in Building Construction / D. Bozsaky

// Slovak Journal of Civil Engineering, 2016, Vol. 24, no. 1, pp. 17-23.

2. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review / R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen // Energy and Buildings, 2011, Vol. 43, no. 4, pp. 761-769.

3. The Use of Nanotechnology in the Building Industry Part I. (in Hungarian), Magyar Építéstechnika // Orbán J, 2012, no. 1, pp. 40-43.

4. The Use of Nanotechnology in the Building Industry Part II. (in Hungarian), Magyar Építéstechnika // Orbán J, 2012, no. 2-3, pp. 54-57.

NANOMATERIALS USING IN IMPROVING THE THERMAL INSULATION OF THERMAL INSULATOR.

ABSTRACT

The thermal applications of nanotechnology are many, including the use of nano-materials to improve the thermal insulation of materials. There are different techniques to apply this, and the choice of the technique applied depends on the material to improve its properties and the way in which they are used.

Keywords: Nanotechnology, nano-materials, nanotechnology applications in thermal insulation

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, ДЛЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИЛОЖЕНИЙ

Егорова Марфа Никитична*
инженер,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Томская Александра Евгеньевна
инженер,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Капитонов Альберт Николаевич
в.н.с.,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
Образцова Екатерина Александровна
к.ф.-м.н.,
ИБХ им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,
Россия, г. Москва
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф.-м.н., зав. лаб.,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
**Автор-корреспондент (участник):*
mn.egorova@s-vfu.ru

Marfa Egorova*
Engineer,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Aleksandra Tomskaya
Engineer,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Alybert Kapitonov
Leading researcher,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
Ekaterina Obraztsova
PhD in Physics and Mathematics,
Shemyakin-Ovchinnikov IBC RAS
Russia, Moscow
Svetlana Smagulova
PhD in Physics and Mathematics, head of laboratory,
M.K. Ammosov North-eastern federal university,
Russia, Yakutsk
**Corresponding (participant) author:*
mn.egorova@s-vfu.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты исследований оптических свойств, структуры и состава углеродных точек. Для синтеза углеродных точек были использованы два метода: гидротермальный и сольвотермальный, наиболее простые и эффективные методы среди существующих. Углеродные точки, синтезированные гидротермальным методом, люминесцируют в синей области спектра, синтезированные сольвотермальным – в зелено-желтой области спектра. Обнаружено, что люминесценция углеродных точек зависит от длины волны возбуждения, и она стабильна во времени. Углеродные точки имеют размеры от 2 нм до 20 нм и квантовый выход от 0.05 до 0.72.

Ключевые слова: углеродные точки; гидротермальный синтез; люминесценция; механизм люминесценции.

Углеродные точки (УТ) – это нульмерные (0D) углеродные наноматериалы, содержащие sp^2 углеродные структуры и функциональные группы (эпоксидные, карбонильные, гидроксильные и карбоксильные). УТ обладают уникальными оптическими свойствами, такими как перестраиваемая фотолюминесценция (ФЛ) и зависящее от возбуждения многоцветное излучение [1 – 3]. По сравнению с органическими зондами и квантовыми точками типа CdSe, УТ имеют уникальные достоинства, такие, как яркая люминесценция, хорошая фотостабильность, биосовместимость и низкая токсичность [4-8].

В данной работе разработаны гидротермальный и сольвотермальный методы синтеза УТ и исследованы их структурные и оптические свойства. В качестве прекурсоров были использованы глюкоза, сажа березовой коры и лимонная кислота (ЛК). Легирующими агентами служили аммиак, мочевина в качестве источников азота, и ортофосфорная кислота в качестве источника фосфора. Растворителем в гидротермальном синтезе является вода, в сольвотермальном – формамид. Гидротермальный синтез осуществлялся тремя разными способами. В первом случае синтез проводился в автоклаве при температурах 160 – 200 ^{o}C и времени синтеза от 10 мин до 18.5 ч. Во втором случае синтез проводился с использованием СВЧ-печи. Мощность СВЧ 600 Вт, время синтеза 5 – 8 мин. В третьем случае синтез также проводился в автоклаве, но в качестве растворителя был использован формамид.

Оптические свойства УТ определялись с использованием спектрометра Perkin Elmer LS 50 B и спектрофотометра Perkin Elmer Lamda 750.

В ходе исследования было выявлено, что полученные УТ обладают различными люминесцентными свойствами в зависимости от условий синтеза. УТ, синтезированные из глюкозы и сажи гидротермальным методом. люминесцировали в одной и той же области спектра. Спектры люминесценции широкие и сдвигаются в интервале от 400 до 475 нм, при изменении длины волны возбуждения от 300 до 400 нм (Рис. 1,а). Это связано с широким распределением УТ по размерам и дефектными структурами на их поверхности, содержащими различные функциональные группы [9, 10]. Функциональные группы (C-OH, C=O, C-O-C, C-H), находящиеся на поверхности УТ, образуют «поверхностные состояния», которые являются уровнями энергии между π и π^* состояниями C=C. Из-за разницы в химической связи между группами C=C и C=O предполагаются изменения π^* энергетических состояний. Это явление называется эмиссионной ловушкой. Каждая эмиссионная ло-

вушка соответствует определенной длине волны возбуждения. Когда УТ возбуждаются определенной длиной волны, соответствующая эмиссионная ловушка становится доминирующей, что приводит к явлению зависимости люминесценции от длины волны возбуждения [11].

Свойства УТ, полученных вторым способом синтеза, отличаются из-за различия в прекурсорах и легирующих агентах. Видно, что глюкоза и аммиак в водной среде люминесцируют в той же области, что и УТ, полученные первым способом. Но при использовании ЛК в качестве прекурсора и ортофосфорной кислоты в качестве легирующего агента, спектр люминесценции сдвигается в область от 480 до 560 нм (Рис. 1,b). В случае использования ортофосфорной кислоты, спектры люминесценции почти не зависят от длины волны возбуждения, это может быть связано с тем, что, возможно, фосфор влияет на степень графитизации. Более высокая степень графитизации вызывает красное смещение флуоресценции, что обусловлено повышенной степенью π-сопряжения и уменьшением ширины запрещенной зоны. [12]

УТ. полученные третьим способом синтеза (сольвотермальным). дают наибольший сдвиг спектров люминесценции от 440 нм до 626 нм. Это объясняется наличием C=N / C=O и C-N функциональных групп.

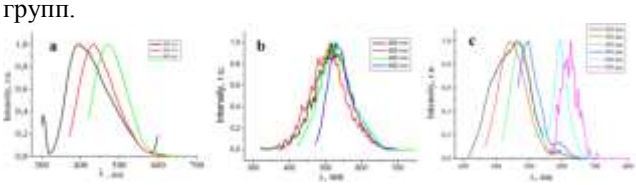


Рис. 1. Спектры люминесценции УТ синтезированные a) гидротермальным, b) гидротермальным в СВЧ, c) сольвотермальным методами синтеза.

УТ обладают поглощением в области от 200 – 500 нм. Пики в этих областях обусловлены n-p* переходом в C=O и π-π*-переходом ароматических доменов sp^2 (C = C), соответственно, а полоса поглощения при 550 нм отвечает за n → π*-переход π-систем, содержащих C−N / C=N [13]. Наличие поглощения в этой области связывают с внедрением атома N в структуру УТ.

Исследование структурных свойств было проведено на сканирующих электронных микроскопах JEOL JSM 7800F (Япония) и Zeiss Merlin с электронной оптикой GEMINI II (Zeiss, Германия) и на просвечивающем электронном микроскопе Libra 20 (Zeiss, Германия). УТ состоят из частиц, хорошо диспергированных на поверхности, с диапазоном распределения по размерам от 5 до 100 нм и средним размером 10 – 20 нм. Некоторые частицы обладают свойством агломерации и состоят из множества частиц меньшего размера. Из микрофотографий ПЭМ видно, что частицы в образце $УТ_{12\text{-}8,6}$ содержат на своей поверхности мелкие частицы.

Для определения состава УТ проводились измерения методом РФЭС. Результаты РФЭС показывают, что образцы состоят из графитоподобного углерода (C-C и C=C связи), и функциональных групп 286.0 ± 0.2 эВ - C-N-C, C-O, 287.5 ± 0.2 эВ - C=O, C=N и 288.5 ± 0.2 эВ - O=C-O, COOH, CO_3. Азот на поверхности образца находится в составе следующих функциональных групп: 398.6 эВ – C-N=C и 399.6 эВ – C-N-C. Значение энергии связи – 531.3 эВ характерно для кислорода в составе карбонатных, карбонильных или карбоксильных групп, а пик с энергией связи 532.9 эВ можно приписать кислороду в составе C-O-C или C-OH функциональных групп.

УТ из глюкозы и сажи могут быть применены для биовизуализации живых клеток. УТ из лимонной кислоты с добавлением мочевины могут быть использованы в качестве излучающего слоя в LED, в маркировании, в создании оптоэлектронных устройств, катализаторов или детекторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-50016

Список используемых источников

1. Carbon dots prepared from citric acid and urea as fluorescent probes for hypochlorite and peroxynitrite / E. F. Simoes, J. M. Leitao, J. C. E. da Silva // Microchim Acta, 2016, Vol. 183, no. 5, pp. 1769–1777.
2. An eco-friendly molecularly imprinted fluorescence composite material based on carbon dots for fluorescent detection of 4-nitrophenol / T. Hao, X. Wei, Y. Nie, Y. Xu, Y. Yan, Z. Zhou // Microchim Acta, 2016, Vol. 183, no. 7, pp. 2197–2203.
3. Fluorescent turn-off competitive immunoassay for biotin based on hydrothermally synthesized carbon dots / W. Yao, N. Wu, Z. Lin, J. Chen, S. Li, S. Weng, X. Lin // Microchim Acta, 2017, Vol. 184, no. 3, pp. 907–914.
4. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights / S. N. Baker, G. A. Baker // Angew Chem, 2010, Vol. 49, no. 38, pp. 6726–6744.
5. Ratiometric fluorescence detection of mercuric ion based on the nanohybrid of fluorescence carbon dots and quantum dots / B. Cao, C. Yuan, B. Liu, C. Jiang, G. Guan, M.Y. Han // Anal Chem Acta, 2013, Vol. 786, pp. 146–152
6. Highly fluorescent carbon dots as nanoprobes for sensitive and selective determination of 4-nitrophenol in surface waters / G. H. G. Ahmed, R. B. Laino, J. A. G. Calzon, M. E. D. Garcia // Microchim Acta, 2015, Vol. 182, no. 1–2, pp. 51–59
7. Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay / E. S. Speranskaya, N. V. Beloglazova, P. Lenain, S. S. De, Z. Wang, S. Zhang, Z. Hens, D. Knopp, R. Niessner, D. V. Potapkin, I. Y. Goryacheva // Biosens Bioelectron, 2014, Vol. 53, pp. 225–231.
8. Aminophenol-based carbon dots with dual wavelength fluorescence emission for determination of heparin / R. Wang, X. Wang, Y. Sun // Microchim Acta, 2017, Vol. 184, no. 1, pp. 187–193.
9. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging / S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2013, Vol. 52, no. 14, pp. 3953-3957.

10. Deep ultraviolet photoluminescence of watersoluble self-passivated graphene quantum dots / L. Tang, R. Ji, X. Cao // ACS Nano, 2012, Vol. 6, pp. 5102.

11. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents / S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, S. Mohapatra // Chem. Commun. (Camb), 2012, Vol. 48, no. 70, pp. 8835-8837.

12. One-pot and ultrafast synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped carbon dots possessing bright dual wavelength fluorescence emission / X. Sun, C. Brückner, Y. Lei // Nanoscale, 2015, Vol. 7, no. 41, pp. 17278–17282.

13. The photoluminescence mechanism in carbon dots / S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang // Nano Res., 2015, Vol. 8, pp. 355.

13. Investigating the surface state of graphene quantum dots / S. Zhu, J. Shao, Y. Song, X. Zhao, J. Du, L. Wang, H. Wang, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang // Nanoscale, 2015, Vol. 7, pp. 7927.

RESEARCH OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CARBON DOTS SYNTHESIZED BY VARIOUS METHODS FOR A WIDE RANGE OF APPLICATIONS

ABSTRACT

In this work we presented an overview of our studies of the structure and composition of carbon dots (CDs). The obtained CDs have an excitation -dependent character of the emission. CDs have a size from 2 nm to 20 nm. All CDs were synthesized by hydrothermal and solvothermal synthesis methods, the most simple and effective among existing methods. As precursors, glucose, carbon black and citric acid were used. As sources of nitrogen ammonia and urea were used. Water is the solvent in hydrothermal synthesis, and an organic solvent (formamide) is used in solvothermal synthesis. The obtained CDs are stable in time and have great potential for use in the fields of biomedicine, optoelectronics, and photonics.

Keywords: carbon dots, hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, luminescence, luminescence mechanism.

ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ PH НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГИДРОКСИЛАПАТИТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Чупрунов Константин Олегович*
Инженер
НИТУ МИСиС
Россия, г. Москва
Юдин Андрей Григорьевич
к.т.н, ассистент, ведущий эксперт,
НИТУ МИСиС,
Россия, г. Москва
Евгений Александрович Колесников
Ассистент, инженер
НИТУ МИСиС,
Россия, г. Москва
Лысов Дмитрий Викторович
Заведующий лабораторией
НИТУ МИСиС,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник): E-mail kchmisis@gmail.com*

Konstantin Chuprunov
Engineer
NUST MISiS,
Moscow, Russia
Andrey Yudin
PhD in material science, assistant, lead expert
NUST MISiS,
Russia, Moscow
Evgenij Kolesnikov
Assistant, engineer
NUST MISiS,
Russia, Moscow
Dmitry Lysov
Head of the laboratory
NUST MISiS,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author: E-mail kchmisis@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

В данной статье описано влияние уровня pH на фазовый состав гидроксиапатита, синтезированного гидротермальным методом в системах прекурсоров $Ca(OH)_2$-H_3PO_4, $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_4OH, $Ca(OH)_2$-$NH_4H_2PO_4$. Образцы были изучены методами рентгеновской дифракции, инфракрасной Фурье и Рамановской спектроскопией. При уровне pH=11 был получен однофазный гидроксилапатит $Ca_5H_2O_{13}P_3$ с высокой степенью кристалличности. Степень кристалличности, рассчитанная по рентгенограмме, составила 0,96. При значении pH=9 образуется двухфазный материал $Ca_{9,04}(PO_4)_6(OH)_{1,68}$, $CaHPO_4$, а при pH=7 $CaPO_3(OH)$, $Ca(OH)_2$.

Ключевые слова: Гидроксилапатит, гидротермальный синтез, гидротермальный.

Биоматериалы вызывают все больший интерес благодаря их применимости в области медицины [1]. Материалы на основе гидроксилапатита благодаря специфическим свойствам [2] находят применение в качестве биомедицинских материалов [3]. Свойства гидроксиапатита, такие как степень кристалличности, дисперсность кристаллов, пористость и стехиометрия, делают гидроксиапатит широко используемым в качестве каркаса для тканевой инженерии, наполнителей для заживления дефектов в костях и систем доставки лекарств. Керамические материалы представляют собой класс биоматериалов, используемых в биомедицинских устройствах. Материалы на основе керамики широко используются в качестве материалов для имплантатов благодаря их способности изготавливаться в различных формах, наряду с их переменной пористостью, биологически активными свойствами в теле и высокой прочностью на сжатие. Фосфаты кальция и гидроксиапатит имеют близкий химический состав с минералами костей человека. Керамические материалы на основе фосфата кальция и гидроксиапатита демонстрируют высокую биосовместимость, отличную остеокондукцию и биологическую активность. Также HAp находит применение в качестве биосовместимого покрытия для имплантатов из металлических материалов. Гидроксиапатит $Ca1_0(PO_4)_6(OH)_2$ является наиболее термодинамически стабильным в своем кристаллическом состоянии. HAp может быть интегрирован с костями без какой-либо локальной токсичности и воспаления реакции организма.

Методы синтеза и параметры синтеза обеспечивают фазовый состав, морфологический и дисперсный контроль полученных материалов. Существуют два способа изготовления гидроксиапатита, извлекаемые из природных источников и синтетические разными способами: сухим, мокрым и высокотемпературным. HAp можно синтезировать различными методами, включая твердотельный метод, механохимический, химическое осаждение, гидролиз, золь-гель, гидротермальный, эмульсию, сонохимический, сжигание, пиролиз, синтез из биогенных источников и комбинированные методы. Любой метод обеспечивает свой особый фазовый состав, дисперсию и морфологию гидроксиапатита. Свойства гидроксиапатита зависят от параметров синтеза.

Целью данной работы является оценка влияния исходного прекурсора в системах-предшественниках $Ca(OH)_2$-H_3PO_4, $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_4OH и $Ca(OH)_2$-$NH_4H_2PO_4$ на фазовый состав гидроксиапатита, степень дисперсии и кристалличности, а также влияние уровня pH в процессе синтеза, на свойства образцов гидроксиапатита.

В этой статье впервые обсуждается использование метода химического осаждения и гидротермального синтеза для получения порошков фосфата кальция и гидроксиапатита. Синтезированный порошок гидроксиапатита будет использоваться в качестве исходного материала в процессе грануляции для получения сферических гранул гидроксиапатита для 3D-печати керамических имплантатов.

Высококристалличный однофазный гидроксиапа-

тит $Ca_5H_2O_{13}P_3$ синтезировали с использованием гидротермального метода. Образцы гидроксиапатита, синтезированные с использованием трех систем $Ca(OH)_2$-H_3PO_4, $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_4OH, $Ca(OH)_2$-$NH_4H_2PO_4$, показывают перспективы использования $Ca(NO_3)_2$-$(NH_4)_2HPO_4$-NH_4OH для получения однофазного высококристаллического гидроксиапатита. Кристалличность составила 0,96.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № RFMEFI57517X0168).

Список литературы

1. Pu'ad N. A. S. M. et al. Syntheses of hydroxyapatite from natural sources //Heliyon. – 2019. – Т. 5. – №. 5. – С. e01588.
2. Okada M., Matsumoto T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications //Japanese Dental Science Review. – 2015. – Т. 51. – №. 4. – С. 85-95.
3. Okada M., Furuzono T. Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications //Science and technology of advanced materials. – 2012. – Т. 13. – №. 6. – С. 064103.

THE PH LEVEL INFLUENCE ON HYDROXYAPATITE PHASE COMPOSITION SYNTHESIZED WITH HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

The paper reports the pH level influence on hydroxyapatite phase composition synthesized with hydrothermal method in Ca(OH)2-H3PO4, Ca(NO3)2-(NH4)2HPO4-NH4OH, Ca(OH)2-NH4H2PO4.The obtained samples were studied with X-Ray diffraction, Fourier Transform Infrared and Raman spectroscopy. The one phase Ca5H2O13P3 high crystallinity (0.96) hydroxyapatite was synthesized at pH equal to 11. The increasing pH level from 7 to 11 provides obtaining one phase hydroxyapatite at pH level 11 instead the two phase Ca9.04(PO4)6(OH)1.68, CaHPO4 at pH level 9 and CaPO3(OH), Ca(OH)2 at pH level 7.
Keywords: Hydroxyapatite, Hydrothermal synthesis, Micropowders.

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Комаров Фадей Фадеевич*
Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор,
заведующий лабораторией,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г.Минск
Парфимович Иван Дмитриевич
аспирант,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Мильчанин Олег Владимирович
Старший научный сотрудник,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
ФГБОУ ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Кольчевская Мария Николаевна
Студент,
БГУ, Беларусь, г. Минск
**Автор-корреспондент (участник):*
KomarovF@mail.ru

Fadey Komarov*
Corresponding Member
of the National Academy of Sciences of Belarus,
Doctor of physical and mathematical sciences,
Professor, Head of laboratory,
IAPP named after A.N. Sevchenko, Belarus, Minsk
Ivan Parfimovich
Graduate student,
IAPP named after A.N. Sevchenko, Belarus, Minsk
Oleg Milchanin
Senior Researcher,
IAPP named after A.N. Sevchenko,
Belarus, Minsk
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences,
Head of the Department,
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Mary Kolchevskaya
Student,
BSU, Belarus, Minsk
**Corresponding (participant) author:*
KomarovF@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методом импульсного лазерного воздействия из композитных материалов с многостенными углеродными нанотрубками сформированы образцы антиотражающих покрытий. Установлено влияние поверхностной структуры материалов на отражающую способность. Продемонстрирована возможность создания «безотражательных» поверхностей образцов композитов в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Ключевы еслова: многостенные нанотрубки; композиты; лазерное воздействие; антиотражающие структуры.

Широкополосные антиотражающие материалы привлекают большое внимание благодаря их актуальности во многих прикладных областях: преобразователи солнечной энергии, приборы термического контроля, оптические поглотители для фото- и термодетекторов, а также при создании защитных, экранирующих и маскирующих покрытий.

Хорошо известно, что коэффициент отражения материала может быть уменьшен путем добавления в состав поглощающих частиц – красителей, частиц углеродной, золотой, платиновой и др. сажи [1]. Однако отражение на границе воздух/поверхность ограничивает долю падающего света, который впоследствии может быть поглощен. Для решения данной проблемы на поверхности путем формирования субволновых неоднородностей создается специальный (антиотражающий) слой [2], который за счет согласования показателей преломления между воздухом и поверхностью будет минимизировать отражение падающего излучения [3].

В настоящей работе представляется метод поверхностного структурирования антиотражающих покрытий импульсным лазерным излучением. Суть метода заключается в формировании на поверхности исходного материала периодической структуры бороздок за счет «прожигания» части материала импульсным лазерным излучением. При повторном воздействии в перпендикулярном направлении задавалась пирамидальная структура поверхности материала. В результате были сформированы 4 образца, отличающиеся различными топологическими параметрами и параметрами лазерного воздействия.

В качестве исходного материала выступал композит из эпоксидного полимера и 4 масс.% многостенных углеродных нанотрубок «Таунит-М». Использование многостенных нанотрубок обуславливается их собственными поглощающими свойствами, развитой технологией промышленного производства и способностью формировать в самом композите объемных проводящих сетей. Формирование проводящей сетки в структуре композита приводит к появлению неоднородных локальных областей с различными проводящими характеристиками материала, на границах раздела между которыми происходит многократное преломление и отражение падающего излучения. Подобная решетчатая структура композита может существенно препятствовать пропусканию через композит электромагнитного излучения [4].

На рис. 1представлены результаты измерений абсолютного (зеркального) отражения композитных материалов на основе углеродных нанотрубок с профилированием поверхности методом импульсного лазерного воздействия. Основываясь на результатах, можно сделать ряд ключевых выводов:

- В зависимости от параметров импульсного лазерного воздействия, профилирование поверхности позволяет значительно, на 1 – 2 порядка, уменьшить отражение от поверхности материала. Для образца №

3 значение коэффициента абсолютного отражения не превышает 0.1 % в видимом (400 – 800 нм) диапазоне, и колеблется в пределах от 0.04 % до 0.07 % в ближнем ИК (1000 – 2500 нм). Для образцов N5 и N6 коэффициент отражения в видимом диапазоне не превышает 0.07%, а в ближнем ИК и вовсе не удалось корректно зарегистрировать сигнал из-за недостаточной чувствительности прибора.

- Топология поверхности в виде пирамидок позволяет дополнительно ослабить отражение в сравнении со сформированными бороздками. При сравнении образцов N3 и N4, сформированных при одинаковых параметрах лазерного воздействия, однако отличающихся морфологией поверхности, наблюдается общее снижение значения коэффициента отражения на 0.02%. Схожий эффект наблюдается и при сравнении образцов N5 и N6: регистрируемый коэффициент отражения для композитного материала с поверхностной морфологией в виде пирамидокимеет на 0.04% меньшее значение в видимом диапазоне.

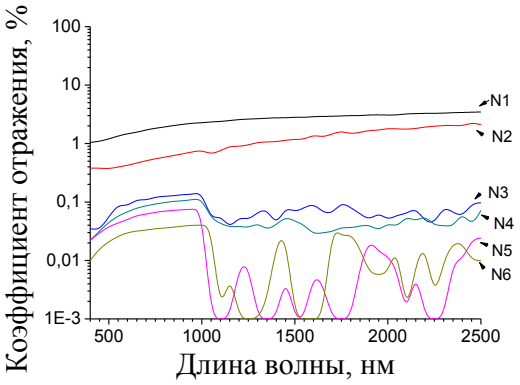


Рис.1. Значения коэффициентов зеркального отражения для образцов композитных материалов с профилированием и без профилирования поверхности: N1 – Эпоксидный полимер; N2 – Композит без профилирования; N3 – Композит с профилированием в виде бороздок ($E_н$ = 12.5 Дж); N4 – Композит с профилированием в виде пирамидок ($E_н$ = 12.5 Дж); N5 – Композит с профилированием в виде бороздок ($E_н$ = 13 Дж); N6 – Композит с профилированием в виде пирамидок ($E_н$ = 13 Дж).

По результатам исследований продемонстрирована возможность создавать «безотражательные» поверхности образцов композитов в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра за счет:

- Формирования микроскопических неоднородностей во внутренней среде материала за счет переплетений жгутов и кластеров многостенных углеродных нанотрубок[4].
- Собственных поглощающих свойств многостенных углеродных нанотрубок «Таунит-М».
- Использования лазерного воздействия при формировании антиотражающей структуры на поверхности композитного материала, обеспечивающей многократное переотражение и поглощение излучения.

Список используемых источников

1. Facile fabrication of ultra-low density, high-surface-area, broadband antireflective carbon aerogels as ultra-black materials / J. Zhu, X. Yang, Z. Fu, C. Wang, W. Wu, L. Zhang // J Porous Mater., 2016, Vol. 23, no. 5, pp.1217 – 1225.

2. Nanoscale of biomemetic moth eye structures exhibiting inverse polarization phenomena at the Brewster angle / S. Y. Chuang, H. L. Chen, J. Shieh, C. H. Lin, C. C. Cheng, H. W. Liu, C. C. Yu // Nanoscale, 2010, Vol. 2, pp. 799 – 805.

3. Recent Progress in antireflection and self-cleaning technology – Foam surface engineering to functional surfaces / L. Yao, J. He // Progress in Materials Science, 2014, Vol. 61, pp. 94 – 143.

4. Absorption and reflectance spectra of microwave radiation by an epoxy resin composite with multi-walled carbon nanotubes / F. F. Komarov, O. V. Milchanin, I. D. Parfimovich, M. V. Grinchenko, I. N. Parkhomenko, A. G. Tkachev, D. S. Bychenok // Journal of Applied Spectroscopy, 2017, Vol. 84, no. 4, pp. 596 – 602.

FORMATION OF ANTIREFLECTIVE COMPOSITE COATINGS WITH CARBON NANOSTRUCTURES BY PULSED LASER TREATMENT METHOD

ABSTRACT

A pulsed laser treatment method has been developed and demonstrated for the formation of antireflection coatings based on composite materials with carbon nanotubes. The influence of structure surface of composite materials exposed to pulsed laser treatment on reflectivity has been carried out. The possibility of creating non-reflective surfaces of composite samples in the visible and near-IR ranges is demonstrated

Keywords: antireflection; pulsed laser treatment; composite; carbon nanotube.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ДОБАВОК НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ В СОСТАВЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Коштял Юрий Михайлович*
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург
Ежов Илья Сергеевич
аспирант,
СПбПУ,
Россия, г. Санкт-Петербург
Румянцев Александр Михайлович
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
yury.koshtyal@gmail.com

Yury Koshtyal*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia
Ilya Yezhov
PhD student,
SPbPU,
Saint-Petersburg, Russia
Alexander Rumyantsev
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia
**Corresponding (participant) author:*
yury.koshtyal@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Проведен обзор научно-технической литературы, посвященной углеродным материалам, применяемым в качестве проводящих добавок в положительный электрод литий-ионных аккумуляторов. С применением трёх типов проводящих добавок были изготовлены электроды литий-ионного аккумулятора. Показано влияние состава электрода на работоспособность активного катодного материала ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор; положительный электрод; проводящие добавки; углеродные волокна; углеродные нанотрубки; высокорасщепленный графит.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) востребованы для изготовления батарей портативной электроники, электротранспорта, систем хранения энергия, беспилотных летательных аппаратов и др. Одним из ключевых параметров ЛИА является удельная мощность (Вт/кг, Вт/л). Мощность зависит от электронной и ионной проводимости компонентов и определяется технологией изготовления, используемыми материалами и конструкцией ЛИА. Для повышения электронной проводимости электродов используют различные углеродные добавки, как в составе «подслоя» активной массы электрода, так и в составе активной массы электрода.

Помимо увеличения электронной проводимости активной массы электродов, проводящие добавки:

– влияют на процесс приготовления и скорость сушки активной массы и др.

– влияют на формирование пористой структуры и плотность электрода (ионную проводимость);

– влияют на адгезию активной массы;

– обеспечивают теплоотвод от активной массы электродов;

– обеспечивают электрический контакт между активной массой и токосъёмником.

В результате проведенного обзора литературы были выбраны углеродные добавки, которые потенциально могут быть применены при изготовлении положительных электродов ЛИА (табл. 1).

При выборе электропроводной добавки для разработки литий-ионной технологии, помимо проводимости, принимают во внимание удельную поверхность, число адсорбции масла, насыпную плотность (без утряски) и др.

Среди характеристик проводящих добавок выделяют удельную поверхность, число адсорбции, размер частиц, содержание примесей (например, железо). Чем выше удельная поверхность, тем сложнее процесс диспергирования. Число адсорбции масла коррелирует со степенью разветвленности агломератов проводящих добавок. С одной стороны, увеличивается укрывистость частиц активного материала, длина пути электронов, с другой стороны, осложняется процесс диспергирования. С увеличением доли металлов (железа) возрастает вероятность образования частиц металлов (микрокороткие замыкания), уплотнение твердоэлектролитной пленки, прежде всего на анодном материале (уменьшение проводимости) и, как следствие, снижение безопасности и ресурса ЛИА.

Ввиду того, что разработчикам и производителям ЛИА необходимо проводить оптимизацию с учетом множества параметров (достигнутые улучшения, стоимость, технологичность и др.) в настоящее время углеродные нанотрубки, графены, углеродные волокна относительно редко упоминаются в качестве используемых проводящих добавок, и для их внедрения требуются дальнейшие исследования.

В качестве исходных материалов использовались: слоистый литированный оксид никеля-кобальта-марганца ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, далее NCM), связующее поливинилиденфторид Solef 5130 (ПВДФ) и проводящие добавки: технический углерод Imerys C65, углеродные волокна (Showa Denko, VGCF), высокорасщепленный графит (ВРГ), а также н-метилпирролидон (Невареактив, далее НМП) и алюминиевая фольга (20 мкм).

Для изготовления электродов (составы указаны в табл. 2) NCM переме-шивали с проводящими добавками, добавляли раствор связующего (ПВДФ в НМП), перемешивали. Полученную активную массу наносили на алюминиевую фольгу с применение ракеля (Dr. Blade) и лабораторной намазочной машины (AFA-I, MTI). Электроды сушили при температуре 60 °C, прокатывали через вальцы, вырубали электроды диаметром 15 мм и осуществляли сборку дисковых макетов (CR2032) в перчаточном боксе, в инерт-

ной атмосфере аргона (высший сорт, ГОСТ 10157-2016). При изготовлении макетов использовали литиевую фольгу в качестве противоэлектрода, сепаратор 2325 (Celgard), электролит TC-E918 (Tinci). Электрические испытания проводили на зарядно-разрядных стендах CT-3008W-5V10mA (Neware).

Таблица 1.

Углеродные проводящие добавки электродов литий-ионных аккумуляторов

Пр-ль	Тип	Марка	S BET, $м^2/г$	d, нм	OAN, мл/100г	σ, См/см	Fe, м.д.
Cabot	ТУ	LITX50	50-55	31	140-150	–	<10
Cabot	ТУ	LITX200	125-175	–	155-165	–	<10
Cabot	ТУ	LITX300	180-240	–	150-180	–	<10
Cabot	ТУ	LITXHP	80-120	–	200-280	–	
Cabot	Гн	LITXG300	250-350	<2000	–	–	<50
Cabot	Гн	LITXG700	650-750	<2000	–	–	<50
Denka	ТУ (А)	Li-100	68	35	–	5	2
Denka	ТУ (А)	Li-250	58	37	200*	5	2
Denka	ТУ (А)	Li-400 (HS100)	39	48	177*	7	2
Denka	ТУ (А)	Li-435 (FX35)	133	23	267*	4	2
Imerys	ТУ	Super P	62	–	290	10	5
Imerys	ТУ	C45	45	35-45	339	–	2
Imerys	ТУ	C65	62	30-40	287	–	2
Imerys	Г (сф.)	KS6	20	3400	114	1000	75
Imerys	Г (сф.)	KS6L	20	3400	–	–	15
Showa Denko	УВ	VGCF-H	13	0.15 мкм * 8 мкм	–	1000	–
OCSiAl	ОСНТ	TuBall	–	1.6 нм * 5 мкм	–	–	<15** масс. %
MNC	ОСНТ	Meijo eDips	–	–	–	–	1 масс. %
Cnano	МСНТ	LB117-54	–	d = 9 нм	–	–	15 масс. %

Примечание: Г (сф.) – графит сферализованный, Гн – графен, МСНТ – многостенные углеродные нанотрубки, ОСНТ – одностенные углеродные нанотрубки, ТУ – технический углерод, ТУ (А) – ацетиленовая сажа, УВ – углеродные волокна, * – абсорбция дибутилфталата ** – полное содержание примесей.

Таблица 2.

Влияние состава электродной массы на электрохимические параметры электрода

Компоненты	Содержание, масс. %	$U_{ср}$, В	C, мА·ч/г	$C_{200}/C_{нач}$, %
		$I_{разр.}$ = 660 мА/г, 4СА		$I_{разр.}$ = 140 мА/г, 1СА
NCM ПВДФ Super C65	92 3 5	3,58	114	89,4
NCM ПВДФ Super C65 VGCF	92 3 4 1	3,61	118	89,9
NCM ПВДФ Super C65 ВРГ	91,9 3 5 0,1	3,61	116	90,9

Примечание: C – ёмкость, $C_{нач}$ – разрядная ёмкость на первом цикле, C_{200} – разрядная ёмкость на двухсотом цикле, $I_{зар}$ – ток заряда – 70 мА (0,5C), $I_{разр.}$ – ток разряда, $U_{ср}$ – среднее разрядное напряжение.

В случае проведения разряда малыми токами – 0.5 С, разрядные кривые электродов с рассматриваемыми составами практически совпадали. При увеличении силы тока разряда до 4 С, электроды с введенными углеродными волокнами и ВРГ показали увеличение среднего разрядного напряжения и ёмкости по сравнению с базовым составом.

При проведении циклического заряда/разряда для электродов с углеродными волокнами и ВРГ отмечалось чуть лучшее сохранение ёмкости в процесс циклирования по сравнению с электродом, изготовленным по базовой технологии.

Авторы благодарят Мазина Евгения Владимировича за предоставленные для исследования образцы высокорасщепленного графита и Кузнецова Виктора Петровича за замечания и полезные советы, высказанные при обсуждении результатов настоящей работы.

EFFECT OF CONDUCTIVE ADDITIVES ON PERFORMANCE OF $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ BASED ELECTRODE OF LITHIUM-ION CELL

ABSTRACT

A review of scientific and technical literature dedicated to carbon materials used as conductive additives in positive electrodes of lithium ion cells was carried out. The electrodes of lithium-ion cells were prepared with use of three types of conductive additives. The influence of electrode composition on performance of active material ($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) was shown.

Keywords: Lithium-ion cell; positive electrode; conductive additives; carbon fibers; carbon nanotubes; high-split graphite.

ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЙ НАНОКОМПОЗИТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+}, Zn^{2+} И Pb^{2+}: КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Курносов Дмитрий Александрович*
аспирант,
Бабкин Александр Викторович
аспирант,
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент,
Нескоромная Елена Анатольевна
аспирант,
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент,
Галунин Евгений Валерьевич
PhD., с.н.с.
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
ozikimoziki@mail.ru

Dmitriy Kurnosov
Postgraduate Student,
Alexander Babkin
Postgraduate Student,
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Elena Neskoromnaya
Postgraduate Student,
Irina Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor,
Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
ozikimoziki@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследована кинетика сорбции ионов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} из водных растворов на инновационном сорбенте – полигидрохинон/графен. Было изучено влияние pH водного раствора на сорбционную емкость. С целью выяснения механизмов извлечения и параметров сорбента, экспериментальные данные были обработаны с помощью моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модели Еловича и диффузионные модели: внутричастичной диффузии и Бойда.

Ключевые слова: графен; полигидрохинон; адсорбция; кинетика; тяжелые металлы.

Цель работы заключается в изучении закономерностей сорбционного цикла с позиции кинетического подхода, позволяющего установить влияние изменяющихся во времени параметров системы на степень извлечения и удержания целевых продуктов из модельных систем. В качестве сорбента используют композитный материал – полигидрохинон/графен (ПГХ/Г), технология получения которого подробно описана в [1].

В работе проведены эксперименты по изучению влияния кислотности среды на степень извлечения ионов тяжелых металлов (ТМ) Pb^{+2}, Cu^{+2} и Zn^{+2} разработанным нанокомпозитом ПГХ/Г при прочих равных условиях (рис. 1). Величина pH является важным параметром, т.к. определяет количество кислотно-основных групп, которое, в свою очередь, влияет на степень взаимодействия поллютанта с поверхностными группами сорбента. Исследования влияния pH раствора на эффективность сорбции были проведены с использованием pH-метра «HI 2210 pH Meter» (Hanna Instruments, Германия).

Результаты экспериментов показали, что максимальные сорбционные характеристики используемого нанокомпозита достигаются при pH = 6.

Для выявления особенностей процесса сорбции ионов Cu^{+2}, Pb^{+2} и Zn^{+2} на ПГХ/Г были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Цель исследований заключалась в установлении времени достижения равновесия в системе сорбат/сорбтив в конкретных условиях процесса, а также описание механизма поглощения ионов (рис. 2). Адсорбционная емкость ПГХ/Г была оценена в сравнении с углеродными нанотрубками (УНТ), оксидом графена (ОГ) и активированным углем (АУ).

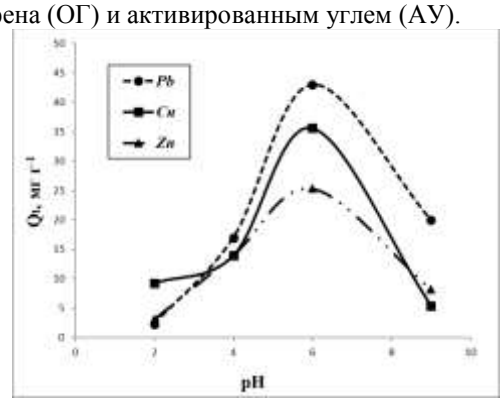


Рис.1. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов Pb^{+2}, Cu^{+2} и Zn^{+2} (масса сорбента 0.03 г, время сорбции 60 мин).

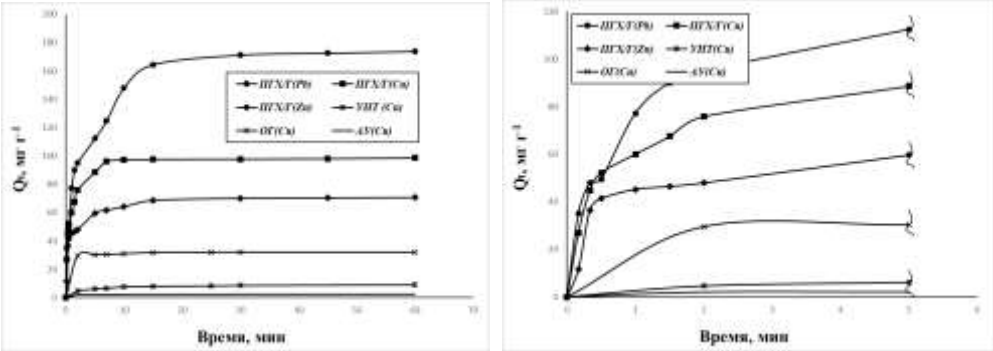
Таблица 1.

Параметры* химической кинетики сорбции ионов ТМ на ПГХ/Г.

Сорбат	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок			Елович		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e,	k_2	R^2	α	β	R^2
Cu^{2+}	68.6	0.336	0.941	99.4	0.021	0.999	1809.1	0.083	0.989
Zn^{2+}	74.13	0.808	0.945	71.6	0.0183	0.999	1005.4	0.109	0.983
Pb^{2+}	119.6	0.165	0.952	178.6	0.0034	0.998	337.3	0.033	0.953

*Q_e – количество адсорбированных ионов на поверхности адсорбента в момент равновесия (мг/г); Q_t – количество адсорбированных ионов в момент времени t (мг/г); k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка (мин$^{-1}$); k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка (г/(мг·мин)); k_{id} - коэффициент внутренней диффузии (1/(мг/г·мин)); C – толщина пограничного слоя (мг/г); α - постоянная кон-

станта адсорбции (1/(мин·мг/г)); β - степень покрытия поверхности и энергия активации хемосорбции (г/мг); B – временной параметр; D – эффективный коэффициент диффузии ($м^2/с$).



а) б)

Рис.2. Кинетические кривые сорбции: а) ионов Cu^{+2}, Pb^{+2} и Zn^{+2} на ПГХ/Г в сравнении со стандартными материалами УНТ, ОГ и АУ на временном участке 0 – 60 мин; б) ионов Cu^{+2}, Pb^{+2} и Zn^{+2} на ПГХ/Г в сравнении с УНТ, ОГ и АУ на временном участке 0 – 5 мин (масса сорбента 0.03 г, начальная концентрация 100 мг/л).

Активность ПГХ/Г превышает показатели материалов сравнения в 2 – 25 раз. Следует отметить, что характер сорбции на УНТ, АУ и ОГ отличается от нанокомпозита, для которого свойственно резкое увеличение сорбционной активности в начальный период времени – около 70 % сорбата поглощается за первые 5 мин (рис. 2, ***б***). Система сорбат/сорбтив достигает равновесия через 60 мин после начала процесса. Максимальная сорбционная емкость нанокомпозита ПГХ/Г при извлечении ионов Pb^{+2} – около 174 мг/г; ионов Cu^{+2} и Zn^{+2} – 97 мг/г и 64 мг/г, соответственно.

Для оценки кинетических параметров и описания возможных механизмов сорбции ионов ТМ на нанокомпозите ПГХ/Г использовались модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, модель Еловича, внутричастичной диффузии и Бойда [2].

Корреляция экспериментальных данных в координатах модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка говорит о возникновении химического взаимодействия активных функциональных групп сорбента с ионами ТМ, а также о протекании химической реакции взаимодействия «сорбат-сорбат», т.е. реакции второго порядка. При этом константа скорости реакции второго порядка в среднем в 10 – 50 раз ниже, чем во время взаимодействия сорбционных центров материала и ионов ТМ.

Внутренняя диффузия лимитирует общее время процесса поглощения. В подтверждение этому выступает модель Бойда, которая имеет хорошую корреляцию (~ R^2 = 0.98) на начальном периоде поглощения. Значения эффективного коэффициента диффузии D, характеризующего скорость проникновения ионов сорбата внутрь зерен сорбента, изменяются в ряду: Pb^{2+} ($D = 1.26 \cdot 10^{-13}$ $м^2/с$) < Zn^{2+} ($D = 3.74 \cdot 10^{-13}$ $м^2/с$) < Cu^{2+} ($D = 4.24 \cdot 10^{-13}$ $м^2/с$).

Таблица 2.

Параметры* диффузионных моделей сорбции ТМ на ПГХ/Г.

Сорбат	Внутренняя диффузия									Бойд		
	Участок 1			Участок 2			Участок 3			B	$D \cdot 10^{-13}$	R^2
	k_{id1}	C_1	R^2	k_{id2}	C_2	R^2	k_{id3}	C_3	R^2			
Cu^{2+}	51.8	7.348	0.948	12.9	59.05	0.938	0.27	96.41	0.949	0.00865	4.24	0.98
Zn^{2+}	60.7	3.267	0.887	9.86	34.95	0.974	1.17	62.5	0.686	0.00763	3.74	0.88
Pb^{2+}	68.2	4.448	0.983	29.5	50.36	0.981	2.35	156.5	0.886	0.00264	1.29	0.98

Список используемых источников

1. Патент на изобретение РФ № 2659285 Сорбент на основе модифицированного оксида графена и способ его получения // А. Е. Бураков, А. В. Бабкин, И. В. Буракова, А. В. Мележик, Д. А. Курносов, Э. С. Мкртчян, А. Г. Ткачев; опубл. 29.06.2018. Бюл. № 19.

2. Adsorption of heavy metals from aqueous media on graphene-based nanomaterials / E. V. Galunin, I. V. Burakova, E. A. Neskoromnaya, A. N. Babkin, A. V. Melezhik, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // AIP Conference Proceedings, 2018, Vol. 2041, pp. 020007.

REMOVAL OF Cu^{2+}, Zn^{2+} AND Pb^{2+} IONS USING A GRAPHENE-CONTAINING NANOCOMPOSITE: A KINETIC STUDY

ABSTRACT

The kinetics of the Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} sorption from aqueous solutions on an innovative sorbent - polyhydroquinone/graphene - was studied. The effect of the aqueous solution pH on the sorption capacity was considered. In order to elucidate the extraction mechanisms and sorbent parameters, the experimental data were processed using the pseudo-first-, pseudo-second-order, Elovich, and diffusion (intraparticle and Boyd) models.

Keywords: graphene; polyhydroquinone; adsorption; kinetic; heavy metal.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ ГРАФИТИРОВАННЫХ ОНИОННЫХ СТРУКТУР В РАМКАХ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ТЕХНИЧЕСКИМ КИСЛОРОДОМ

Лугвищук Дмитрий Сергеевич*
младший научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Митберг Эдуард Борисович
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Караева Аида Разимовна
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., руководитель отдела,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк
**Автор-корреспондент (участник):*
lugvishchuk.d@tisnum.ru

Dmitry Lugvishchuk*
Junior Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Eduard Mitberg
Ph.D., Leading Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Aida Karaeva
Ph.D., Leading Researcher,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
Vladimir Mordkovich
Doctor of Chemistry, Head of Department,
FSBSI TISNUM,
Russia, Moscow, Troitsk
***Corresponding (participant) author:*
lugvishchuk.d@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

В работе были исследованы методика синтеза и условия получения углеродных частиц с онионо-подобной структурой в граммовых количествах в рамках процесса парциального окисления (ПО) природного газа техническим кислородом. В работе показана возможность управления условиями процесса парциального окисления при помощи изменения мольного соотношения O_2/природный газ (ПГ) с целью получения онионо-подобных углеродных частиц различной структуры. В стабильном режиме работы процесса ПО удается получать порядка 60 г/ч частиц онионо-подобного углерода и до 5 нм^3/ч синтез газа с соотношением H_2/CO 1.6 – 1.8.

Ключевые слова: онионо-подобный углерод; синтез-газ; некаталитическое парциальное окисление метана.

Огромный прогресс в развитии химии материалов привлекает все больший интерес к синтезу и свойствам углеродных материалов, которые были обнаружены десятилетия назад, но не получили должного внимания из-за отсутствия возможности синтезировать их в достаточных количествах, а также варьировать их свойства под конкретные задачи. Онионо-подобные структуры углерода относятся к семейству фуллеренов и характеризуются многослойными квази-сферическими графитовыми слоями. Считается, что механизм роста таких слоев протекает от поверхности к центру частицы [1]. Из-за уникальной структуры концентрических слоев и физико-химических свойств онионо-подобных углеродных частиц, они демонстрируют высокие показания по удельной площади поверхности и высокую электрическую проводимость, поэтому такие наноструктуры могут быть использованы во многих областях науки и техники, в частности, электронике [2] или трибологии [3].

В данной работе разработан способ получения и изучены варианты управления синтезом онионо-подобных углеродных частиц в граммовых количествах, порядка 60 г/ч. С помощью регулировки мольного соотношения сырьевых газов O_2/ПГ от 0.65 до 0.75 в процессе парциального окисления метана техническим кислородом, удается получать оноионо-подобный углерод различной структуры. На рис. 1 представлены варианты таких структур в зависимости от условий синтеза.

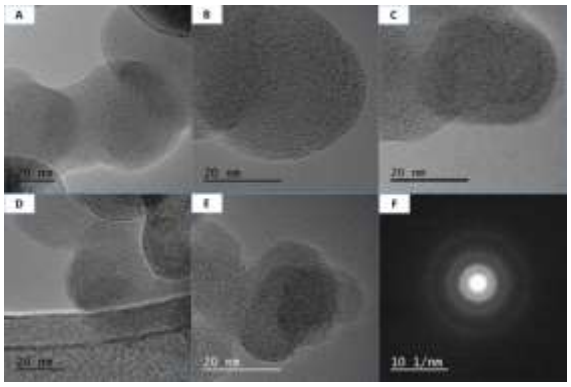


Рис. 1. Микрофотографии онионо-подобных углеродных частиц ПЭМ получены после отжига на воздухе при 593 K в течение 1 часа, частицы получены в процессе ПО природного газа с мольным соотношением O_2/ПГ: (A) = 0.65; (B) = 0.675; (C) = 0.70; (D) = 0.725; (E) = 0.75, и типичная картина электронной дифракции (F).

Концентрическая графитированная структура и сферическая симметрия, а также отсутствие аморфного углерода, были подтверждены исследованиями просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной диффракции, энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и Рамановской спектроскопии. Регулировка соотношения O_2/ПГ является мощным средством контроля структуры и селективного выхода онионо-подобных углеродных структур. Размером частиц и образованием многоядерных онионо-подобных углеродных частиц, а также структурными

параметрами можно управлять в рамках процесса парциального окисления природного газа техническим кислородом. Благодаря такой технологии синтеза углеродных онионо-подобных частиц становится возможным налаживание получения таких частиц в граммовых количествах, что для онионо-подобных частиц является очень высоким показателем. Извлечение из процесса такого ценного углеродного материала позволяет стабилизировать процесс образования синтез-газа в ходе парциального окисления природного газа, при этом обеспечивает продление срока службы химического оборудования.

Список используемых источников

1. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment / D. Ugarte // Chemical Physics Letters, 1993, Vol. 207, 473-479.

2. Carbon nano-onions for supercapacitor electrodes: recent developments and applications / M. E. Plonska-Brzezinska, L. Echegoyen // Journal of Materials Chemistry A, 2013, Vol. 1, 13703-13714.

3. Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles / A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito // Tribology International, 2004, Vol. 37, 899–905.

INVESTIGATION OF SYNTHESIS CONDITION FOR GRAPHITIZED ONION-LIKE CARBON IN THE PARTIAL OXIDATION OF NATURAGAL GAS WITH TECHNICAL OXYGEN PROCESS.

ABSTRACT

Synthesis conditions were investigated to obtain carbon particles with onion-like structure in gram quantities. The work presents possibility of control of the partial oxidation process conditions, using the oxygen to natural gas (NG) molar ratio in order to obtain onion-like carbon particles with different structure. Under stable conditions of the POX process regime for the conversion of natural gas into synthesis gas yield up to 60 g/h of onion-like carbon particles and 5 nm^3/h was achieved.

Keywords: onion-like carbon; synthesis gas; non-catalytic partial oxidation of methane.

СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

Майникова Нина Филипповна*
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов
Трофимов Денис Валерьевич
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов
Луцков Дмитрий Сергеевич
студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов
Овсянникова Валерия Алексеевна
студентка,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов
Кравченко Татьяна Петровна
к.т.н., доцент,
РХТУ им. Д.И.Менделеева ,
Россия, Москва
Шитов Дмитрий Юрьевич
к.т.н., доцент,
РХТУ им. Д.И.Менделеева,
Россия, Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
teplotehnika@nnn.tstu.ru

Nina Mainikova*
DScTech, professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Denis Trofimov
Postgraduate student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Dmitry Lutskov
student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Valerya Ovsyannikova
Student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Tatyana Kravchenko
PhD in technic, associate Professor,
D. Mendeleev University of Chemical Technology,
Russia, Moscow
Dmitry Shitov
PhD in technic, associate Professor,
D. Mendeleev University of Chemical Technology,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
teplotehnika@nnn.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований температурных зависимостей теплопроводности на образцах полимерных композиционных материалов, в качестве матрицы которых использован полипропилен, а в качестве наполнителей применены углеродные нанотрубки, нановолокна и частицы графена. Исследования проводили с применением измерительной системы.

Ключевые слова: измерительная система; полипропилен; углеродные нановолокна; углеродные нанотрубки; частицы графена; теплопроводность.

Значительный интерес к композитам на основе ряда полимеров и углеродных наполнителей (нанотрубок (УНТ), нановолокон (УНВ), частиц графена (ЧГ)) вызван стремлением получить материалы, которые сочетали бы низкую себестоимость и комплекс характеристик, превосходящих свойства исходных полимеров [1 – 3]. Наиболее важными для композитов на основе крупнотоннажных полимеров являются механические свойства, обеспечивающие их работоспособность в условиях эксплуатации изделий. Углеродные нанонаполнители предоставляют широкие возможности регулирования свойств веществ без существенного изменения их состава за счет проявления размерных эффектов [3].

Полипропилен (ПП) обладает высокой термостойкостью, низким водопоглощением и хорошими диэлектрическими характеристиками. Наполнение ПП углеродными нанонаполнителями позволяет значительно повысить ударную вязкость, прочности при разрыве $\sigma_р$ и изгибе $\sigma_{изг}$ с сохранением высокого показателя текучести расплава (ПТР). Для углеродных нановолокон оптимальной концентрацией наполнителя в ПП является – 1 масс. %. Оптимальная степень наполнения полипропилена УНТ (с достижением близких показателей) составляет 0.1 масс. %. Для частиц графена оптимальной концентрацией наполнителя в ПП является – 0.01 масс. %. При указанных значениях кривые зависимостей прочностных показателей ПП от концентрации наполнителей в композитах проходят через максимумы.

При проведении исследований использовали ПП марки 01030, отечественное углеродное нановолокно с диаметром в пределах 15 – 20 нм, полученное в лабораторном реакторе на катализаторе Ni/MgO в соотношении 1:1. Углеродные нанотрубки получены на катализаторе C+Mo/MgO с удельной поверхностью 1308 $м^2$/г и содержанием катализатора 0.5 масс. %. В работе были использованы частицы графена с удельной поверхностью 1833 $м^2$/г. Углеродные нанонаполнители вводились в расплав ПП. Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере при 170 – 200 °С [2]. Образцы изготовлены на литьевой машине KuASY 195/32–I при 190 – 230 °С. Для улучшения совместимости ПП с наполнителями применяли олигооксипропиленгликоль. Предварительно компаундирование компонентов осуществляли с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ-91.

Влияние УНВ (по сравнению с УНТ) на свойства ПП проявляется в большей степени. Прочность при

изгибе увеличивается на 25 %. Определение абразивного износа исходного и наполненного ПП показало, что для исходного ПП потеря массы образца составляет 15 %, а при введении в него УНТ – 9 %, УНВ – 8 %. Результаты свидетельствуют об улучшении антифрикционных свойств композитов.

Теплостойкость по Вика ПП при наполнении УНВ возрастает, что связано со структурными изменениями на поверхности образцов. Исследования методом термогравиметрии показали, что значения температуры начала потери массы (5 %) композитов с УНВ несколько выше, чем для исходного ПП. Температура потери 50 % массы возрастает до 390 °С при введении УНВ.

На кривых дифференциальной термогравиметрии, наполненных нанодобавками ПП, наблюдается смещение основного пика в область больших значений температуры. Следовательно, процессы изменения массы протекают при более высоких значениях температуры, что свидетельствует о повышении термостойкости данного композита. Структурные параметры ПП определяют влияние на его свойства и переработку (табл. 1). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что кристаллическая структура ПП в присутствии небольшого количества нанодобавок формируется при более высоких значениях температуры. Температура кристаллизации расплавов $T_{кр}$ возрастает со 119 до 122 °С для композитов с УНВ и до 124 °С для ПП с УНТ [2].

Таблица 1.

Свойства наполненного полипропилена.

Состав композиции	ПТР, г/10мин	$\sigma_{изг}$, Мпа	А*, кДж/м^2	$\sigma_р$, МПа	Усадка, %
ПП	2.8	37	70	40	1.70
ПП+1 масс. % УНВ	3.0	45	85	48	1.73
ПП+0.1 масс. % УНТ	2.9	36	67	45	2.03
ПП+0.01 масс. % ЧГ	3.5	42	91	50	1.65

* Ударная вязкость композиций после выдержки при 30 °С в течение 7 суток.

По данным значений энтальпий плавления рассчитаны степени кристалличности композиций ПП, которые свидетельствуют о том, что введение указанных нанодобавок повышает степень кристалличности и температуру кристаллизации (табл. 2). Повышение температуры кристаллизации приводит к образованию плотной однородной мелкокристаллической структуры, а также к уменьшению дефектов за счет более раннего начала кристаллизации.

Введение нанодобавок существенно влияет на степень кристалличности, поскольку часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности наполнителя, участвует в кристаллизации, а нанодобавки являются центрами зародышеобразования. Меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности ПП. Температура плавления $T_{пл}$ композиций практически не меняется.

Таблица 2.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии модифицированного полипропилена

Состав композиции	$T_{пл}$, °С	$T_{пик\ пл}$, °С	Энтальпия ΔH, Дж/кг	$T_{кр}$, °С	α, %
ПП	155	171	90	119	75
ПП+1 масс. % УНВ	156	170	92	155	80
ПП+0.1 масс. % УНТ	156	167	91	124	78
ПП+0.01 масс. % ЧГ	156	168	104	117	89

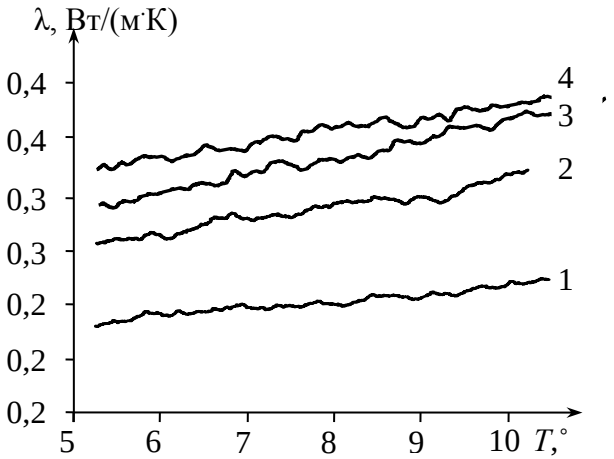


Рис. 1. Изменение теплопроводности полипропилена (1) и композитов: с 0.1 масс. % УНТ (2); 1 масс. % УНВ (3); 0.01 масс. % ЧГ (4) от температуры.

Температурные зависимости теплопроводности материалов получены с применением измерительной системы. Использован метод динамического λ-калориметра [4]. Зависимости теплопроводности исходного ПП и композитов с ЧГ (0.01 масс. %), УНТ (0.1 масс. %) и УНВ (1 масс. %) от температуры представлены на рис. 1. Введение нанонаполнителей в ПП несколько повышает теплопроводность материала во всем исследуемом интервале значений температуры, фактически не меняя характера зависимости.

Список используемых источников

1. Углеродные нанотрубки в новых материалах / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №1. – С. 27 – 47.

2. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями / Д. Ю. Шитов, Т. П. Кравченко, В. С. Осипчик, Э. Г. Раков // Пластические массы. – 2013. – № 3. – С. 29 – 32.

3. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э. Г. Раков // М.: ЛОГОС, 2006. 376 с.

4. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics / N. F. Mainikova, S. S. Nikulin, V. S. Osipchik, T. P. Kravchenko, O. I. Kladovshchikova, N.L. Hoang, N.V. Kostromina // International Polymer Science and Technology, 2015, Vol. 42, no. 11, pp. 35 – 38.

PROPERTIES OF POLYPROPYLENE MODIFIED BY CARBON NANOFILLERS

ABSTRACT

The results of studies of temperature dependences of thermal conductivity on samples of polymer composite materials, as a matrix of which polypropylene is used, and carbon nanotubes, nanofibers and graphene particles are used as fillers. The research was carried out using a measuring system.

Keywords: measuring system; polypropylene; carbon nanofibers; carbon nanotubes; graphene particles; thermal conductivity.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИИ МЕТОДОВ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ СТРУКТУРНОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Мильчанин Олег Владимирович*
Старший научный сотрудник,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г.Минск
Комаров Фадей Фадеевич
Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Парфимович Иван Дмитриевич
аспирант,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
ФГБОУ ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
milchanin@bsu.by

Oleg Milchanin*
Senior Researcher,
IAPP named after A.N. Sevchenko,
Belarus, Minsk
Fadey Komarov
Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus,
Doctor of physical and mathematical sciences,
Professor, Head of laboratory,
IAPP named after A.N. Sevchenko
Belarus, Minsk
Ivan Parfimovich
Graduate student,
IAPP named after A.N. Sevchenko,
Belarus, Minsk
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences,
Head of the Department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Alexander Shchegolkov
Candidate of Engineering Sciences,
assistant professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
milchanin@bsu.by

АННОТАЦИЯ

Комбинацией методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии проведены струтурные исследования углеродных нанротрубок и композитов на их основе. Установлено однородное распределение нанотрубок в матрице композита с сохранением размера и формы отдельных нанотрубок близкими к исходному материалу.

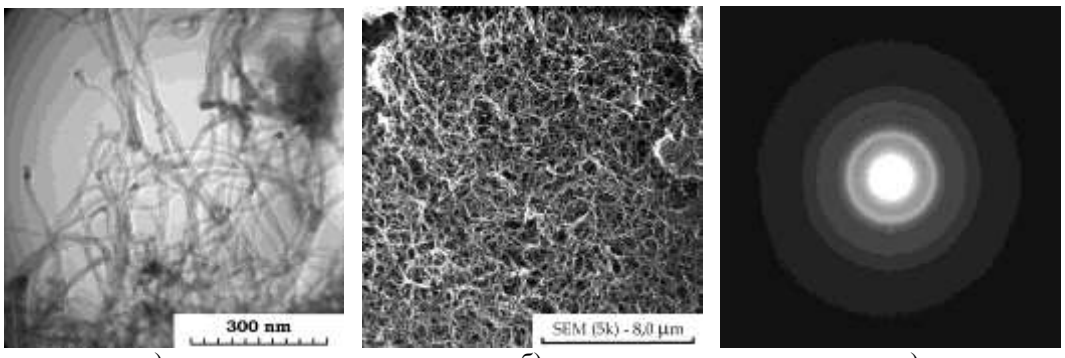
Ключевые слова: электронная микроскопия; композит; углеродные нанотрубки.

Открытые в конце 20-го и начале 21-го века такие углеродные наноструктуры, как УНТ [1] и графен [2], благодаря своим уникальным структурным и физико-химическим свойствам привлекли огромное внимание специалистов со всего мира. Область применения таких материалов обширна и основана как на использовании чистых наноструктур, так и в качестве добавок в различных матрицах (т.н. композиты) [3]. Однако для того, чтобы уникальные материалы на их основе обладали поистине выдающимися свойствами, необходимо, чтобы сами нанотрубки и графеновые пластины обладали наименее дефектной структурой.

Представленная работа посвящена исследованию структурных характеристик углеродных наноматериалов с помощью методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии в составе матрицы композитного материала. В качестве объектов исследования выступали углеродные нанотрубки производства компании «Нанотехцентр» г. Тамбов, Россия (рис. 1).

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.

Для компонент полимеров с высокой вязкостью, а также для диспергирования в них УНМ, находящегося в связанном, сплетенном состоянии необходимо использовать специальные методы для улучшения степени гомогенизации распределения добавок в объеме композитов. К таким методам относятся: использование поверхностно-активных веществ при диспергировании, а также ультразвуковое диспергирование при повышенных амплитудных и мощностных параметрах. Данные методы применяются и для больших объемов перемешиваемых жидких компонент полимеров.

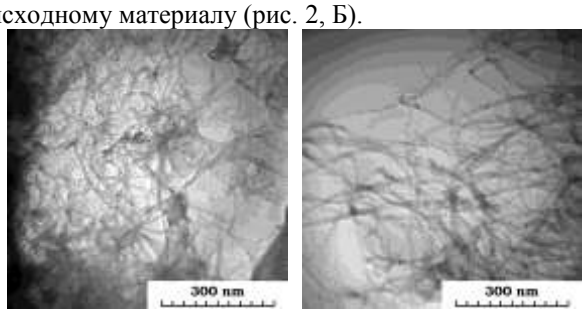


а) б) в)

Рис.1. ПЭМ микрофотографии образцов многостенных нанотрубок «Таунит-М» (А), СЭМ микрофотографии образцов многостенных нанотрубок «Таунит-М» (Б), картина электронной дифракции (В).

На рис. 2, 3 представлены микрофотографии просвечивающей и сканирующей микроскопии изготовленных образцов композитных материалов с углеродными нанотрубками «Таунит-М».

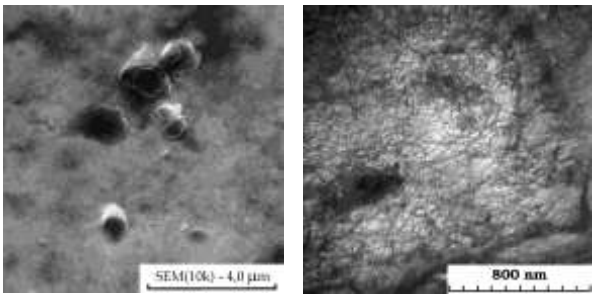
Для композитов с углеродными нанотрубками марки «Таунит-М» с концентрациями в 2 масс. % уже наблюдается однородное распределение трубок по всему объему полимера (рис. 2, А). Размеры и формы углеродных нанотрубок в матрице полимера после ультразвукового диспергирования близки к исходному материалу (рис. 2, Б).



а) б)

Рис.2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии от композитного материала на основе смолы ЭД-20 с добавкой 2 масс. % материала «Таунит-М» (А) и после ультразвукового диспергирования (Б).

При больших концентрациях добавки «Таунит-М» в полимерном материале ЭД-20 наблюдается схожая картина – однородное заполнение, но с большей плотностью, матрицы с сохранением формы и размера нанотрубок (рис. 3).



а) б)

Рис.3. Микрофотографии сканирующей (А) и просвечивающей (Б) электронной микроскопии от композитного материала на основе смолы ЭД-20 с добавкой 8 масс. % материала «Таунит-М».

Исследование на срезах структуры сформированных композитов методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что добавление даже значительных концентраций нанотрубок (8 масс. %) не приводит к деформации топологии (рис. 3, А). Поверхность срезов остается сравнительно гладкой, без образования воздушных пор.

Список используемых источников

1. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature, 1991, Vol. 354, pp. 56 – 58.
2. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // Sciene, 2004, Vol. 306, no. 5698, pp. 666 – 669.
3. Carbon nanotubes: present and future commercial applications / M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart // Science, 2013, Vol. 339, no. 6119, pp. 535 – 539.

THE USE OF THE COMBINATION OF TRANSMISSION AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY METHODS FOR STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

By the combination of transmission and scanning electron microscopy methods, a structural study of carbon nanotubes and composites has been carried out. The homogeneous distribution of nanotubes in the matrix of the composite was established while maintaining the size and shape of individual nanotubes compared to the starting material.

Keywords: electron microscopy; composite; carbon nanotubes.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И *IN SITU* ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Михайлов Павел Александрович*
младший научный сотрудник,
ИНХС РАН,
Россия, г. Москва
Виноградов Маркел Игоревич
младший научный сотрудник,
ИНХС РАН,
Россия, г. Москва
Куличихин Валерий Григорьевич
д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН,
зав. лаборатории реологии полимеров,
ИНХС РАН,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
pmih@ips.ac.ru

Pavel Mikhaylov*
Junior Researcher,
TIPS RAS,
Russia, Moscow
Markel Vinogradov
Junior Researcher,
TIPS RAS,
Russia, Moscow
Valery G. Kulichihin
DScChem, Full Professor,
Head of the Laboratory,
TIPS RAS,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
pmih@ips.ac.ru

АННОТАЦИЯ

Серия композитных материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) синтезирована из мономеров в присутствии суспензии оксида графена (ОГ) путем поликонденсации (ПК) в расплаве. Композит исследован методами ТГА, ДСК, реологии расплава и оптической микроскопии. В работе показано, что в процессе ПК произошло восстановление ОГ и его функционализация макромолекулами ПЭТФ.

Ключевые слова: графен; *in situ* восстановление; поликонденсация; полиэтилентерефталат; композиционные материалы; реология расплава.

ВОГ является перспективным наполнителем полимерных матриц для получения композитных материалов. Из-за сильного π-π взаимодействия, ВОГ склонен к агрегации, что затрудняет получение однородного распределения ВОГ в полимерной матрице. Проблема получения однородного распределения частиц ВОГ в полимерах может быть решена путем *in situ* восстановления ОГ в процессе получения композитов. В отличие от ВОГ, ОГ легко диспергируется в воде и других полярных средах. Большинство таких методов основано на восстановлении ОГ в растворе полимера. В данной работе нами получена серия композитов ПЭТФ-ВОГ с различной концентрацией ОГ по отношению к исходному мономеру (0.2 %, 0.5% и 1%) из мономеров и водной дисперсии ОГ методом ПК в расплаве при температуре 270 – 280 °С без использования растворителей. В процессе ПК произошло термическое восстановление ОГ. Композиты исследованы методом ДСК, ТГА (нагрев/охл. 10 °С/мин.).

Таблица.1.

Термические свойства ПЭТФ и композитов ПЭТФ-ВОГ

Образец	ОГ, %	$[\eta]$, дл/г	T_g, °С	T_m, °С	T_c, °С	X_c^*, %
П0	0	0.85	81.8	253.4	194.9	29.4
П02	0.2	0.83	62.2	219.3	210.9	24.6
П05-1	0.5	0.74	75.4	248.6	207.8	36.8
П05-2	0.5	1.00	78.7	250.0	205.1	30.6
П1	1	0.75	69.9	229.2	188.0	29.1

* рассчитана из теплового эффекта кристаллизации при первом охлаждении.

Как видно из табл. 1, концентрация ОГ в композитах немонотонно влияет на термические свойства. Аномально низкие температуры стеклования (T_g) и плавления (T_m), и аномально высокая температура кристаллизации (T_c) наблюдается у образца П02, полученного при концентрации ОГ 0.2 %.

Из образца П05-2 был выделен ВОГ путем растворения в трифторуксусной кислоте с последующим фильтрованием. Исследования образца ВОГ методами ТГА и РФЭС показали, что он функционализирован макромолекулами ПЭТФ. Оптическая микроскопия образца П05-2 показала, что ВОГ распределён в системе в виде отдельных частиц размером от нескольких микрон до агрегатов, достигающих 50 микрон. Реологическое поведение расплава П05-2 является типичным для композитов, наполненных слоистым наполнителем.

В настоящее время проводятся исследования возможности формования композитных волокон из расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-79-30108.

Список используемых источников

1. Vyuzitie explantatovych kultur v ovocinarstve / I. Hricovsky, V. Maliarcikova // Vestn. CS Acad. Zemed 1987. - Vol. 34, N 11. - P. 650-652.

2. Куташова, С. М. Влияние цитокининов на эффективность микроклонального размножения крыжовника бесшипого *in vitro* / С. М. Куташова, А. А. Эрст, С. Ю. Толузакова // Инновационное развитие АПК в России: сб. докл. Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов, 12-13 марта 2013 г. — Саратов: ГНУ НИИСХ Юго-Востока Россельхозакадемии, 2013. — 467 с.

3. Adventitious shoot regeneration in vitro–cultured leaves of Rubus genotypes / B.A. Turk, H.J. Swartz, R.H. Zimmerman // Plant Cell. Tiss. Org. Cult. – 1994. – Vol. 38. – P. 11–17

4. Graphene oxide exhibits broad spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation / J Chen, H Peng, X Wang, F Shao, Z Yuan, H Han // Nanoscale. 2014;6:1879–1889.

5. Nanotechnology and Plant Sciences: Nanoparticles and Their Impact on Plants. / M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi, F. Mohammad (eds) // Cham: Springer; 2015 DOI:10.1007/978-3-319-14502-0

6. Phytotoxic effects of silver nanoparticles in tobacco plants. / P Cvjetko, M Zovko, P Peharec Štefanić, R Biba, M Tkalec, A M Domijan, I Vinković Vrček, I Letofsky-Papst, S Šikić, B Balen. // Environmental Science and Pollution Research https://doi.org/10.1007/s11356-017-0928-8.

6. Effect of silver nanoparticles on the parameters of chlorophyll fluorescence and P700 reaction in the green alga Chlamydomonas reinhardtii./ D. N. Matorin, A. Todorenko, N. Kh. Seifullina, B. K. Zayadan, A. B. Rubin. // Microbiology. November 2013, Volume 82, Issue 6, pp 809–814

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE-REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITES

ABSTRACT

A series of polyethylene terephthalate reduced graphene oxide (RGO) was prepared from monomers and aqueous diperion of graphene oxide (GO) by melt polycondensation and studied by thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DCS), optical microscopy, and melt rheology. It was shown, that reduction of GO during melt polycondensation was accompanied with grafting RGO nanosheets by PET macromolecules.

Keywords: grapehene; *in situ* reduction; polycondensation; polyethylene terephthalate; composites; melt rheology.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА НАНОКОМПОЗИТЕ ПОЛИГИДРОХИНОН/ГРАФЕН В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Мкртчян Элина Сааковна*
аспирант,
Нескоромная Елена Анатольевна
аспирант,
Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент,
Курносов Дмитрий Александрович
аспирант,
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
elina.mkrtchyan@yandex.ru

Elina Mkrtchyan*
Postgraduate Student
Elena Neskoromnaya
Postgraduate Student
Irina Burakova
PhD in Engineering, Associate Professor
Dmitriy Kurnosov
Postgraduate Student
Alexey Tkachev
DScTech, Professor
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
elina.mkrtchyan@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Проведение сорбционных экспериментов в динамическом режиме позволяет смоделировать максимально приближенные к реальным условиям параметры процесса. В работе исследовалась кинетика сорбции ряда органических красителей (метиленового синего, ализаринового красного С, малахитового зеленого) на разработанном авторами нанокомпозите полигидрохинон/графен. Проведена обработка данных с помощью моделей кинетики.

Ключевые слова: нанокомпозит полигидрохинон/графен; адсорбция; органические красители; кинетика.

В настоящем исследовании была изучена сорбционная способность органически модифицированного оксида графена – нанокомпозита полигидрохинон/графен (ПГХ/Г), технология получения которого описана в [1]. В качестве поллютантов были выбраны органические красители: метиленовый синий (МС) $C_{16}H_{18}ClN_3S$ – органический основной тиазиновый краситель, ализариновый красный С (АКС) $C_{14}H_7NaO_7S$ – химическое соединение ряда оксиантрахинонов и малахитовый зеленый (МЗ) $C_{23}H_{25}N_2$ – синтетический диаминотрифенилметановый краситель.

Сорбционные исследования были проведены в динамических условиях. Исходные растворы МС, АКС, МЗ концентрацией 1500 мг/л и объемом 100 мл с помощью перистальтического насоса подаются в сорбционную ячейку ***1*** с навеской сорбента 0.03 г и возвращается по обратному контуру в исходную емкость ***R*** (рис. 1).

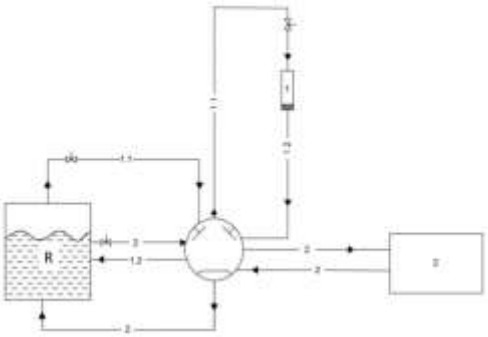


Рис.1. Лабораторная установка динамической сорбции (R – емкость с исходным раствором, 1 – сорбционная ячейка, 2 – спектрофотометр, перистальтический насос).

Параллельный контур служит для подачи раствора в кювету, находящуюся в ***2*** – спектрофотометре PE 5400V instrument (Ekros, St. Petersburg, Russia). Оптическая плотность раствора регистрируется каждые 180 секунд (длина волны МС – 570 нм, АКС – 660 нм, МЗ – 710 нм).

Интегральные кинетические кривые адсорбции красителей МС, АКС, МЗ представлены на рис. 2. Было установлено, что равновесие в сорбционной системе достигается в течение 40 мин – МС, 120 мин – АКС и 57 мин – МЗ. Для нанокомпозита ПГХ/Г характерна высокая скорость адсорбции в начальный период (до 25 мин). При дальнейшем увеличении времени контакта адсорбента с растворами скорость извлечения монотонно уменьшается.

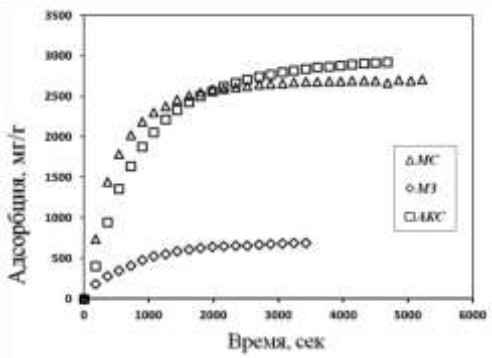


Рис.2. Интегральные кинетические кривые адсорбции красителей на сорбенте ПГХ/Г.

Таким образом, адсорбционная емкость ПГХ/Г составила: 2923, 2610 и 688 мг/г для АКС, МС и МО, соответственно.

В ходе обработки полученных экспериментальных данных с помощью кинетических моделей псевдо-

первого и псевдо-второго порядка, Еловича и внутричастичной диффузии, были получены коэффициенты детерминации, максимальная сорбционная емкость и константы скорости сорбции (табл. 1, 2) [2].

Таблица 1.

Параметры химической кинетики сорбции АКС, МЗ, МС на ПГХ/Г.

Краситель	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок			Еловича		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
МС	1558	0.0012	0.921	3333.3	$9\cdot10^{-7}$	0.9985	35.71	0.002	0.8663
МЗ	948.7	0.00161	0.944	840.3	$1.78\cdot10^{-6}$	0.997	2.6297	0.0054	0.9803
АКС	2826.2	0.0626	0.996	3333.3	$2.25\cdot10^{-5}$	0.9899	516.9	0.0013	0.9713

Таблица 2.

Параметры диффузионной модели сорбции АКС, МЗ, МС на ПГХ/Г.

Краситель	Участок 1			Участок 2		
	k_{id}	C	R^2	k_{id}	C	R^2
МС	86.251	304.4	0.9674	7.74	2191	0.7864
МЗ	14.547	15.499	0.9774	3.4265	491.3	0.9441
АКС	75.372	476.08	0.9825	15.315	1917.2	0.9462

*Q_e – количество адсорбированных ионов на поверхности адсорбента в момент равновесия (мг/г); Q_t – количество адсорбированных ионов в момент времени t (мг/г); k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка (мин$^{-1}$); k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка (г/(мг·мин)); k_{id} – коэффициент внутренней диффузии (1/(мг/г·мин)); C – толщина пограничного слоя (мг/г); α – постоянная константа адсорбции (1/(мин·мг/г)); β – степень покрытия поверхности и энергия активации хемосорбции (г/мг).

Лучшую корреляцию с экспериментальными данными показывает модель псевдо-второго порядка со значениями R^2 = 0.9985 (МС), R^2 = 0.9973 (МЗ), R^2 = 0.9899 (АКС), в отличие от модели псевдо-первого порядка, коэффициенты детерминации которой составляют R^2 = 0.8148 (МС), R^2 = 0.9441 (МЗ), R^2 = 0.921 (АКС). Предполагается, что возникает химическое взаимодействие между функциональными группами сорбентов и молекулами красителей. Теоретически, взаимодействие молекул поллютанта с функциональными группами сорбента носит стехиометрический характер, т.е. одна молекула занимает на поверхности поглотителя одно положение. Экспериментальные данные, полученные для органических красителей МС, МЗ и АКС, также хорошо описываются, используя модель Еловича. Наибольшее значение коэффициента детерминации имеют красители МЗ (R^2 = 0.9803) и АКС (R^2 = 0.9713), в отличии от МС (R^2 = 0.8663). Модель позволяет судить о неоднородности адсорбционных центров поглотителей, имеющих различное энергетическое и химическое сродство к извлекаемым компонентам.

Интегральная кинетическая кривая в координатах внутричастичной диффузии представляет собой мультилинейную кривую. Так как аппроксимирующая линия не проходит через начало координат, имеет место эффект граничного диффузионного слоя; диффузия не является лимитирующей стадией, и на процесс диффузии накладывается стадия поверхностной сорбции.

Таким образом, разработанный нанокомпозит ПГХ/Г показал себя перспективным сорбентом для процессов извлечения органических веществ из водных растворов.

Список используемых источников

1. Патент на изобретение РФ № 2659285 Сорбент на основе модифицированного оксида графена и способ его получения // А. Е. Бураков, А. В. Бабкин, И. В. Буракова, А. В. Мележик, Д. А. Курносов, Э. С. Мкртчян, А. Г. Ткачев; опубл. 29.06.2018. Бюл. № 19.
2. Adsorption of heavy metals from aqueous media on graphene-based nanomaterials / E. V. Galunin, I. V. Burakova, E. A. Neskoromnaya, A. N. Babkin, A. V. Melezhik, A. E. Burakov, A. G. Tkachev // AIP Conference Proceedings, 2018, Vol. 2041, pp. 020007.

KINETIC OF THE DYES ADSORPTION ON A POLYHYDROQUINONE/GRAPHENE NANOCOMPOSITE UNDER DYNAMIC CONDITIONS

ABSTRACT

Carrying out sorption experiments in dynamic mode makes it possible to simulate process parameters that are as close as possible to the real conditions. In the present research, the kinetics of the sorption of some organic dyes (methylene blue, alizarin red C, and malachite green) on a polyhydroquinone/graphene nanocomposite developed by the authors was studied. Data processing was performed using kinetics models.

Keywords: polyhydroquinone/graphene nanocomposite; adsorption; organic dyes; kinetic.

ПОГЛОТИТЕЛИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПИРАМИДАЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Парфимович Иван Дмитриевич*
аспирант,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Комаров Фадей Фадеевич
Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Мильчанин Олег Владимирович
Старший научный сотрудник,
НИИПФП им А.Н. Севченко,
Беларусь, г. Минск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
ФГБОУ ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
irongrivus71@gmail.com

Ivan Parfimovich*
Graduate student,
IAPP named after A.N. Sevchenko,
Belarus, Minsk
Fadey Komarov
Corresponding Member
of the National Academy of Sciences of Belarus,
Doctor of physical and mathematical sciences,
Professor, Head of laboratory,
IAPP named after A.N. Sevchenko, Belarus, Minsk
Oleg Milchanin
Senior Researcher,
IAPP named after A.N. Sevchenko, Belarus, Minsk
Alexey Tkachev
Doctor of Technical Sciences,
Head of the Department,
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Alexander Shchegolkov
Candidate of Engineering Sciences,
assistant professor,
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
irongrivus71@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Изготовлены и исследованы образцы пирамидальных радиопоглощающих материалов на основе пенополиуретановой заготовки и композитной суспензии акрилового полимера и многостенных углеродных нанотрубок. Установлено влияние геометрических параметров нанотрубок на характеристики взаимодействия электромагнитного излучения с исследуемыми материалами. Продемонстрирована возможность создания эффективных элементов безэховых камер на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: композит; углеродные нанотрубки; радиопоглощающий материал.

Современный мир насыщен различными видами электронных устройств, излучающими в процессе своего функционирования в окружающее пространство электромагнитные волны в широком частотном диапазоне. В результате, высокий уровень избыточного излучения приводит к электромагнитному загрязнению окружающей среды, которое может негативно сказываться как на биологических объектах, так и на корректной работе электронных приборов [1]. Например, при проектировании антенн и других приемопередающих устройств, радиоинженерам очень важно получить точные экспериментальные данные диаграмм направленности, в тоже время фоновое электромагнитное излучение будет эти данные искажать. С целью устранения влияния стороннего электромагнитного излучения, подобного рода эксперименты проводятся в специализированных помещениях – т.н. радиочастотных безэховых камерах (БЭК) [2].

В стандартной технологии изготовления поглотителей БЭК используются профилированные пенополиуретановые заготовки, которые пропитываются специальным составом, содержащим частицы углерода, либо смесь частиц углерода и феррита. Однако, для достижения требуемого уровня ослабления электромагнитных помех, необходимо большое количество наполнителя – не менее 60 масс. %, что сказывается на ухудшении механических характеристик материала и его долговечности. Поэтому, в данной работе была рассмотрена возможность использования многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве наполнителя полимерных элементов безэховых камер, которых требуется в гораздо меньшем количестве для достижения эффективных поглощающих характеристик [3 – 5].

В работе радиопоглощающий материал (РПМ) формировался за счет нанесения на пенополиуретановую заготовку пирамидальной формы композитной суспензии, состоящей из воды, акрилового сополимера, функциональных веществ и многостенных углеродных нанотрубок «Таунит-М» и «Таунит-МД».

Измерения характеристик РПМ проводились с помощью векторного анализатора цепей Anritsu MS4644B и рупорной антенны в частотном диапазоне от 8 до 12 ГГц. В качестве оцениваемого параметра выступал регистрируемый отраженный сигнал.

На рис. 1 представлены значения коэффициентов отражения для образцов пирамидальных радиопоглощающих материалов с различными по толщине пропитки, а также по типу и концентрацией добавками МУНТ. Из анализа результатов можно выделить ряд основных закономерностей:

- Отражательная способность образцов зависит от типа нанотрубок. При равных концентрациях МУНТ в 4 масс.%, образец РПМ с добавкой типа «Таунит-

МД» ослабляет отраженный сигнал на 15 дБ (кривая 3 на рис. 1 А), в то время, как РПМ с добавкой типа «Таунит-М» ослабляет отраженный сигнал лишь на 5 дБ (кривая 2 на рис. 1 А).

- Установлено, что дальнейшее кратное увеличение концентрации наполнителя «Таунит-МД» до 8 масс. % не позволяет равномерно диспергировать нанотрубки в составе акриловой дисперсии. Оптимальной концентрацией для данного типа нанотрубок является 5 масс. %. Коэффициент отражения в исследуемом диапазоне частот изменяется от -25 дБ до -20 дБ (кривая 4 на рис. 1 А).

- Для образца РПМ с концентрацией добавки «Таунит-МД» в 5 масс. % двукратное увеличение слоя пропитки приводит к ослаблению коэффициента отражения на 1 – 3 порядка и составляет порядка -35 – -50 дБ в исследуемом диапазоне частот (рис. 1 Б).

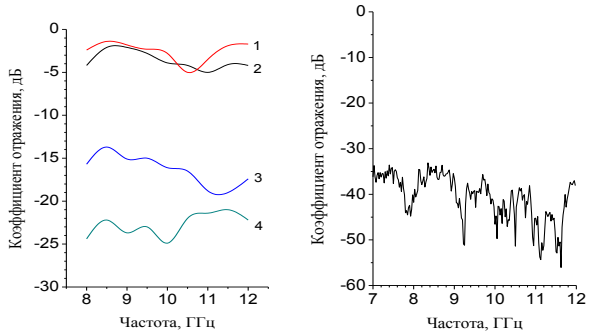


Рис.1. Частотная зависимость коэффициента отражения электромагнитного излучения для пирамидальных радиопоглощающих материалов с углеродными нанотрубками с толщиной пропитки 3 мм (А), 6 мм (Б): 1 – 2 масс. % «Таунит-МД»; 2 – 4 масс. % «Таунит-М»; 3 – 4 масс. % «Таунит-МД»; 4 – 5 масс. % «Таунит-МД»

На основе оценки и анализа результатов, представленных в работе, было установлено, что пирамидальные радиопоглощающие материалы, покрытые пенополиуретановой суспензией с многостенными углеродными нанотрубками, ослабляют отраженный сигнал в среднем на 40 дБ в диапазоне частот 8 – 12 ГГц. Для сравнения, традиционные элементы безэховой камеры ослабляют коэффициент отражения на 45 – 50 дБ. Однако, концентрация наполнителя в таких элементах составляет около 60 масс. %, что негативно сказывается на механических свойствах изделия: уменьшается эластичность пенополиуретановой матрицы, значительно увеличивается масса изделия.

Список используемых источников

1. R.P. Introduction to Electromagnetic Compatibility / R.P. Clayton // New Jersey: published by John Wiley & Sons, 2006, 1013 p.

2. Безэховые камеры СВЧ / М.Ю. Мицмахер, В.А. Торганов. // Москва: Радио и связь, 1982, 128 с.

3. Absorption and reflectance spectra of microwave radiation by an epoxy resin composite with multi-walled carbon nanotubes / F.F. Komarov, O.V. Milchanin, I.D. Parfimovich, M.V. Grinchenko, I.N. Parkhomenko, A.G. Tkachev, D.S. Bychenok // Journal of Applied Spectroscopy, 2017, Vol. 84, no. 4, pp. 596 – 602.

4. Electromagnetic absorber composite made of carbon fibers loaded epoxy foam for anechoic chamber application / C. Mejean, L. Pometcu, R. Benzerga, A. Sharaiha, C.L.P. Thivet, M. Badard, P. Pouliguen // Materials Science and Engineering B, 2017, Vol. 220, pp. 59 – 65.

5. On the choice of the dielectric characterization method for foam composite absorber material / L. Pometcu, C. Mejean, R. Benzerga, A. Sharaiha, P. Pouliguen, C.L. Paven // Materials Research Bulletin, 2017, Vol. 96, pp. 107 – 114.

PYRAMIDAL ELECTROMAGNETIC RADIATION ABSORBERS BASED ON FOAM POLYURETHANE WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Samples of pyramidal radar absorbing materials based on polyurethane foam and a composite suspension of acrylic polymer and multi-walled carbon nanotubes were manufactured and investigated. The influence of the geometric parameters of nanotubes on the characteristics of the interaction of electromagnetic radiation with the materials has been carried out. The possibility of creating effective elements of anechoic chambers based on carbon nanotubes is demonstrated.

Keywords: composite; carbon nanotubes; radio absorbing material.

НАНОЧАСТИЦЫ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА, КАК МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА ZnS:Cu ПО ДАННЫМ ЭПР ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА

Рожков Сергей Павлович*
д.б.н., ведущий научный сотрудник,
ИБ КарНЦ РАН,
Россия, г. Петрозаводск
Рожкова Наталья Николаевна
д.х.н., заведующая лабораторией,
ИГ КарНЦ РАН,
Россия, г. Петрозаводск
**Автор-корреспондент (участник):*
rozhkov@krc.karelia.ru

Sergei Rozhkov*
DScBiol, Leading Researcher,
IB KarRC RAS,
Russia, Petrozavodsk
Natalia Rozhkova
DScChem, Head of the Laboratory,
IG KarRC RAS,
Russia, Petrozavodsk
**Corresponding (participant) author:*
rozhkov@krc.karelia.ru

АННОТАЦИЯ

Водные дисперсии наночастиц шунгитового углерода (ShC), основным структурным элементом которого является восстановленный графеновый фрагмент, использовали для модификации поверхности частиц ZnS:Cu – промышленного электролюминофора Э-455. Эффекты изменения параметров спектральных линий примесных ионов марганца от содержания наночастиц и мощности СВЧ насыщения свидетельствуют о модифицировании и создании дополнительных дислокаций в приповерхностном слое люминофора с новыми физико-химическими свойствами, что коррелирует с данными оптических измерений.

Ключевые слова: графен; наночастицы шунгитового углерода; люминофор; ЭПР примесных ионов марганца.

Одной из важнейших задач в области материаловедения является разработка технологий модификации наноматериалов на основе графена, позволяющих регулировать гидрофобные и гидрофильные свойства поверхности. В связи с этим, представляет интерес использование природных наночастиц шунгитового углерода (ShC), поскольку графен является основным базовым элементом ShC [1]. В процессе формирования шунгитовых пород происходила модификация базового элемента и концентрирование углеродных структур, что привело к возникновению различных уровней их структурной организации. При этом нанокластеры ShC приобрели дифильные свойства, что позволяет решить проблему контролируемой смачиваемости в одном и том же материале [2].

На сегодняшний день разработаны технологии получения наночастиц ShC, их очистки и модификации. Наночастицы ShC характеризуются многоуровневой структурой, возникающей в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов порядка 1 нм. Стопки графенов размером 1.5×2.5 нм и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером порядка 6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером в десятки нанометров завершают структуру [1]. Кластеры графенов проявляют свойства, характерные для обычных квантовых точек и имеют высокую активность в направлении усиления нелинейных и спектральных оптических свойств. В то же время, наночастицы ShC взаимодействуют с водой с образованием устойчивых водных дисперсий, имеющих нелинейно-оптические свойства [3]. В связи с этим, возникает перспектива "мягкой" модификации свойств люминофоров в дисперсиях, что отличает ее от традиционной модификации с использованием жестких температурных режимов и пластификации образцов.

В работе поверхностный слой промышленного электролюминофора состава ZnS:Cu (Э-455, ЗАО НПФ “Люминофор”, Ставрополь) модифицировался осаждением на его поверхность наночастиц ShC из водных дисперсий концентрацией 0.06 и 0.1 мг/л. Примесь марганца является сопутствующей примесью исходных компонентов при синтезе люминофора ZnS:Cu [4]. Полученные нами спектры ЭПР Mn^{+2}, состоящие из 6 линий с g-фактором 2.0026, константой сверхтонкой структуры (СТС) 66.9 Гс, полушириной линий 1.2 – 1.3 Гс., характерны для Mn^{+2} в неупорядоченных системах с малым их содержанием. Анализировали 2, 3 и 5 линии СТС. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР "BRUKER"EMX. Амплитуда модуляции была 1 Гс, мощность СВЧ от 0.2 до 50 мВт для регистрации эффектов насыщения сигнала.

На рис.1 представлены зависимости интегральной интенсивности, ширины и амплитуды третьей компоненты СТС ионов марганца в зависимости от содержания наночастиц ShC.

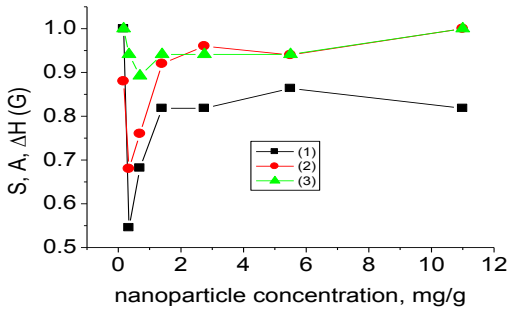


Рис.1. Нормированные значения зависимостей интегральной площади S третьей компоненты спектра ЭПР Mn^{+2} – (1); ее амплитуды A – (2), ширины ΔH – (3) от содержания наночастиц ShC при мощности СВЧ излучения 12.6 мВт.

Видно, что модификация поверхности люминофора наночастицами ShC приводит к немонотонному изменению ширины линий, амплитуды и интегральной интенсивности от их содержания, что коррели-

рует с данными по изменению яркости электролюминесценции [5]. В [5] было показано, что спектрально-яркостные характеристики электролюминофоров на основе ZnS зависят от функционального состава их поверхности с определенным химическим составом и донорно-акцепторными свойствами, влияющими на электронные переходы, которые можно модифицировать различными методами. Наночастицы обладают высокой активностью к дефектам кристаллической структуры и способны изменять донорно-акцепторные характеристики и электронную структуру поверхностного слоя материала. Поскольку центры люминесценции сопряжены с наличием дефектов и межфазных границ, удобным способом контроля таких механизмов является метод ЭПР регистрации релаксационных характеристик примесных ионов марганца [6]. Спектры ЭПР Mn^{+2} в кристаллах ZnS качественно и количественно отражают особенности их кристаллической структуры, в том числе изменения объема, занимаемого дефектами упаковки. Этот подход неоднократно применялся в исследовании механизмов люминесценции [7]. Ионы марганца конкурируют с ионами меди за локализацию на границах дефектов и поэтому могут служить индикаторами аккумуляции ионов меди на дефектах. Чем больше число дислокаций, тем меньше время релаксации и больше ширина линии. Дефектность также растет с уменьшением размера частиц. От физико-химической специфики дислокации также зависит время релаксации. Эффекты изменения различных параметров спектральных линий от содержания наночастиц и мощности СВЧ насыщения адекватно интерпретируются в терминах модифицирования и создания дополнительных дислокаций в приповерхностном слое люминофора с новыми физико-химическими свойствами.

Работа РНН поддержана грантом РФФИ 18-29-19150.

Список используемых источников

1. Natural graphene-based shungite nanocarbon / N. N. Rozhkova, S. P. Rozhkov, A. S. Goryunov // Carbon nanomaterials sourcebook: graphene, fullerenes, nanotubes and nanodiamonds, London, Boka Raton, New York: CRC press inc., 2016, Vol. 1, no. 7, pp. 151-174.

2. Dielectric properties of liquid crystalline composites doped with nano-dimensional fragments of shungite carbon / D. N. Chausov, A. D. Kurilov, A. V. Kazak, A. I. Smirnova, V. K. Velichko, E. V. Gevorkyan, N. N. Rozhkova, N. V. Usol'tseva // Liquid Crystals, 2019, Vol. 46, no. 9, pp. 1345–1352.

3. Comparative studies of optical limiting in fullerene and shungite nanocarbon aqueous dispersions / I. M. Belousova, D. A.Videnichev, I. M. Kislyakov, T. K. Krisko, N. N. Rozhkova, S. S. Rozhkov // Optical Materials Express, 2015, Vol. 5, no.1, pp. 169–175.

4. Тепловые метаморфозы, происходящие с ZnS в процессе его легирования CuCl / Ю. Ю. Бачериков, И. С. Головина, Н. В. Кицюк // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – № 10. – С. 1766-1770.

5. Влияние модифицирования наночастицами шунгитового углерода на свойства люминофора ZnS:Cu / М. М. Сычев, С. В. Мякин, К. А. Огурцов, Н. Н. Рожкова, Е. С. Васина, П. В. Матвейчикова, В. В. Беляев // Оптический журнал. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 1-5.

6. Электронный пармагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах / М. В. Власова, Н. Г. Каказей, Киев: Наукова Думка, 1979.

7. Влияние электрических полей неподвижных дислокаций на фотолюминесценцию и ЭПР в деформированных кристаллах ZnS / С. А. Омельченко, М. Ф. Буланый, О. В. Хмеленко // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 9. – С. 1608-1613.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF MANGANESE IMPURITY IONS OF ZnS:Cu ELECTROPHOSPHOROS MODIFIED BY SHUNGITE CARBON NANOPARTICLES

ABSTRACT

Aqueous dispersions of shungite carbon (ShC) nanoparticles with graphene fragments as the main structural element were used to modify the surface of ZnS: Cu particles of the industrial electroluminophor E-455. The effects of changing the parameters of the spectral lines of manganese impurity ions on the content of nanoparticles and the power of microwave saturation indicate the modification and creation of additional dislocations in the surface layer of the phosphor with new physicochemical properties, which correlates with optical measurements.

Keywords: graphene; shungite carbon nanoparticles; electrophosphor; EPR of impurity manganese ions.

ГРАФЕНЫ В КОМПОЗИТАХ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Толчков Юрий Николаевич*
аспирант, ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Михалева Зоя Алексеевна
к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Кондаков Александр Игоревич
аспирант, ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
Tolschkow@mail.ru

Yuri Tolschkow*
Postgraduate student, Tambov State
Technical University, Russia, Tambov
Zoya Mikhaleva
PhD, associate Professor, Tambov State
Technical University, Russia, Tambov
Alexander Kondakov
Postgraduate student, Tambov State
Technical University, Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
Tolschkow@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе предлагается использовать в виде модифицирующих добавок в строительные композиты графены, комплексные наномодификаторы на основе графена. На основании экспериментальных исследований показана их эффективность в различных матрицах строительных материалов, определена концентрация, при которой достигнуто значительное повышение физико-механических характеристик композитов. Разработаны методы модифицирования, способствующие равномерному распределению модификатора в строительном материале и обеспечивающие формирование новой структуры композита.

Ключевые слова: графен; композит; модификатор; строительные материалы; физико-механические характеристики.

В настоящее время стремительно растет потребность в специализированных бетонах с повышенными эксплуатационными свойствами и набором разнообразных характеристик и параметров. Методы нанотехнологии позволяют значительно расширить возможности технологии получения специализированных бетонов. Нанобетон не является узконаправленным строительным материалом какого-то одного специального назначения, а представляет собой группу новых возможностей для создания широкой гаммы бетонов новых поколений на основе эффективного управления параметрами этих композитов, задаваемых на наноразмерном уровне [1, 2]. Для практического применения чаще всего необходим совершенно конкретный набор свойств, иногда взаимно противоречивый (например, низкая плотность, но высокая водонепроницаемость). При модификации строительных материалов используют наночастицы различной природы, в том числе активно используют углеродные нанодисперсные добавки, а в последнее время предпринимаются попытки модификации строительных материалов различными модификациями графена, а также комплексными добавками на основе графена [3, 4].

В качестве объектов исследования рассматривали многослойный графен, полититанат калия, комплексные добавки.

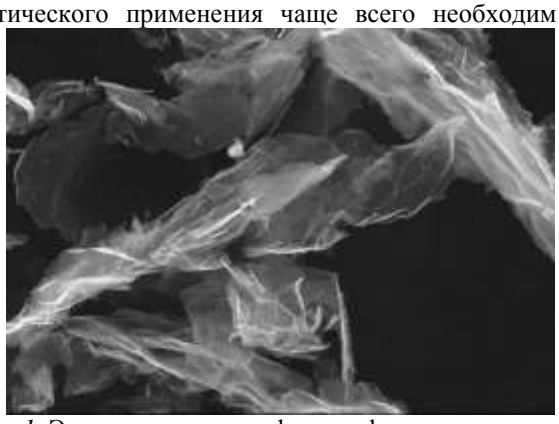


Рис. 1. Электронная микрофотография структуры многослойного графена.

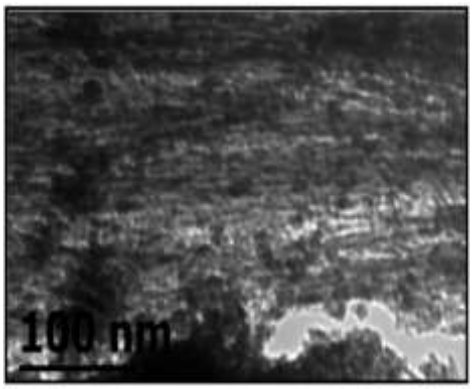
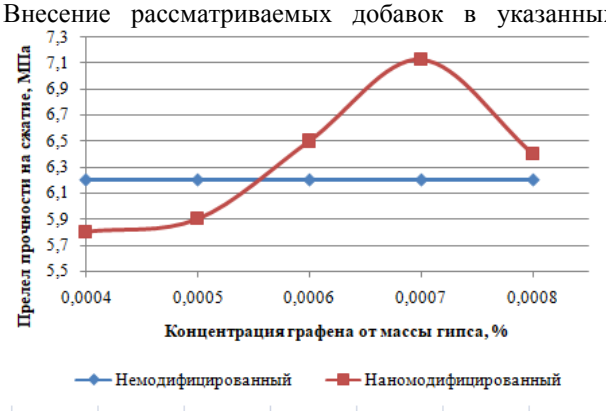


Рис. 2. Слоистая структура ПТК.

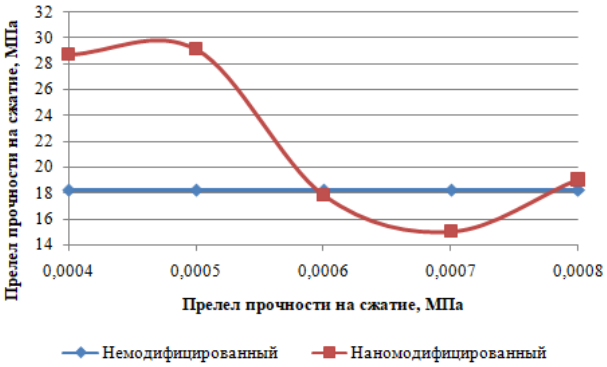
Выявлена эффективная модификация строительных композитов многослойным графеном, оксидом графена, комплексными добавками на основе углеродных наноструктур, чья низкая концентрация в конечном композите способствует его упрочнению. Анализ результатов экспериментальных исследований приведен в Таблице 1.

По результатам проведенных экспериментов и исследований можно сделать выводы о возможности эффективного применения наномодифицирующих добавок на основе графеновых составляющих в специализированных или стандартных образцах композиционных материалов. Комплексный модификатор позволяет регулировать физико-механические и функциональные характеристики материалов в необходимом направления, улучшая требуемые параметры. Анализ литературных источников говорит о применении такого рода наномодифицирующих добавок в области высоких концентрационных зависимостей, что не всегда является рентабельным в области строительного материаловедения. Текущая работа нашла подтверждение возможности использова-

ния отечественных графеновых наномодификаторов, но в более низких концентрационных интервалах. Внесение рассматриваемых добавок в указанных интервалах позволяет достичь необходимых технических параметров, а иногда и превысить их в сравнении с относительно близкими аналогами.



а)



б)

Рис. 3. Прочность на сжатие модифицированных раствором графена строительных композитов: а) гипс, б) мелкозернистый бетон.

Таблица 1.

Оценка эффективности рассматриваемых наномодификаторов

Вид применяемого наномодификатора	**Концентрационный интервал вносимого наномодификатора**	**Прибавка прочности композита, %**
Графен	$5*10^{-4}$	25
Графен + ПТК	$6*10^{-4}$ / $7*10^{-4}$	25
ПТК	$9*10^{-4}$	32
ПТК + УНТ	$5*10^{-4}$ / $7*10^{-4}$	24
УНТ (“Таунит-s24”)	$5*10^{-4}$	35

Список используемых источников

1. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты / Е. М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – № 1. – С. 45-60.

2. Структура и свойства наномодифщированного цементного камня: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: / В. Д. Староверов // СПБГАСУ, 2009. 19 с.

3. Modification of the Fine – Aggregate Concrete by High Disperse Silica Fume and Carbon Nanoparticles Containing Modifiers / S. S. Kiski, A. N. Ponomarev, I. V. Ageev, Chang Cun // Advanced Materials Research, 2014, Vol. 941-944, pp. 430-435.

4. Reconstruction of the "phase separation - Ordering" type and specific heat in carbon / A. N. Ponomarev, V. E. Egorushkin, N. V. Melnikova, N. G. Bobenko // AIP Conference Proceedings, 2014, Vol. 1623, pp. 503-506.

GRAPHENES IN BUILDING COMPOSITES

ABSTRACT

It is proposed to use graphenes and complex nanomodifiers based on graphene in the form of modifying additives in building composites. Based on experimental studies, their effectiveness in various matrices of building materials is shown, and the concentration at which a significant increase in the physicomechanical characteristics of composites is achieved is determined. Modification methods have been developed that contribute to the uniform distribution of the modifier in the building material and ensure the formation of a new composite structure.

Keywords: graphene, composite, modifier, building materials, physical and mechanical characteristics.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ «ВАЗЕЛИН – УГЛЕРОДНАЯ НАНОСТРУКТУРА» В УСЛОВИЯХ НЕРАЗРУШАЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Шилов Михаил Александрович*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО ИГЭУ им. В.И. Ленина,
Россия, г. Иваново,
ФГБОУ ВО ВятГУ,
Россия, г. Киров,
Смирнова Антонина Игоревна
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО ИвГУ,
Россия, г. Иваново
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., доцент, профессор,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Бурков Андрей Алексеевич
к.х.н., доцент,
ФГБОУ ВО ВятТУ,
Россия, г. Киров
Столбов Дмитрий Николаевич
аспирант,
НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО ИвГУ,
Россия, г. Иваново
Усольцева Надежда Васильевна
д.х.н., профессор,
директор института,
НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО ИвГУ,
Россия, г. Иваново
**Автор-корреспондент (участник):*
Mshilov@yandex.ru

Mikhail Shilov*
PhD in Technical science, Associate Professor,
ISPU,
Ivanovo, Russia
VyatSU,
Kirov, Russia
Antonina Smirnova
PhD in Physics and maths, Senior researcher,
Nanomaterials Research Institute, IvSU
Ivanovo, Russia
Tatiana Dyachkova
DScChem, Associate Professor,
Tech. Univ. of Tambov
Russia, Tambov
Andrey Burkov
PhD in Chemistry, Associate Professor,
VyatSU,
Russia, Kirov
Dmitry Stolbov
PhD student,
Nanomaterials Research Institute, IvSU
Russia, Ivanovo
Nadezhda Usol'tseva
DScChem, Full Professor,
Director
Nanomaterials Research Institute, IvSU
Russia, Ivanovo
**Corresponding (participant) author:*
Mshilov@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены экспериментальные данные по реологическим свойствам систем «Вазелин – Углеродная наноструктура», полученные на основе осцилляционных тестов. В качестве наноструктур использованы: многослойный окисленный графен (Gr), одностенные (SWCN) и многостенные (MWCN) углеродные нанотрубки. Показано, что при добавлении в вазелин углеродных наноструктур (УНС) в концентрациях от 0.5 до 1.5 масс. % наблюдается рост упругости систем по сравнению с исходным вазелином, при этом система, содержащая 1 масс. % MWCN, характеризуется наибольшей упругостью.

Ключевые слова: пластичные смазочные материалы; углеродные нанотрубки; многослойный окисленный графен; реология; трибология.

Одним из наиболее эффективных путей обеспечения надежности и долговечности подвижных сопряжений деталей машин и механизмов является использование в качестве компонентов этих сопряжений смазочных материалов (СМ). Если при этом конструкторы стремятся уменьшить удельный расход СМ в узле трения для обеспечения всего ресурса работы, то применяют пластичные смазочные материалы (ПСМ). Пластичная смазка состоит, как минимум, из двух компонентов – базового масла (дисперсионная среда) и загустителя (дисперсной фазы). Промышленные ПСМ в своем составе содержат модификаторы, обеспечивающие формирование оптимальной структуры СМ, и добавки (малорастворимые присадки), придающие смазке необходимый уровень функциональных свойств. В современных ПСМ в качестве присадок используют добавки как органической, так и неорганической природы [1, 2, 3]. В последнее время возрос интерес к применению в качестве присадок углеродных наноструктур, поскольку они отличаются высокой теплопроводностью, устойчивостью к механическим нагрузкам и могут способствовать снижению коэффициента трения [3]. Реологические характеристики являются одним из важных эксплуатационных свойств СМ. Управление вязкоупругими свойствами позволяет научно обоснованно оптимизировать составы СМ. Инструментом для изучения внутренней структуры смазочной композиции и регистрации ее изменений являются кривые течения. Однако, существуют лишь несистематизированные данные о влиянии на реологические свойства пластичных смазочных материалов типа и концентрации УНС. При этом недоступность данных о составах основных представителей ПСМ затрудняет интерпретацию получаемых экспериментальных данных.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы стало определение зависимости реологиче-

ских свойств модельных систем «Вазелин – УНС» от типа и концентрации наноструктур в условиях неразрушающих воздействий (осцилляционного теста) для разработки научно обоснованного выбора присадок к СМ, работающих при различных нагрузках. При этом также была поставлена задача установления особенностей влияния частоты сдвига на характер вязкоупругого течения изучаемых модельных систем.

Вазелин (В) производства ФСП (ЛСП-005886/08-230708 с изменением № 1-11) использовался в качестве основы для создания модельных систем «В – УНС». В качестве присадок вводились следующие углеродные наноструктуры, как представители различных аллотропных модификаций углерода (с концентрацией от 0.5 до 1.5 масс. %):

– многослойный окисленный графен (Gr) (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), который представляет собой наноразмерный продукт в виде пластин с числом графеновых слоев от 5 до 10, на периферии которых имеются гидроксильные и карбоксильные группы, толщина пластин 3 – 5 нм;

– одностенные (SWNT) и многостенные (MWNT) углеродные нанотрубки (производства фирмы Arry GmbH Germany). SWNT имеют диаметр 1 – 2 нм, длину ~20 мкм, чистота продукта > 90 масс.%; MWNT с диаметром 3 – 10 нм, длиной ~20 мкм, чистотой продукта > 95 масс. %).

Композиции вазелинового масла с добавками УНС (навески ВМ и УНС взвешивались на аналитических весах с точностью 0.1 мг) готовились механическим перемешиванием. Для определения реологических характеристик исследуемых образцов использовался реометр «StressTech» производства фирмы «REOLOGICA Instruments AB». При неразрушающем методе испытания определялись: комплексный модуль сдвига (G^*), упругая (модуль накопления G') и вязкая (модуль потерь G'') составляющие комплексного модуля сдвига, фазовый угол (δ) и тангенс фазового угла ($tg\delta$). Снижение фазового угла δ в пределах всего диапазона от 0 до 90° в зависимости от частоты будет свидетельствовать о снижении вязкого и, соответственно, возрастании упругого вкладов в характеристику испытуемого образца.

Экспериментальное изучение вязкоупругих свойств вазелина и его композиций с УНС методом осцилляционных деформаций показало, что при введении изученных наночастиц модельные системы переходят из зоны низковязкой жидкости в зону вязкоупругого тела. При этом упругость систем возрастает во всем диапазоне исследованных частот. Наибольшее увеличение упругих свойств наблюдается в композиции с Gr (1.5 масс. %). Наименьший эффект на увеличение упругой составляющей G' комплексного модуля сдвига G* оказывает введение 1 масс. % SWCN.

Изучение времен релаксации λ_i модельных систем «В – УНС» выявило постоянное снижение λ_i при увеличении угловой скорости ω. При рассмотрении λ_i комплексного модуля сдвига G* в точке равенства упругой G' и вязкой G" составляющих было установлено, что наибольшее влияние на уменьшение времени релаксации оказывает MWCN в концентрации 1 масс. % во всем частотном диапазоне. Повышение частоты сдвига для исследованных композиций привело к повышению значения модуля потерь.

Все изученные наноструктуры проявили себя как реомодификаторы, но направление их действия в системе с вазелином принципиально зависит от концентрации УНС, приводя как к снижению, так и к повышению времен релаксации.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 18-29-19150 мк), а также частично программой Минобрнауки РФ «Наука будущего» (№ 16.1037.2017/4.6) и грантом Минобрнауки РФ (заявка № 2019-0577).

Список используемых источников

1. Engineered silica nanoparticles as additives in lubricant oils / T. Lopes, A. Gonsales // National Institute for Materials Science, 2015, Vol. 16, no. 5, pp. 1-11.

2. Tribological Properties of the Lubricant Containing Titanium Dioxide Nanoparticles as an Additive / F. Ilie, C. Covaliu // Lubricants, 2016, Vol. 4, no. 12, pp. 1-13.

3. Исследование триботехнических характеристик перспективных смазочных материалов с углеродными наночастицами / А. А. Гвоздев, А. И. Смирнова, Е. В. Березина, А. В. Дунаев, А. Г. Ткачев, Н. В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 66–72.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF «VASELINE – CARBON NANOSTRUCTURE» MODEL SYSTEMS UNDER CONDITIONS OF NON-DESTRUCTIVE DEFORMATIONS

ABSTRACT

Experimental data on the rheological properties of “Vaseline – Carbon Nanostructure” systems were obtained on the basis of oscillation tests. Multilayer oxidized graphene (Gr), single-walled (SWCN) and multi-walled (MWCN) carbon nanotubes were used as nanostructures. It is shown that when carbon nanostructures (CNS) are added to Vaseline in concentrations from 0.5 to 1.5 wt. % there is an increase in the elasticity of systems compared to initial Vaseline. The system containing 1 wt. % of MWCN showed the highest elasticity.

Keywords: plastic lubricant materials; carbon nanostructures; carbon nanotubes; multilayer oxidized graphene; rheology; tribology.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХИТОЗАНА КАК ПРЕКУРСОРА УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Васильев Андрей Александрович*
Аспирант,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, г. Москва
Дзидзигури Элла Леонтьевна
д.т.н., старший научный сотрудник,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, г. Москва
Ефимов Михаил Николаевич
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва
Бондаренко Галина Николаевна
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва
Козлов Владимир Валентинович
д.т.н., ведущий научный сотрудник,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва
Карпачева Галина Петровна
д.х.н., профессор, заведующая лабораторией,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
raver.vasiljev@mail.ru

Andrey Vasilev*
PhD student,
National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, Russia
Ella Dzidziguri
D.E.Sc., Senior Researcher,
National University of Science and Technology "MISiS", Russia, Moscow
Mikhail Efimov
PhD in Chemistry, Lead Researcher,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Moscow
Galina Bondarenko
DScChem., Full Professor, Chief Researcher,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Moscow
Vladimir Kozlov
D.E.Sc., Lead Researcher,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Moscow
Galina Karpacheva
DScChem., Full Professor, Head of the Laboratory,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
raver.vasiljev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе предложен процесс ускоренного формирования углеродного носителя на основе хитозана под действием ИК-излучения. Использование ИК-нагрева позволяет значительно сократить время карбонизации полимера при температуре 800 °С до 2 минут. Установлено, что в процессе пиролиза в хитозане происходят структурные превращения, сопровождающиеся образованием сопряженных связей C=C-C=N и C=C-C=C на начальной стадии термической обработки. Основной продукт пиролиза хитозана представляет собой графитоподобный материал в виде карбоциклических структур.

Ключевые слова: хитозан; ИК-пиролиз; карбонизация

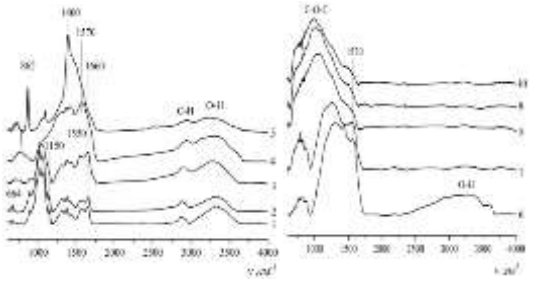
В области гетерогенного катализа одним из важных условий для достижения высокой каталитической активности является дисперсность и равномерное распределение каталитически активных наночастиц металлов. С целью предотвращения их агломерации используют дополнительный компонент – носитель катализатора. В качестве носителя катализаторов различных химических реакций применяются как оксидные [1], так и углеродные материалы [2]. В последнее время углеродные носители катализаторов становятся все более привлекательными благодаря своей устойчивости к агрессивным средам, термостабильности, возможности получения высокой удельной поверхности и большому разнообразию источников для получения углеродных материалов.

Одним из наиболее интересных материалов для получения углеродных материалов является хитозан (ХТ), представляющий собой частично дезацетилированное производное природного полимера – хитина [3]. ХТ привлекает внимание исследователей в силу своей низкой стоимости, экологичности, биосовместимости и растворимости в воде.

Целью данной работы являлось исследование химических превращений ХТ на различных этапах синтеза под действием инфракрасного (ИК) излучения с целью определения возможности применения хитозана в качестве прекурсора углеродного носителя наночастиц металла.

Пиролиз исходного ХТ производства ЗАО «Биопрогресс» (степень дезацетилирования ~ 83 %) проводили в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига в диапазоне температур 150 – 800 °С. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 мин.

Методом ИК-спектроскопии изучены химические превращения хитозана в зависимости от интенсивности ИК-излучения. Показано, что термообработка ХТ приводит к формированию сопряженных связей C=C-C=N и C=C-C=C при относительно низких температурах (250 °С), количество которых уменьшается при нагреве выше 600 °С. На рис. 1 представлены результаты ИК-Фурье спектроскопии исходного хитозана и термообработанных образцов под действием ИК-излучения при различных температурах.



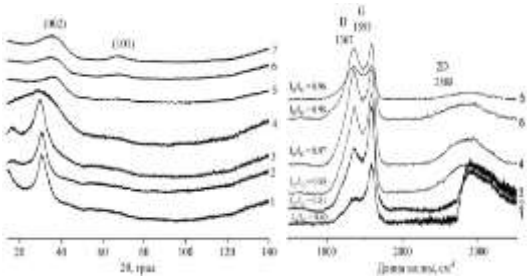
а) б)

Рис. 1. ИК-спектры исходного хитозана (1) и термообработанного хитозана при температурах: 150 °С (2), 200 °С (3), 250 °С (4), 300 °С (5), 400 °С (6), 500 °С (7), 600 °С (8), 700 °С (9), 800 °С (10).

По результатам термогравиметрического анализа в неизотермических условиях исследована кинетика термоокислительной деструкции ХТ в инертной атмосфере под действием ИК-нагрева. Расчет выполнялся на основе данных изменения массы, используя метод Фридмана [4], который показал, что энергия активации и порядок реакции основной стадии термоокислительной деструкции ХТ составляют 71 кДж/моль и 1, соответственно.

Рентгенофазовый анализ показал, что ХТ, ИК-пиролизованный при 400 °С, уже обладает графитоподобной структурой (Рис. 2, а). Это следует исходя из рефлексов, присутствующих на углах 2θ ≈ 37° и 68° соответственно, что характерно для графита. С дальнейшим ростом температуры наблюдается увеличение интенсивности интерференционных максимумов плоскостей (002) и (101), а их форма становится острее, что связано с упорядочением углеродной структуры.

На рис. 2, б представлены КР-спектры пиролизованных образцов ХТ. С ростом температуры ИК-пиролиза наблюдается увеличение отношения интенсивности I_D/I_G, что связано с ростом количества окисленных или замещенных углеродных атомов в sp^3-гибридизованном состоянии. Широкая полоса обертона 2D в области 2700 – 2900 $см^{-1}$ свидетельствует о беспорядочном расположении графитоподобных плоских слоев, т.е. аморфного состояния углерода с низкой степенью графитизации, что хорошо подтверждается результатами рентгенофазового анализа.



а) б)

Рис. 2. а) Рентгенограммы исходного ХТ (1) и ИК-пиролизованных образцов при 150 °С (2), 200 °С (3), 250 °С (4), 400 °С (5), 600 °С (6) и 700 °С (7); б) КР-спектры ИК-пиролизованных образцов при 300 °С (1), 400 °С (2), 500 °С (3), 600 °С (4), 700 °С (5), 800 °С (6).

Проведенные исследования подтверждают, что ХТ является привлекательным материалом с целью использования его в качестве прекурсора углеродного носителя.

Список используемых источников

1. A general synthesis strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts / N. Zheng, G. D. Stucky // Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol. 128, pp. 14278-14280.

2. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals / E. Lam, J. H. T. Luong // ACS Catalysis, 2014, Vol. 4 (10), pp. 3393-3410.

3. Developing chitosan-based composite nanofibers for supporting metal catalysts / L. Shao, Y. Ren, Z. Wang // Polymer, 2015, Vol. 75, pp. 168-177.

4. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. L. Friedman // The Journal of Polymer Science: Part C, 1964, no 6, pp. 183-195.

THERMAL BEHAVIOR OF CHITOSAN AS A CARBON MATERIAL PRECURSOR UNDER IR RADIATION

ABSTRACT

Effective accelerated synthesis procedure of carbon material based on chitosan via infrared pyrolysis was proposed. Infrared radiation heating allows to shorten preparation time significantly. It takes only 2 minutes of the residence time at 800 °C for complete carbonization of the polymer. The formation of C=C–C=N and C=C–C=C conjugated bonds at a low-temperature stage of the carbonization process was demonstrated. It has been revealed that the main product of the chitosan pyrolysis at 600 – 800 °C is graphite-like carbon material in the form of carbocyclic structures.

Keywords: chitosan, IR pyrolysis, carbonization.

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В НАНОАЛМАЗАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Гордеева Татьяна Андреевна*
магистрант, МФТИ;
стажер-исследователь, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
Кульницкий Борис Арнольдович
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией электронной микроскопии, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
Овсянников Данила Алексеевич
к.ф.-м.н., м.н.с., ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
Попов Михаил Юрьевич
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лаборато-рией функциональных наноматериалов, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
Бланк Владимир Давыдович
д.ф.-м.н., профессор, заведующий отделом структурных исследований, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, Троицк
**Автор-корреспондент (участник):*
gordeeva.ta@phystech.edu

Tatyana Gordeeva*
Master of Applied Mathematics and Physics, MIPT, Moscow, Russia;
Trainee researcher, FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia
Boris Kulnitskiy
D. Sci Phys Math, Head of the Laboratory of electron microscopy, FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia
Danila Ovsyannikov
PhD in Physico-Mathematical Sciences, Research Assistant, FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia
Mikhail Popov
D. Sci Phys Math, Head of the Laboratory for functional nanomaterials, FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia
Vladimir Blank
D. Sci Phys Math, Department Head of structural research, FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
gordeeva.ta@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Структурные особенности деформации наночастиц алмаза исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения после обработки в планетарной мельнице Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line с керамическим барабаном и стальными шарами диаметром 10 мм в смеси с кремнием. В данной работе была обнаружена пластическая деформация алмаза механическим двойникованием. Было установлено, что наночастицы алмаза размером 5 – 15 нм содержат двойники и прослойки лонсдейлита.

Ключевые слова: пластическая деформация; электронная микроскопия; двойникование.

Обычно пластическая деформация в алмазе наблюдается только при температурах выше 1200 – 1400 К. Это связано с активацией движения дислокаций [1]. Алмаз является хрупким материалом, практически любое механическое воздействие при температурах ниже ~1200 К приводит к образованию трещин [1]. Для низких температур (ниже температуры Дебая) характерным механизмом пластической деформации кристаллов является двойникование [2, 3]. Такой механизм пластической деформации алмаза наблюдался в работах [4, 5]. Однако, как и в случае дислокационной пластичности, пластическая деформация в результате механического двойникования ранее наблюдалась только при высоких (1300 К) температурах [6]. Таким образом, механизм пластической деформации алмаза не был исследован экспериментально при "низких" (ниже 1200 К) температурах, за исключением случая фазового перехода [7].

Порошкообразная смесь, содержащая пластически деформированный алмаз, была получена при обработке в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line со стальным барабаном и со стальными шарами. Длительность обработки в экспериментах составляла 2 ч. После этого порошок подвергали обработке в смеси кислот HNO_3 и HF для частичного растворения кремния, а затем исследовали с помощью электронного микроскопа JEOL JEM-2010 TEM. В работе использовался порошок детонационных алмазов со средним размером 10 нм, произведенный в компании SINTA (Республика Беларусь).

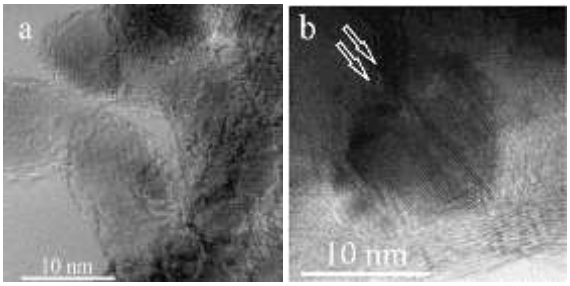


Рис.1. ПЭМ изображения высокого разрешения (ПЭМВР). На изображении частицы алмаза до (a) и после (b) размола в мельнице. На рис. (b) – показана частица алмаза в окружении частиц кремния. Стрелками показаны плоскости двойникования {111}.

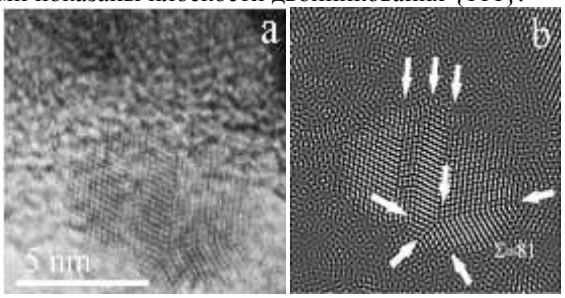


Рис.2. Частица алмаза, окруженная кремнием, после обработки в планетарной мельнице: (a) и ее обратное Фурье-преобразование (b). Стрелками показаны мно-

гочисленные дефекты упаковки (b). В нижней части частицы показана граница двойникования Σ = 81.

По данным ПЭМ, не менее 30 % алмазных частиц после обработки в мельнице содержали двойники и дефекты. На рисунке 1,b показаны двойники в частице алмаза, окруженного нерастворенным кремнием, которые содержат самые распространенные границы двойников в алмазе. Подобные границы двойникования Σ = 3 наблюдались в естественных, искусственных и тонкопленочных слоях алмаза [8], а также в других материалах, имеющих алмазную решетку [9].

Кроме таких традиционных двойников встречались и двойники типа звезд, которые показаны на рисунке 2,a. В исходном порошке такие двойниковые конфигурации не наблюдались. Подобная двойниковая (рис. 2,b) структура встречалась в алмазных пленках, выращенных с помощью осаждения из газовой фазы, и исследовалась в [10]. Для такой структуры двойниковых границ общепринятым является обозначение Σ = 81.

Проведенные нами эксперименты показали, что пластическая деформация механическим двойникованием возможна в алмазе при циклических нагрузках и напряжениях, существенно ниже критических сдвиговых напряжений для алмаза 55 ГПа [11, 12].

Список используемых источников

1. Properties and applications of diamond / J. Wilks, E. Wilks // Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991, pp. 234-239.

2. Механическое двойникование кристаллов / М. В. Классен-Неклюдова // Издательсво академии наук СССР, Москва. – 1960. – С. 262.

3. Deformation twinning / J. W. Christian, S. Mahajan // Prog. Mater. Sci. Elsevier, 1995, Vol. 39, no. 1–2, pp. 1–157.

4. Plastic deformation of natural diamonds by twinning: evidence from X-ray diffraction studies / S. V. Titkov, S. V. Krivovichev, N. I. Organova // Mineral. Mag. De Gruyter, 2012, Vol. 76, no. 1, pp. 143–149.

5. Plastic deformation in natural diamonds: Rose channels associated to mechanical twinning / M. Schoor, J. C. Boulliard, E. Gaillou, O. Hardouin Duparc, I. Estève, B. Baptiste, B. Rondeau, E. Fritsch // Diam. Relat. Mater. Elsevier, 2016, Vol. 66, pp. 102–106.

6. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures / A. A. Shiryaev, D. J. Frost, F. Langenhorst // Diam. Relat. Mater. Elsevier, 2007, Vol. 16, no. 3, pp. 503–511.

7. Stress-induced phase transitions in diamond / M. Popov // High Press. Res. Taylor & Francis, 2010, Vol. 30, no. 4, pp. 670–678.

8. Polytypes and twins in the diamond–lonsdaleite system formed by high-pressure and high-temperature treatment of graphite / B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, G. Dubitsky, V. Blank // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. International Union of Crystallography, 2013, Vol. 69, no. 5, pp. 474–479.

9. Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies / B. Kulnitskiy, M. Annenkov, I. Perezhogin, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. International Union of Crystallography, 2016, Vol. 72, no. 5, pp. 733–737.

10. High-order twin boundaries in CVD diamond films / D. Shechtman, A. Feldman, J. L. Hutchison // Mater. Lett. Elsevier, 1993, Vol. 17, no. 5, pp. 211–216.

11. Chemistry and physics of mechanical hardness / J. J. Gilman // Wiley. Hoboken, NJ, United States, 2009, pp. 215.

12. Superhard Materials Based on Fullerenes and Nanotubes / M. Popov, B. Kulnitskiy, V. Blank // Comprehensive Hard Materials. Elsevier, 2014, Vol. 3, pp. 515–538.

TWINNING FORMATION IN NANODIAMONDS AFTER TREATMENT IN A PLANETARY MILL: HRTEM STUDIES

ABSTRACT

We observed plastic deformation of diamond by mechanical twinning. Twinning occurred during the processing in a planetary mill of nanodiamond with an average grain size of 10 nm mixed with silicon.We were used the planetary mill Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line with a steel drum and steel milling balls. The remaining diamond powder was investigated using high resolution TEM methods.

Keywords: plastic deformation; transmission electron microscopy; twinning.

ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Данилаев Максим Петрович *
д.т.н., профессор,
КНИТУ-КАИ,
Россия, г. Казань
Богослов Евгений Александрович
к.т.н., доцент,
КНИТУ-КАИ,
Россия, г. Казань
Вахитов Искандер Рашидович
Младший научный сотрудник,
КФУ,
Россия, г. Казань
Евтюхин Владимир Геннадьевич
Специалист по ПЭМ,
КФУ,
Россия, г. Казань
Куклин Владимир Александрович,
к.ф.-м.н., доцент
КНИТУ-КАИ, КФУ
Россия, г. Казань
Лунев Иван Владимирович
к.ф.-м.н., доцент,
КФУ,
Россия, г. Казань
Осин Юрий Николаевич,
Директор МДЦ АМ
КФУ,
Россия, г. Казань
Рогов Алексей Михайлович,
Специалист по АСМ и СЭМ
КФУ,
Россия, г. Казань
Тагиров Ленар Рафгатович
д.ф.-м.н., профессор,
КФУ, ИПИ АН РТ, ФИЦ КФТИ РАН
Россия, г. Казань
**Автор-корреспондент (участник):*
danilaev@mail.ru

Maxim Danilaev*
DScTechn, Full professor,
KNITU - KAI,
Kazan, Russia
Evgenii Bogoslov
PhD in technical, Assistant professor,
KNITU - KAI,
Kazan, Russia
Iskander Vahitov
Junior Researcher,
KFU,
Kazan, Russia
Vladimir Evtuhin
Transmission electron microscopy specialist,
KFU,
Kazan, Russia
Vladimir Kuklin,
PhD in phisics&math., Assistant professor
KNITU - KAI, KFU
Kazan, Russia
Ivan Lunev
PhD in phisics&math., Assistant professor
KFU
Kazan, Russia
Yuri Osin
MDC AM Director
KFU
Kazan, Russia
Alexey Rogov
Specialist in atomic force and probe microscopy,
KFU
Kazan, Russia
Lenar Tagirov
DSc phisics&math., Full professor,
KFU, IPI, FIC KPTI
Kazan, Russia
**Corresponding (participant) author:*
danilaev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие возможности получения полимерной композиции с углеродными наночастицами, в которой частицы имеют высокую адгезию к полимерной матрице. Определены условия получения таких полимерных композиций в плазмохимическом реакторе и с использованием плазмотрона. Идентифицированы типы углеродных частиц соответственно условиям получения композиций. Определен ряд свойств полимерных композиций, наполненных этими частицами.

Ключевые слова: нанокомпозит полимера; углеродные наночастицы

Основная проблема при получении полимерных композитов, наполненных углеродными наночастицами, состоит в плохой смачиваемости этих частиц полимером. Это приводит к недостаточной однородности распределения таких частиц в полимерной матрице и низкой воспроизводимости физических характеристик композиции. В данной работе приводятся результаты исследований нового подхода к получению полимерной композиции в плазме газового разряда с одновременным формированием углеродных наночастиц.

Исследования проводились для полистирольной пленки, получаемой в плазме барьерного коронного разряда переменного тока [1 – 3] в системе электродов игла-плоскость, а также формируемая плазматроном путем подачи через разряд газа носителя, содержащего пары мономера. В барьерном коронном разряде переменного тока существуют две области с повышенной плотностью тока: область вблизи игольчатого электрода и область стримера. В этих областях возможно формирование углеродных наночастиц. Полученные частицы встраиваются в полимерную пленку и имеют хорошую адгезию к ней. Высокая адгезия обусловлена наличием переходного слоя на поверхностях этих частиц. Переходной слой состоит из молекул полимера (полистирола), имеющих достаточно сильные связи с углеродной частицей. В работе отмечено, что в этих областях средние

значения температуры различны. Поэтому аллотропная форма образующихся в этих областях углеродных частиц различна. Во втором случае – формирование полимерных пленок с применением плазматрона – используется самостоятельный разряда с высокой плотностью тока. В работе показано, что в таком разряде формируются аморфные частицы сажи и ее поликристаллиты, также имеющие высокую адгезию к полимерной матрице. Экспериментально определены условия получения таких полимерных композиций.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на: идентификацию типов углеродных частиц (просвечивающая электронная микроскопия и дифракция электронов); подтверждение наличия переходного слоя на поверхностях этих частиц; исследование механических (зондовая микроскопия) и электрических (диэлектрическая спектроскопия) свойств пленок при разных условиях их получения.

Основным результатом работы стало подтверждение возможности получения полимерной композиции с углеродными наночастицами, в которой частицы имеют высокую адгезию к полимерной матрице. Показано, что аллотропные формы частиц зависят от амплитуды напряженности электрического поля. При значениях напряженности электрического поля коронного разряда $|E| < E_0$ ($E_0 \sim 7 \div 8$ кВ/см) вблизи игольчатого электрода, формируются фуллерен подобные частицы (Onion-like carbon), средний размер которых составляет ~200 нм. При $|E| > E_0$ в областях стримеров формируются аморфные частицы сажи и ее кристаллитов (multilayered graphitic sheets), средний размер которых составляет ~ 350 ÷ 400 нм, а также фуллереноподобные частицы формируются вблизи игольчатого электрода. Механические свойства полученных полимерных пленок определяются несколькими факторами, в том числе: числом поперечных связей между полимерными молекулами, размерами углеродных частиц и их агломератов, разнообразием аллотропных форм таких частиц. Сравнение результатов диэлектрической спектроскопии образцов полимерных пленок подтверждает однородность распределение углеродных частиц в исследуемых образцах.

Работа выполнена при поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 18-48-160024). Электронная и атомно-силовая микроскопия проводилась на базе Междисциплинарного центра "Аналитическая микроскопия" КФУ.

Список используемых источников

1. Morphology of Polymer Film Coatings Produced in a Barrier Gas Discharge at Atmospheric Pressure / M. P. Danilaev, E. A. Bogoslov, Yu. E. Polsky, I. V. Yanilkin, I. R. Vakhitov, A. I. Gumarov, L. R. Tagirov // Inorganic Materials: Applied Research, 2018, Vol. 9, no. 3, pp. 385–388.

2. Chemical Science of π-Electron Systems / Takeshi Akasaka, Atsuhiro Osuka, Shunichi Fukuzumi, Hideki Kandori, Yoshio Aso // Springer, Japan, 2015, pp. 777.

3. Plasma Polymerization / H.K. Yasuda // London: Academic, 1985, pp. 432.

POLYMER COMPOSITION WITH CARBON NANOPARTICLES FILLERS

ABSTRACT

The possibility of polymer composition with carbon nanoparticles fillers obtained is confirmed by experimental results in that paper. The conditions of such polymer composition obtaining in plasma-chemical reactor and by plasma torch are considered. The types of carbon nanoparticles are identified according to the conditions of gas discharge. Some mechanical and electrical properties of such polymer composition are adduced in that paper.

Keywords: polymer nano composition, carbon nanoparticles.

ОПТИМАЛЬНЫЕ Р,Т-УСЛОВИЯ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОАЛМАЗОВ

Долматов Валерий Юрьевич*
д.т.н., начальник лаборатории
ФГУП «СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Дорохов Александр Олегович
главный инженер – заместитель генерального директора по техническим вопросам,
АО Завод «Пластмасс»,
Россия, г. Копейск
Аско Веханен
PhD, генеральный директор,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Ваанта
Веса Муллюмаки
PhD, директор по науке,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Ваанта
Козлов Анатолий Сергеевич
к.т.н., начальник лаборатории
ФГУП «СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Марчуков Валерий Александрович
к.х.н., ведущий инженер
ФГУП «СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
diamondcentre@mail.ru

Valery Dolmatov*
Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory,
FSUE "SCTB"Technolog",
Russia, St. Petersburg
Alexander Dorokhov
Chief Engineer - Deputy General Director for Technical Issues,
"Plastmass" Plant JSC,
Russia, Kopeisk
Asko Vehanen
PhD, CEO,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vaanta
Vesa Myllymaki
PhD, director of science,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vaanta
Anatoly Kozlov
Ph.D., Head of Laboratory,
FSUE "SCTB"Technolog",
Russia, St. Petersburg
Valery Marchukov
Ph.D., lead engineer
FSUE "SCTB"Technolog",
Russia, St. Petersburg
**Corresponding (participant) author:*
diamondcentre@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Уточнена оптимальная зона получения ДНА на фазовой диаграмме углерода (*P,T*-условия). Анализировали температуру и давление в плоскости Чепмена-Жуге, кислородный баланс и плотность зарядов. Необходима температура взрыва 3800 – 4300 К, давление в зоне химических реакций 24 – 30 ГПа, оптимальный кислородный баланс от -42 до -53 %, плотность заряда ≥ 1.6 г/см^3. Результаты актуальны при оценке возможности получения ДНА из ВВ при известных давлении и температуре взрыва, рассчитанного кислородного баланса и рекомендуемой плотности заряда.

Ключевые слова: фазовая диаграмма углерода; детонационный наноалмаз; кислородный баланс; плотность заряда; взрывчатые вещества.

На выход ДНА значительно влияют давление и температура в зоне химических реакций (ЗХР), являющихся следствием процесса детонационного разложения ВВ. При прочих равных условиях, температура и давление в ЗХР зависят от состава ВВ и плотности заряда.

Обычно указывают очень «размытую» зону *P,T*-условий на фазовой диаграмме углерода (ФДУ), выраженную давлением от 10 – 40 ГПа и температурой 2000 – 5000 К. Но на самом деле это не так.

Подрыв производили (заряды ТНТ, гексогена, их сплавов, тетрила, ПК) во взрывной камере «Альфа-2М», емкости 2,14 м^3, в водной бронировке (оболочке) в газовой атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

При нанесении точек пересечения Р и Т отчетливо видно две области образования ДНА – «большую», ограниченную давлением 19 – 36 ГПа и температурой 3200 – 4700 К, где ДНА получаются в принципе с любым выходом, и «малую» – экономически приемлемую область, ограниченную давлением от 24 до 30 ГПа и температурой 3800 – 4300 К, с выходом ДНА, как правило, 6 – 8 масс. % (при наличии у ВВ КБ =-35 ÷-55 % [1].

На рисунках 1 – 4 показан внешний вид кристаллитов ДНА, полученных из различных ВВ: ТНТ [2], ТГ 50/50, БТФ и ТАТБ [3], определенный методом просвечивающей электронной микроскопии. *P,T*-условия подрыва сильно влияют на размеры кристаллитов ДНА и их форму.

В случае использования БТФ мы видим шарообразную форму поликристаллов, спеченных и спрессованных комбинационным воздействием высокой температуры и давления.

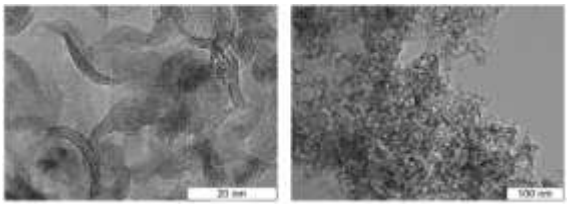


Рис.1. Углеродный остаток детонации ТАТБ.

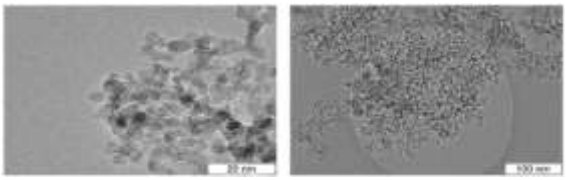


Рис.2. Углеродный остаток детонации ТНТ / ГГ 50/50.

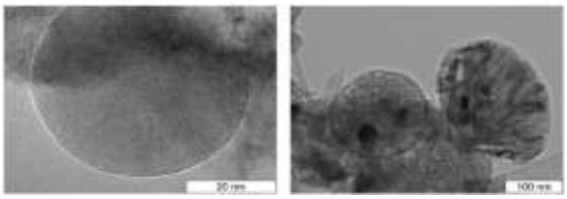


Рис.3. Углеродный остаток детонации БТФ.

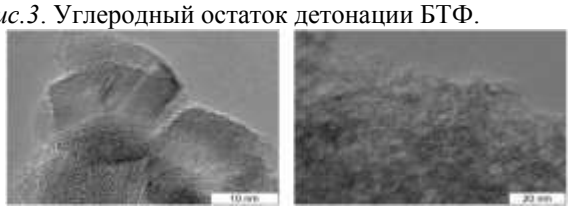


Рис.4. Углеродный остаток детонации ТНТ.

Таким образом, для получения ДНА с рентабельным выходом 6 – 8 масс. % необходимо, чтобы ВВ обладало температурой взрыва 3800 – 4300 К и давлением в зоне химических реакций 24 – 30 ГПа. Кроме того, заряд должен быть подорван в водной бронировке, оптимальный кислородный баланс -42 ÷ -53 %.

***P,T* - диаграмма**

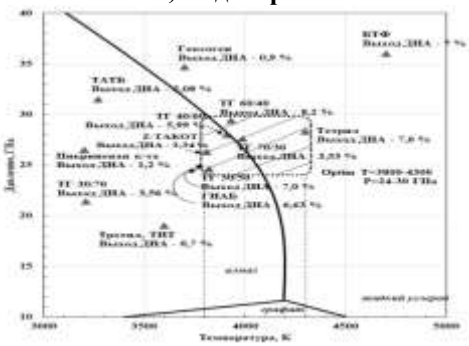


Рис.5. Зависимость выхода ДНА от *P,T*-условий на фазовой диаграмме углерода.

Список используемых источников

1. The Influence of Detonation Synthesis Conditions on the Yield of Condensed Carbon and Detonation Nanodiamond Through the Example of Using TNT-RDX Explosive Mixture / V. Yu. Dolmatov // Journal of Superhard Materials, 2018, Vol. 40, no. 4, pp. 290-294.
2. Микроскопия детонационного углерода. Альбом фотографий / А. О. Кашкаров, Е. Р. Прууэл, К. А. Тен, П. И. Зубков // ФГБУН Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 2016. 49 с.
3. Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane / N. Satonkina, A. Ershov, A. Kashkarov, A. Mikhaylov, E. Pruuel, I. Rubtsov, I. Spirin, V. Titova // Scientific Reports, 2018, Vol. 8, no. 1 (9635).

OPTIMAL P, T-CONDITIONS ON THE PHASE DIAGRAM OF CARBON FOR OBTAINING NANO DIAMONDS

ABSTRACT

The optimal zone for the production of detonation nanodiamonds (DNDs) in the carbon phase diagram (*P,T*-conditions) has been refined. The temperature and pressure in the Chapman-Jouguet plane, oxygen balance and charge density were analyzed. The required explosion temperature is 3800-4300 K, the pressure in chemical reaction zone is 24-30 GPa, the optimum oxygen balance is from -42 to -53%, the charge density is ≥1.6 g/cm^3. The results are relevant in assessing the possibility of obtaining DNDs from explosives at known pressures and temperatures of the explosion, the calculated oxygen balance and the recommended charge density.

Keywords: carbon phase diagram; detonation nanodiamond; oxygen balance; charge density; explosives.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ

Дударев Владимир Иванович*
д.т.н., профессор кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск
Дударев Денис Игоревич
студент, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск
Драгунский Александр Викторович
аспирант, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск
**Автор-корреспондент (участник): vdudarev@mail.ru*

Vladimir Dudarev*
d.t.s., Professor of chemistry and food technology they Professor V. V. Tuturinoj, Irkutsk national research technical University, Irkutsk, Russia
Denis Dudarev
student, Irkutsk national research technical University, Irkutsk, Russia
Alexander Dragunsky
graduate student, Irkutsk national research technical University, Irkutsk, Russia
**Corresponding (participant) author: vdudarev@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты получения углеродных сорбентов из бурых углей низкой стадии метаморфизма Бородинского и Мугунского угольных разрезов. При термообработке интервал наиболее существенных изменений, происходящих в углях, соответствует четырем основным периодам нагрева от 80 до 200 °С; от 200 до 320 °С; от 320 до 440 °С и от 440 до 680 °С. Десорбция воды в начальной стадии приводит к существенному уменьшению массы углей. Второй интервал соответствует периоду деструкции и отщеплению алифатических и алициклических фрагментов угля, третий период – разрушению ароматических структур, четвертый период – конденсации и укрупнению различных фрагментов угля. В процессе парогазовой активации карбонизатов до различных степеней обгара происходит выгорание части углеродных сеток и угловых структур, на местах которых преимущественно образуются микропоры.

Ключевые слова: углеродные сорбенты; бурые угли; технологическая переработка

Сырьевая база ископаемых природных углей применительно к получению наноструктурированных углеродных сорбентов характеризуется обширностью, большими объемами и сравнительной равномерностью распределения по территории страны [1]. Бурые угли отнесены к наиболее низкой степени углефикации, и они в основном гумусовые и редко гумусово-сапропелевые. Естественная влажность углей от 35 до 60 %, преимущественно около 55 %. Зольность углей изменяется от 5 % до 45 % и более. Бурый уголь отличается особой сложностью и многокомпонентностью состава органической массы. Проявляется это в большом разнообразии твердых, жидких и газообразных веществ, выделяющихся при нагревании углей [2]. Типичные технологические схемы получения сорбентов включают несколько обязательных стадий: измельчение, формование, высокотемпературная карбонизация и парогазовая активация [3].

В данной работе представлены результаты получения углеродных сорбентов из бурых углей низкой стадии метаморфизма Бородинского и Мугунского угольных разрезов. Исходный уголь после предварительной очистки проходит дробление на щековой или молотковой дробилке и рассев на виброгрохоте или вибросите. Механическое воздействие на ископаемый уголь приводит к проявлению целого ряда физических явлений: изменение пористой структуры и удельной поверхности; образование новых активных поверхностей; появление интенсивных электрических полей, электронной эмиссии, свободных радикалов и химических изменений; изменение молекулярно-массового распределения [4].

Одно из важнейших свойств бурых углей – их высокая гидрофильность. С гидрофильностью связаны многие физико-химические свойства и технологические особенности бурых углей, основные из которых – пористость, набухание, усадка, пластичность, сжимаемость, упрочнение при сжатии, брикетируемость и гранулируемость. При сушке удаляется большая часть иммобилизованной в матрице капиллярной влаги, расположенной между гидрофобными участками макромолекул, что приводит к существенному уменьшению массы углей. При этом, наряду с усадочными явлениями образуется свободный от воды объем пор, который зависит от содержания остаточной влаги и крупности зерен. Дальнейшее повышение температуры нагрева бурых углей сопровождается началом деструктивных явлений в органической массе угля. Наиболее наглядную информацию о температурных превращениях углей несут дериватографические исследования. Пиролиз исследуемых углей проводили на приборе системы Paulik фирмы МОМ (Будапешт). Навески 1,5 г угля, просушенные до остаточной влажности менее 5 %, класса - 0.2 + 0 мм нагревали со скоростью 5 град/мин до 1000 °С в атмосфере азота.

Дериватограммы (рис. 1) характеризуются наличием на кривых ДТА эндоэффекта при 80 – 200 °С, связанного с выделением гигроскопической влаги.

Результаты свидетельствуют о том, что основной процесс формирования структуры твердого остатка и пористости в бурых углях происходит при сравнительно низких температурах. Следовательно, процесс карбонизации необходимо осуществлять при низких скоростях нагрева и невысоких температурах.

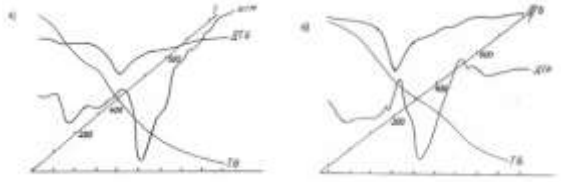


Рис.1. Дериватограммы бурых углей Бородинского (а) и Мугунского (б) разрезов.

Изменения, согласно кривым ДТГ и ДТА, наблюдаемые при температурах от 600 до 850 ^{o}C, связаны с температурными превращениями смолистых веществ.

Характер процессов в этой области температур определяет формирование тонкопористой структуры полукокса и зависит от соотношения процессов деструкции и уноса смол, создающих микропоры молекулярных размеров, процессов синтеза, уплотнения и конденсации в твердом остатке. Результаты карбонизации бурых углей показывают, что с повышением температуры выход твердого остатка, который служит основой углеродного адсорбента, последовательно снижается от 86.5 до 57.7 %. Одновременно возрастает доля углерода относительно водорода и гетероатомов. Вероятно, в углеродном скелете происходят деструктивные процессы с разрывом углеродных связей, отрывом алкильных радикалов от ароматических структур и образованием компонентов смолы и газообразных углеводородов. Часть углерода, водорода и кислорода при термической обработке удаляется в виде H_2O, CO_2, CH_4, CO, H_2. Карбонизованные гранулы активировали на лабораторной установке парогазовой смесью при 800 ^{o}C до различной степени обгара (табл. 1).

Анализ результатов исследования физико-химических свойств, пористости и сорбционной активности полученных адсорбентов показывает, что стадия активации является решающим звеном в получении углеродных сорбентов. Увеличение степени обгара ведет к возрастанию числа выгоревших крупных углеродных пакетов, составленных из параллельно уложенных гексагональных сеток углерода. Неоднородность их размеров является причиной неоднородно образующихся микропор. Вместе с этим, у исследуемых бурых углей растет и объем макропор, что приводит к снижению прочности гранул адсорбентов. Высокая удельная поверхность и объемы микропор, вероятно, являются причиной довольно значительной сорбционной емкости по отношению к стандартным индикаторным веществам – йоду и метиленовому голубому. По механической прочности удовлетворительные показатели имеют сорбенты из бородинских бурых углей.

Таблица 1.

Свойства углеродных адсорбентов на основе бурых углей.

Образец	Обгар, %	Насыпная плотность, г/дм^3	Механическая прочность, %	Удельная поверхность, м^2/г	Объем пор, см^3/г			Сорбционная емкость, мг/г, по:	
					$V_{ма}$	$V_{ме}$	$V_{ми}$	Йоду	Метиленовому голубому
Б11	5,3	620	72,7	270	0,05	0,05	0,15	280	55,0
Б12	12,5	510	66,5	440	0,07	0,07	0,20	430	81,0
Б13	33,7	405	53,1	600	0,11	0,17	0,28	590	90,0
М11	14,0	500	57,0	215	0,05	0,04	0,11	210	39,0
М12	25,0	470	43,5	370	0,06	0,07	0,15	360	61,0
М13	40,0	395	37,0	585	0,11	0,11	0,24	570	87,0

Список используемых источников

1. Запасы углей стран мира / Н. Г. Железнова, Ю. Я. Кузнецов, А. К. Матвеев, В. Ф. Череповский // М.: Недра. 1983. 167 с.
2. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц // М.: Химия. 1988. 336 с.
3. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев // М.: Химия. 1984. 592 с.
4. Сто профессий угля / И. А. Тарковская // Киев: Наукова думка. 1990. 200с.

SYNTHESIS O FNANOSTRUCTURED CARBON SORBENTS FROM FOSSIL NATURAL COALS

ABSTRACT

The paper presents the results on obtaining carbon sorbents from Brown coal low stage metamorphism Of coal Mugunskogo and Borodinskogoincisions. During the heat treatment the most important interval of changes taking place in the coals, meets the four major periods of heating from 80 to 200 îñ; from 200 to 320 OS; from 320 to 440 and 440 from OS to OS 680. Desorption of water initially lead to a substantial decrease in the mass of coals. The second corresponds to the period interval decomposition and otshhepleniju of aliphatic and alicyclic coal fragments, the third period-the destruction of aromatic structures, the fourth period-condensation and enlargement of various fragments of coal. In the process of steam activation karbonizatov to different degrees of obgaraoccurs Burnout part carbon grids and angular structures on the ground which predominantly micropores are formed.

Keywords: carbon sorbents, вrown coals, technological processing.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Дударева Галина Николаевна*
к.х.н., доцент кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, г. Иркутск
Иринчинова Надежда Владимировна
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, г. Иркутск
Тимошенко Юлия Сергеевна
к.т.н., доцент кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, г. Иркутск
Житов Святослав Иванович
студент,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Россия, г. Иркутск
**Автор-корреспондент (участник):*
gndudareva@mail.ru

Galina Dudareva*
k.c.s, associateprofessorof chemistry and food technology they Professor V. V. Tuturinoy, Irkutsk national research technical University,
Irkutsk, Russia
Nadegda Irinchinova
graduate student,
Irkutsk national research technical University,
Irkutsk, Russia
Ulia Timoshenko
k.t.s, associateprofessor of chemistry and food technology they Professor V. V. Tuturinoy, Irkutsk national research technical University,
Irkutsk, Russia
Cvyatoslav Jitov
student,
Irkutsk national research technical University,
Irkutsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
gndudareva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Нанопористые углеродные материалы представлены широкой гаммой специальных веществ, одними из которых являются углеродные адсорбенты, производимые из различных видов углеродсодержащего сырья. Получен углеродный адсорбент из ископаемых длиннопламенных углей, обладающий развитой пористой структурой, имеющий удельную поверхность более 500 м^2/г и механическую прочность на истирание до 95 %; содержит в своей структуре поверхностные кислородсодержащие функциональные группировки. Установлены оптимальные условия и термодинамические характеристики процесса извлечения никеля из водных растворов. Для повышения сорбционных показателей для извлечения металла проведено окислительное модифицирование поверхности материала. Окисленный образец нанопористого адсорбента был получен обработкой исходного образца азотной кислотой в присутствии мочевины. Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие с никелем протекает достаточно интенсивно. Окисленный образец адсорбента обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к никелю.

Ключевые слова: нанопористые углеродные материалы; сорбционное извлечение никеля.

Нанопористые углеродные материалы представлены широкой гаммой специальных веществ, одними из которых являются углеродные адсорбенты, производимые из различных видов углеродсодержащего сырья [1]. Разработаны углеродные адсорбенты, которые отличаются чрезвычайной химической устойчивостью, выдерживают жесткие условия высокотемпературного воздействия, устойчивы при сильнокислотной и сильнощелочной обработке. При этом они обладают развитой пористой структурой, имеют удельную поверхность более 500 м^2/г и механическую прочность на истирание до 95% [2]. Адсорбент АД-05-2 – недорогой углеродный материал, полученный из ископаемых длиннопламенных углей по технологии ИРНИТУ [3]. Содержит в своей структуре поверхностные кислородсодержащие функциональные группировки (карбоксильные, фенольные, карбонильные, хинонные и др.), которые образуются при карбонизации и активации угля [4]. В процессах сорбции они являются функционально-активными, и обладают способностью взаимодействовать с ионами металлов.

Нами установлены оптимальные условия и термодинамические характеристики процесса извлечения никеля исходными образцами сорбента. Сорбцию ионов никеля проводили при температурах 298 К, 318 К, 338 К. Исходный раствор никеля 10 мг/мл готовили растворением соответствующей навески чистого металла в соляной кислоте (1:1). Оптимальное значение pH 9.6 устанавливали с помощью 0.2 М аммиачно – ацетатных буферных растворов. Концентрация никеля в растворах сорбции составляла 0.2 мг/мл, время сорбции 240 минут. Изучение кинетических свойств и адсорбционной емкости сорбента проводили в статических условиях методом переменных навесок и методом постоянных концентраций. Предварительно определили время установления равновесия в системе углеродный адсорбент – раствор соли никеля и строили кинетические зависимости $A = f(t)$. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности концентрации ионов металла в растворах до и после сорбции. Адсорбцию при повышенных температурах проводили в термостатированной установке, перемешивание осуществ-

ляли на магнитной мешалке. Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно.

Известно [5], что повысить сорбционные показатели для извлечения металлов можно с помощью окислительного модифицирования поверхности материалов. Окисленный образец нанопористого адсорбента был получен модифицированием исходного образца азотной кислотой в присутствии мочевины. Мочевина выступает, как буфер. Она защищает углеродную матрицу от разрушения, нейтрализует выделяющиеся в процессе окисления оксиды азота, тем самым препятствуя образованию гуминовых соединений. Для окисления использовали просеянный от пыли и мелких частиц материал с размером гранул от 2 до 0,5 мм. Стадию окисления проводили в присутствии смеси азотной кислоты и мочевины при 80 ˚С в течение 3 часов при периодическом перемешивании для предотвращения ее вспучивания от отходящих газов и удаления газовых карманов в слое смеси угля и кислоты. После окисления адсорбент промывали водой до pH 4 и высушивали до постоянного веса при температуре 105° С. Установлены оптимальные условия и термодинамические характеристики процесса извлечения никеля окисленным образцами сорбента в сравнении сисходным. Новый окисленный образец адсорбента обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к никелю.

Список используемых источников

1. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев // М.: Химия, 1984. 592 с.
2. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей / С. Б. Леонов, В. В. Елшин, В. И. Дударев, О. И. Рандин, Л. М. Ознобихин, В. А. Домрачева // Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2000. 268с.
3. Ископаемые угли в качестве сырья для производства углеродных материалов / В. И. Дударев // Вестник ИрГТУ. - 2002. - №12. - С. 160-170.
4. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц // М.: Химия, 1988. 336 с.
5. Окисленный уголь / И. А. Тарковская // Киев: Наук. Думка, 1981. 196 с.

OXIDATIVE MODIFICATION OF NANOPOROUS CARBON MATERIALS TO EXTRACT METALS FROM SOLUTIONS

ABSTRACT

Nanoporistye carbon materials represented a wide range of special substances, some of which are carbon adsorbents, produced from various types of carbonaceous raw materials. Received carbon adsorbent, from fossil fuels, High Volatile coal has developed porous structure that has a specific surface area more than 500 m2/g and mechanical resistance to abrasion up to 95%; contains in its structure of surface oxygen-containing functional groups.Optimal conditions and thermodynamic characteristics of the extraction of nickel from aqueous solutions. To enhance sorption indicators for extraction of metal held oxidative modification of surface material. Oxidized sample Nanoporous adsorbent treatment was received an initial sample of nitric acid in the presence of urea. Kinetic studies showed that the adsorption interactions with nickel is leaking quite intensively. Oxidized adsorbent sample has a high sorption activity towards nickel.

Keywords: nanoporistye carbon materials; sorptive extraction of nickel.

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Макаров Артём Сергеевич*
магистрант,
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
Попова Алёна Алексеевна
аспирант,
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
artemy.mackar0v@yandex.ru

Artem Makarov*
master student ,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alena Popova
PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
artemy.mackar0v@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Гидрофобность углеродных наноматериалов препятствует их нормальному распределению в различных материалах при модифицировании. Поэтому функционализация наноматериалов, направленная на получение гидрофильности, является актуальной задачей. Предложена принципиальная схема функционализации углеродных нанотрубок. Исследован материал, модифицированный функционализированными углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: функционализация нанотрубок модифицирование полимерных материалов физико-механические характеристики.

Российский рынок наноматериалов в настоящее время активно развивается. Результаты проведенных научных исследований, показывают преимущество материалов, модифицированных углеродными нанотрубками над обычными, применяемыми в различных отраслях. Однако, коммерческие и конкурентоспособные предложения на рынке нанотехнологий только начинают становиться актуальными и экономически выгодными для потребителей [1, 2].

Углеродные наноматериалы, особенно углеродные нанотрубки (УНТ), являются наиболее эффективными модификаторами современных полимерных композиционных материалов, обладающих высокими физико-механическими характеристиками. Модифицирование УНТ позволяет повысить модуль упругости, прочность, ударную вязкость, износостойкость, твердость, электропроводность полимерных материалов [3, 4].

Для создания эффективных нанокомпозиционных материалов необходимо получить УНТ в такой форме, при которой достигается их равномерное распределение и образование относительно упорядоченной пространственной сетки в полимерной матрице, т.е. гидрофильные нанотрубки. Однако, неправильное распределение углеродных наноматериалов в матрице может привести к значительному ухудшению свойств конечного продукта. В результате проведенных исследований различных режимов обработки УНТ, был определен оптимальный метод функционализации, обеспечивающий наилучшую диспергируемость нанотрубок в растворителях и стабильность таких дисперсий. Это позволило предложить принципиальную схему аппаратурно-технологического оформления процесса получения функционализированных углеродных нанотрубок, обладающих гидрофильностью [5, 6].

Процесс функционализации заключается в окислении и одновременном укорачивании УНТ при размоле в бисерной мельнице в водном растворе гипохлорита натрия и карбоната натрия (рис. 1). Для получения гидрофильных УНТ в смесь растворов карбоната натрия и гипохлорита натрия добавляют нанотрубки и размешивают до однородной суспензии. Укорачивание углеродных нанотрубок в растворе происходит в бисерной мельнице с керамическими шариками. Конечный продукт в виде пасты 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 [3].

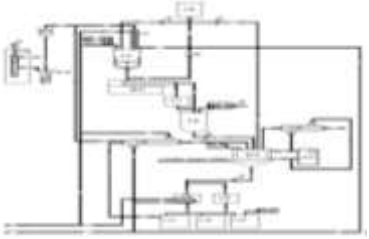


Рис. 1. Принципиальная схема получения функционализированных углеродных нанотрубок.

Аппарат смешения исходных компонентов – А-01, емкость дистиллированной воды – Е-08, кожухотрубчатый теплообменник – Т-01, бисерная мельница – БМ-01, реактор нейтрализации – А-04, емкость

смывной воды – Е-11, фильтр – ФС-01, емкость для хранения фильтрата – Е-01-02, конденсатор типа труба в трубе – Т-02, вакуум-ловушка – ВЛ-01, гидрозатворы – Г-01-02, смеситель-нейтрализатор – С-01-02-03, газовый скруббер – ГС-01

Полученными функционализированными углеродными нанотрубками был модифицирован полиэтилен, для сравнения, в качестве модификатора, использовался технический углерод марки П 234. Концентрации модифицирующих добавок составляли 0.01; 0.1; 0.5; 1 и 1.5 %. Исследования твердости по Шору, шкала Д, проводили на приборе модели ИТ 5069 УХЛ 4,2 ГОСТ 23677-79. Результаты испытаний представлены на рис. 2. Применение функционализированных углеродных нанотрубок позволило увеличить значение твердости по Шору на 12.5 % при концентрации 0.1 %.

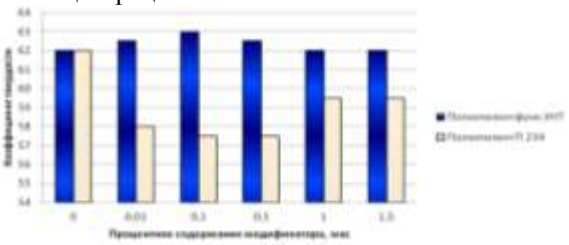


Рис. 2. Результаты исследований твердости модифицированного полиэтилена.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования полимеров, модифицированных функционализированными УНТ, подтвердили актуальность исследований в области разработки аппаратурного оформления и последующего практического применения данных материалов.

Список используемых источников

1. Применение углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана в композитах на основе полиэтилена / И. Н. Шубин, Д. В. Таров, Д. Е. Кобзев, В. П. Таров, Т. П. Дьячкова // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы X Международной научно - инновационной молодежной конференции, Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2018. 212-214 с.

2. Характеризация свойств наномодифицированных материалов функционализированными углеродными нанотрубками / А. А. Попова, И. Н. Шубин, Д. В. Таров // Эл. журнал Современные научные исследования и разработки. – 2018. – Т. 1. – № 11 (28). – С. 545-548.

3. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А. Н. Блохин, В. П. Таров, М. С. Толстых // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2012. – Т. 18. – №3. – С. 737-741.

4. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Монография / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев // М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.

5. Методика проектирования аппаратурного оформления производств углеродных нанотрубок и полупродуктов на их основе / А. В. Рухов, Д. В. Таров, Т. П. Дьячкова, Н. В. Орлова, В. П. Таров, И. Н. Шубин // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – №3. – С. 94-101.

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

PRODUCTION AND APPLICATIONFUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The hydrophobicity of carbon nanomaterials prevents their normal distribution in various materials during modification. Therefore, the functionalization of nanomaterials aimed at obtaining hydrophilicity is an important task. A schematic diagram of the functionalization of carbon nanotubes is proposed. Material modified by functionalized carbon nanotubes was studied.

Keywords: functionalization of nanotubes, modification of polymeric materials, physical and mechanical characteristics.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «МЕТАЛЛ - УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ»

Андриенко Олег Семенович
К.х.н., старший научный сотрудник, научный руководитель,
Томский государственный университет, Россия, г. Томск
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Россия, г. Томск
Коботаева Наталья Станиславовна
Д.х.н., ведущий научный сотрудник
Томский государственный университет, Россия, г. Томск
Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск
Скороходова Татьяна Сергеевна
К.х.н., старший научный сотрудник
Томский государственный университет, Россия, г. Томск
Институт химии нефти СО РАН, Россия,г. Томск
Маракина Елена Ивановна*
К.х.н., старший научный сотрудник
Томский государственный университет, Россия, г. Томск
Сачков Виктор Иванович
Д.х.н., директор Инновационного центра
Томский государственный университет, Россия, г. Томск
**Автор-корреспондент (участник): vioes@mail.ru*

Oleg Andrienko
PhDin Chemistry, Senior Researcher, Research Supervisor,
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia,Tomsk
Natalia Kobotaeva
DSc Chem, Leading Researcher,
National Research Tomsk State University, Tomsk,Russian Federation
Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia,Tomsk
Tatyana Skorokhodova
PhDin Chemistry, SeniorResearcher,
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation
Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia,Tomsk
Elena Marakina*
PhDin Chemistry, SeniorResearcher,
National Research Tomsk State University, Russia,Tomsk
Victor Sachkov
DScChem, Director of Innovation center
National Research Tomsk State University, Russia,Tomsk
**Corresponding (participant) author: vioes@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Процесс окислительного обессеривания тяжелого нефтяного сырья осуществляли в присутствии технического углерода с нанесенными совместно никелем и кобальтом (ТУNiCo), с использованием пероксида водорода при мольном соотношении к сере сырья 4:1. Процесс проводили при температурах 35 – 95°С в течение 30 – 150 минут. Оптимальные параметры процесса: температура 50°С, время 90 минут. В качестве сырья использовали нефть ($S_{общ.}$ = 1.64 % масс.) и мазут ($S_{общ.}$ = 0.94 % масс.). В ходе проведения процесса удалось снизить содержание серы в нефти до 0.5 % масс., в мазуте – до 0.18 % масс. Содержание катализатора (ТУNiCo) в реакционной смеси составляло 1 % масс.

Ключевые слова: десульфуризация; нефть; мазут; окисление; технический углерод; степень удаления серы.

Снижение содержания общей серы в нефтии в продуктах ее переработки связано с широким применением различных видов топлива на различных видах транспорта и в электроэнергетике. Наличие значительного количества серы в нефти, нефтепродуктах приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения сернистых соединений, в первую очередь сернистым ангидридом. Серосодержащие соединения также являются активными каталитическими ядами для многих процессов нефтепереработки [1]. Поэтому вопрос удаления серы из нефти и нефтепродуктов является весьма значимым.

Возможности гидрооблагораживания углеводородного нефтяного сырья, применяемое в промышленных масштабах, практически достигли предела, и доведение содержания серы в нефтепродуктах до требуемых мировых стандартов с помощью этого метода экономически не выгодно. В связи с чем, актуальными являются альтернативные методы удаления серы из нефтепродуктов, среди которых особое место занимают безводородные способы. Одним из таких способов является окислительное обессеривание.

Данных по использованию окислительных методов для удаления сернистых соединений из нефтив научной литературе представлено недостаточно. В процессах окислительного обессеривания нефти и тяжелых нефтяных фракциях в качестве катализаторов используют соли переходных металлов, такие как: оксиды (сульфиды) марганца, меди, молибдена, никеля, кобальта и т.д., а также перечисленные оксиды на носителях: на оксиде алюминия, техническом углероде, активированном углероде и др. [2, 3].

Особый интерес для процесса окислительного обессеривания нефтяного сырья представляют композитные материалы на основе технического углерода и переходных металлов, которые обладают высокой удельной поверхностью, механической прочностью, термической стабильностью и высокой каталитической активностью.

Цель работы заключалась в изучении каталитической активности композитного материала на основе технического углерода в процессе окислительного обессеривания тяжелого нефтяного сырья.

Для создания композиционного материала «металл-углерод» на поверхность технического углерода наносили наночастицы металлов. Для нанесения наночастиц переходных металлов (никеля совместно с кобальтом) использовали метод химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия (Ni–Co–ТУ) [4, 5].

Каталитическую активность композиционного материала ТУNiCo изучали в процессе окисления сернистых соединений нефти и мазута пероксидом водорода. В качестве исходного сырья использовали нефть ($S_{общ.}$ = 1.64 % масс.) и мазут ($S_{общ.}$ = 0.94 % масс.).

Окисление тяжелого нефтяного сырья осуществляли 15 %-ным раствором пероксида водорода при мольном соотношении серы сырья и окислителя S/H_2O_2 равном 1:4. Содержание катализатора в реакционной смеси составляло 1 % масс. Процесс окисления проводили при температурах 35, 50, 95 °С в течение 30 – 150 минут. Экстракцию окисленных серосодержащих соединений осуществляли при температуре 35 – 40 °С водным диметилформамидом (10 % об. вода). Соотношение сырье – экстрагент составляло 1:2.

Содержание общей серы в исходном и обессеренном сырье определяли методом сжигания в лампе по ГОСТ 19121-73.

В ходе проведения исследований было установлено, что оптимальными параметрами процесса окислительного обессеривания нефти с катализатором ТУNiCo являются температура 50 °С и время процесса 90 минут. Остаточное содержание серы в нефти составило 0.5 % масс. При тех же параметрах процесса (50 °С, 90 мин) удалось снизить содержание серы в мазуте до 0.18 % масс.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что применение композитного материала – технический углерод с нанесенными совместно никелем и кобальтом в качестве катализатора в процессе окислительного обессеривания тяжелого нефтяного сырья достаточно эффективно. Степень удаления серы из нефти составила 70.1 %, из мазута –82.7 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0225.

Список используемых источников

1. Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов / А. В. Акопян// М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015. 228 с.

2. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H_2O_2 catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al_2O_3 / J. L. García-Gutiérrez G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz // Applied Catalysis A: General, 2006, Vol. 305, no.1, pp. 15-20.

3. New heterogeneous catalysts for mild oxidation of S-containing organic compounds / V. Hulea, A. Maciuca, A. Cojocariu, C. Ciocan, E. Dumitriu // Comptes Rendus Chimie, 2009, Vol. 12, no. 6-7, pp. 723-730.

4. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С. А.Вишенков // М.: Машиностроение, 1975. 312 с.

5. Химические покрытия / Т. П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, – № 11. – С. 57-62.

AN OXIDATIVE DESULFURIZATION OF HEAVY CRUDE OIL IN THE PRESENCE OF A METAL-CARBON COMPOSITE MATERIAL

ABSTRACT

The process of oxidative desulfurizing of oil raw materials was carried out in the presence of carbon black with nickel and cobalt (CBNiCo)appliedtogether, using hydrogen peroxide at a molar ratio to the sulfur of the oil raw material is 4:1. The process was carried out at temperatures of 35-95°C for 30-150 minutes. Optimal process parameters: temperature 50°C, time 90 minutes. The oil raw material used oil(S_{total}= 1.64% wt.) and heavy oil (S_{total}= 0.94% wt.). During the process, it was possible to reduce the sulfur content in oil to 0.5% wt., in heavy oil – up to 0.18% wt.The catalyst content (CBNiCo) in the reaction mixture was 1%wt.

Keywords: Desulfurization; oil; heavy oil; oxidation; carbon black; sulfur removal degree.

АКТИВНЫЕ УГЛИ КАК НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Мухин Виктор Михайлович*
д.т.н., начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов, АО «Электростальское НПО «Неорганика»
Россия, г. Электросталь, Моск. обл.
**Автор-корреспондент, участник*
victormukhin@yandex.ru

Victor Mukhin*
Ph. D., head of laboratory of active carbons, elastic sorbents and catalysts of JSC "Elektrostal SPE "Neorganika»
Russia, Elektrostal, Moscow region
** Corresponding author, participant*
victormukhin@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Показано, что по своей структуре и физико-химическим свойствам активные угли могут быть отнесены к углеродным нанопористым материалам. В силу своих физико-химических свойств, они являются идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов защиты окружающей среды. Подробно рассмотрены наиболее важные экологические технологии использования активных углей. Такие, как детоксикация почв сельхозугодий, загрязненных пестицидами, защита атмосферного воздуха от выбросов мусоросжигательных заводов и очистка питьевой и сточных вод.

Ключевые слова: активные угли; адсорбционная способность; экология; детоксикация почв; очистка питьевой воды; очистка сточных вод; защита атмосферы.

В силу своих физико-химических свойств активные угли (углеродные адсорбенты) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [1].

Остановимся более подробно на наиболее важных экологических технологиях использования активных углей.

Особо значимая угроза биосфере заключаются в снижении плодородия почв и даже полного истощения сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Но почв сельхозугодий на планете всего 6 % от общей территории суши, причем почти 30 % самых плодородных почв-черноземов принадлежит России. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание. Только в Российской Федерации почв, загрязненных пестицидами свыше установленных норм, почти 50 млн. га [2].

Суть углеадсорбционной детоксикации почв, загрязненных пестицидами, состоит во внесении в загрязнённую почву АУ в виде зёрен или порошка с объёмом микропор 0.20 – 0.30 $см^3/г$ и последующей заделки его на глубину 10 – 15 см; затем в обработанную углём почву высевают заданную сельхозкультуру.

Результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами и концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов в почвах свидетельствуют, что активный уголь действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязненных почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность на 20 – 100 %.

Для обеспечения городов и крупных населенных пунктов водой питьевого качества воды поверхностных источников водоснабжения необходимо очищать, и здесь не обойтись без активных углей [3].

В майском (2018 г., п. 7) Указе Президента России В.В. Путина прямо сказано: «Достичь повышение качества питьевой воды для населения, в том числе для жителей населенных пунктов, не оборудованных современными системами централизованного водоснабжения».

В настоящее время в АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Московская область) полностью завершена разработка технологии получения уникального активного угля марки ДАС на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса.

Выполненные исследования показали, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1.5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объёмом микропор на единицу объёма ($см^3/см^3$).

Исследования, выполненные в АО «НИИ ВОДгео» (г. Москва) показали его высокую эффективность по очистке питьевой воды. При этом, по своему качеству ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога активного угля GCN 830 (Голландия), изготовляемого из скорлупы кокосового ореха.

Другим важным обстоятельством качества активного угля ДАС явилась также его высокая эффективность при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

Не менее важный аспект Майского (2018 г., п. 7) Указа Президента РФ В.В. Путина о постановке задачи «кардинального снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20 % совокупного объема выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязненных городах».

Проблема загрязнения атмосферы в районах полигонов твердых бытовых отходов (ТБО) встала сегодня настолько остро, что превратилась в проблему национальной безопасности и, хотя это остро ощущается сегодня только в Московском регионе, завтра, всем очевидно, может обостриться и на федеральном уровне. Поэтому стала актуальной задача дать быстрые, эффективные и экономически недорогие новые технологии и материалы для их быстрой реализации в мусороперерабатывающей промышленности России.

При решении задач безопасной эксплуатации, рекультивации и консервации полигонов ТБО, следует рассматривать два основных отрицательных аспекта их воздействия на окружающую среду и качество жизни населения региона:

– загрязнение атмосферного воздуха свалочным газом, основными компонентами которого являются сильнейшие одоранты: сероводород (H_2S) и меркаптаны (C_2H_5SH и др.). Именно они вызывают тошноту, головокружение, головную боль и т.д.

– загрязнение фильтратом поверхностных грунтовых вод (особенно в осенне-весенний период), что приводит к их попаданию в источники питьевого водоснабжения: колодцы в сельской местности и водозаборные водоемы водоканалов (особенно это относится к Московскому региону – самому густонаселенному региону РФ). Это заставляет увеличивать норму окислителей (озона или хлора) на водопроводных станциях АО «Мосводоканала», а также расход активного угля, что, в конечном итоге, ведет к удорожанию стоимости воды.

Техническое решение по защите атмосферного воздуха Подмосковья от свалочного газа выглядит следующим образом. Над поверхностью полигона устанавливается крыша на легких опорах (на высоте, необходимой для работы свалочной техники: грузовиков, тракторов, экскаваторов и т.д.), снабженная двумя воротами. Со стороны одних ворот ставится мощный вентилятор, отсасывающий воздух на сорбционные фильтры, а со стороны других ворот поступает свежий воздух. Очищенный воздух выбрасывается в атмосферу. Объем сорбционной загрузки в такие фильтры легко рассчитывается.

Существует проблема мусоросжигательных заводов (МСЗ), сильно тревожащая население России. Сжигание (а не складирование) бытового мусора – самая передовая и быстрореализуемая технология уничтожения ТБО. В пламени мусоросжигательной печи при температуре 1000 – 1400 °С сгорают все компоненты ТБО от металла до очисток картофеля. А вот далее стоит распылительный адсорбер, куда подается смесь порошков $Ca(OH)_2$ (90 %) и АУ (10 %), причем первый поглощает кислые газы, образуемые при сжигании мусора (SO_3, SO_2, HCl, HF и др.), а второй – диоксины (канцерогенные вещества). И если правильно давать дозу реагентов соответствующего качества, то очистка отходящих через дымовую трубу МСЗ газов от токсичных соединений будет 100 %-ной. В США, Франции, Нидерландах и других странах МСЗ работают в черте городов, жалобы жителей отсутствуют.

Перейдем к защите сопредельных почв и гидросферы от свалочного фильтрата. Еще в 2004 г. по запросу МГУП «Мосводоканал» разработана технология защиты открытых водоисточников МГУП «Мосводоканал» от антропогенных органических загрязнителей, поступающих со свалок, с помощью АУ (авторы: проф. В.М. Мухин и акад. РАН Ю.Я. Спиридонов). Суть работы состояла в обрамлении свалки рвом глубиной до 0.5 м и заполнении его АУ марки «Агросорб», что должно гарантированно предотвращать загрязнение сопредельных почв и грунтовых вод токсикантами, поступающими со свалки.

Более сложная, но зато 100 %-ная гарантия очистки свалочного фильтрата от токсикантов может быть решена на основе технологии кучного выщелачивания золота.

Делая аналогичную схему на новых полигонах ТБО, можно сорбировать из фильтрата все органические токсиканты, а очищенную воду направлять на сброс. После отработки АУ выгружается и направляется на МСЗ (например, на МСЗ-3), где он с успехом добавит теплотворной способности. Общий объем загружаемого в сорбционную систему очистки сорбента на один ТБО может быть около 10 – 12 т в год с ресурсом работы 3 года.

В настоящее время в РФ производится только 3.0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе. Около 25 – 30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.).

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного (прежде всего, Кузбасса) каменноугольного сырья, безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты окружающей среды, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Список используемых источников

1. Производство и применение углеродных адсорбентов / В. М. Мухин, В. Н. Клушин // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.

2. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин // М.: Металлургия, 2000. 352 с.

3. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов // Л.: Химия, 1982. 168 с.

CTIVE COALS AS NANOPOROUS MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

ABSTRACT

It is shown that the structure and physical and chemical properties of active carbons can be attributed to carbon nanoporous materials. Due to their physical and chemical properties, they are ideal sorption materials that allow solving a wide range of environmental protection issues. The most important ecological technologies of use of active coals are considered in detail. Such as detoxification of soils of farmland contaminated with pesticides, protection of atmospheric air from emissions of incinerators and treatment of drinking and wastewater.

Keywords: active coals, adsorption capacity, ecology, soil detoxification, drinking water treatment, wastewater treatment, atmosphere protection.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА ИЗ ГРАФИТА

Савин Валерий Васильевич*
д.ф.-м.н., профессор,
заведующий лабораторией,
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта»,
Россия, г. Калининград
Чайка Виктория Афанасьевна
к.т.н., старший научный сотрудник,
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта»,
Россия, г. Калининград
Савина Людмила Алексеевна
к.т.н., старший научный сотрудник,
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта»,
Россия, г. Калининград
Жеребцов Иван Сергеевич
инженер,
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта»,
Россия, г. Калининград
**Автор-корреспондент (участник):*
VVSavin@kantiana.ru

Valery Savin*
DScPhis and Math, Full Professor,
Head of the Laboratory,
IKBFU,
Russia, Kaliningrad
Viktoriia Chaika
PhD in Technics, Senior Researcher,
IKBFU,
Russia, Kaliningrad
Lyudmila Savina
PhD in Technics, Senior Researcher,
IKBFU,
Russia, Kaliningrad
Ivan Zherebtsov
Engineer,
IKBFU,
Russia, Kaliningrad
**Corresponding (participant) author:*
VVSavin@kantiana.ru

АННОТАЦИЯ

При комбинировании специальной механохимической обработки графита МПГ-7 в высокоэнергетической и планетарной шаровых мельницах и термической обработки выявлено образование конденсированного оксида графена и синтез азотсодержащей углеродной фазы, преимущественное образование которой происходит при старении обработанного материала в естественных условиях.

Ключевые слова: механохимический синтез; оксид графена; графитовый нитрид углерода.

Одним из известных азотсодержащих углеродных материалов является графитовый нитрид углерода g-C_3N_4. Повышенный научный интерес к данному соединению обусловлен его перспективными для практического применения полупроводниковыми, каталитическими и сорбционными свойствами. Из g-C_3N_4 получают оксид графена (GO) и семейства наноструктур нитридов металлов [1].

В данной работе рассматриваются результаты комбинирования механохимической обработки (МХО) в мельницах и термической обработки порошковой смеси графита МПГ-7 с меламином до 1 масс. %.

МХО проводили в течение 1 часа в различных шаровых мельницах с различной гарнитурой: 1) в РМ100 в стальном стакане со стальными шарами и в агатовом стакане с агатовыми шарами при 300 об/мин; 2) в высокоскоростной шаровой мельнице E_{max} со стальными стаканами и шарами при режиме обработки 1500 условных единиц. Обработка велась в остаточной атмосфере воздуха. Соотношение массы шаров к массе загрузки составило 9:1. Термическая обработка выполнялась в два этапа: 360 ^oC 1 час + 450 ^oC 1 час для разложения меламина и перехода его в мелон. Затем порошковый материал снова подвергался МХО в течение 1 часа в тех же самых гарнитурах.

Порошок компактировали гидравлическим прессом при усилии 872 МПа, но полученные образцы плохо держали форму, проявляли тенденцию к расслоению при вылеживании.

Результаты рентгеновских исследований (дифрактометр ДРОН-3М, Cu-K_α-излучением) показывают (рис. 1), что кроме основных пиков, соответствующих измельченному графиту, на дифрактограммах образцов присутствует диффузионное гало с центром тяжести на $2\theta = (12.5 \pm 0.1)^o$, характерное для рассеяния рентгеновского излучения веществом в аморфном или стеклообразном состоянии. Также присутствуют слабовыраженные размытые дифракционные пики (не относящиеся к графиту) на $2\theta = (43.5 \pm 0.1)^o$, $(79.0 \pm 0.2)^o$ и $(83.5 \pm 0.2)^o$. В [2] приведены результаты рентгеновских исследований GO, полученных методом Хаммерса, и указаны пики $2\theta = 10.813^o$ и 42.427^o (Cu-K_α-излучение) с межплоскостным расстоянием соответственно 0,8176 и 0,2129 нм.

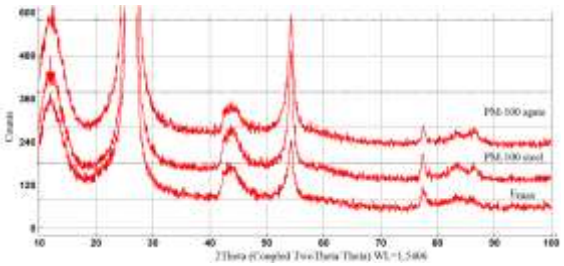


Рис.1. Дифрактограммы образцов, компактированных из МХО порошка, обработанного в E_{max} и РМ-100 (стальная и агатовая гарнитура).

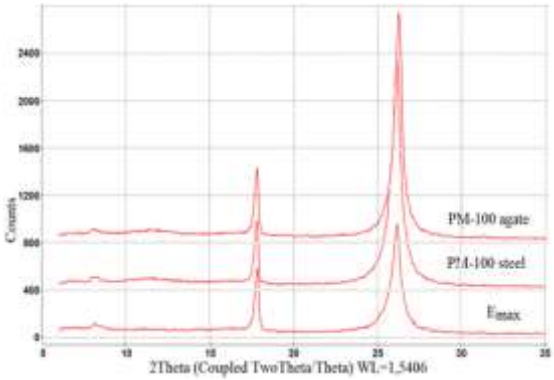


Рис.2. Фрагмент дифрактограммы таблеток из МХО порошка после вылеживания в течение 60 дней.

Согласно нашим результатам (рис. 1) дифракционные пики графита смещены в сторону меньших углов, что характерно для МХО, а пики, предположительно соответствующие GO, смещены в сторону больших углов 2θ = 12.5° и 43.4°. Еще два пика 2θ = 79° и 83.5° также можно отнести к структуре GO, т.к. они имеют аналогичный внешний вид (размытие). Смещение пиков можно объяснить не только несовершенной формой кристаллического строения из-за многочисленного количества образующихся при МХО дефектов, но и пониженным (по сравнению другими методами синтеза) содержанием кислорода, вступающего во взаимодействие с графитом. Авторы [3] исследовали синтез и объемные структуры нитридов углерода, и отнесли дифракционный пик в районе 13° к блокам три-s-триазина (C_6N_7), из которых строятся цепочки мелона, разнообразие соединений которых дает различные структуры нитрида углерода.

В работе было проведено повторное исследования указанного материала после вылеживания в естественных условиях в течение 60 дней. Порошки повторно компактировали при усилии 624.6 МПа. Полученные образцы хорошо сохраняли форму таблеток, не расслаивались и имели достаточную для исследований механическую прочность.

Полученные результаты рентгеновских исследований хорошо согласуются с предположением, что процесс насыщения МХО-порошка кислородом и физико-химическое процессы взаимодействия графита с элементами, имеющимися в объеме порошкового материала или поступающими туда из атмосферы, продолжаются при вылеживании в естественных условиях. Как следствие, на дифрактограмме на малых углах появились дополнительные четко выраженные четыре дифракционных пика на углах 2θ ≈ 6.6°, 7.1°, 8.2° и 17.8°, которые в зависимости от гарнитуры и типа мельницы незначительно смещаются.

Появление аналогичных пиков на малых углах отмечают авторы [4] при исследовании поликонденсации меламина в азотирующей среде при высоком давлении и температуре. Анализ химического состава полученного материала, показал состав графитовой формы C_3N_4.

Выводы.

1. Специальный метод механохимической обработки в шаровых планетарных и высокоскоростных мельницах порошка графита марки МПГ-7 с добавками порошка меламина марки RN-M40 в количестве до 1 масс. % в сочетании с термической обработкой (отжигом) и вылеживанием в естественных условиях позволяет синтезировать в конденсированном состоянии соединения углерода с азотом и углерода с кислородом.
2. Показана возможность влияния на этот процесс технологических параметров МХО: тип шаровой мельницы (PM100 и $E_{мах}$); гарнитура (материал стакана и помольных тел – сталь, агат, карбид вольфрама); режимы обработки (загрузка, энергия, время, последовательность процесса).

Исследование было поддержано субсидией, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентоспособности Балтийского федерального университета им. Иммануила Канта. Работа выполнена в рамках проекта № 16.1419.2017/ПЧ, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список используемых источников

1. Potassium melonate, $K_3[C_6N_7(NCN)_3]\cdot 5H_2O$, and its potential use for the synthesis of graphite-like C_3N_4 materials / E. Horvath-Bordon, E. Croc, I. Svoboda, H. Fuss, R. Riedel // **New J. Chem.**, 2005, Vol. **29,** pp. 693-699.
2. A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial / B. Paulchamy, G. Arthi, B.D. Lignesh // J Nanomed Nanotechnol, 2015, Vol. 6, no. 1, pp. 4.
3. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Muller, R. Schlogl, J. M. Carlssonc // J. Mater. Chem., 2008, Vol. 18, pp. 4893–4908.
4. On a new model of the graphitic form of C_3N_4 / I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill // Solid State Communications, 1999, Vol. 109, pp. 697–701.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF PHASES CONTAINING NITROGEN AND GRAPHENE OXIDE FROM GRAPHITE

ABSTRACT

When combining special mechanochemical processing of graphite MPG-7 in high-energy and planetary ball mills and heat treatment revealed the formation of condensed graphene oxide and the synthesis of the nitrogen-containing carbon phase, the predominant formation of which occurs with aging of the treated material in natural conditions.

Keywords: mechanochemical synthesis; graphene oxide; graphite carbon nitride.

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В АЗОТНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ИХ МИКРОСТРУКТУРА

Фролов Иван Николаевич*
аспирант,
ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор,
научный руководитель,
ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
**Автор-корреспондент (участник):*
frol1van@mail.ru

Ivan Frolov*
graduate student,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Russia, Saratov
Andrey Yakovlev
DScTechn, Full Professor,
Research Supervisor,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Russia, Saratov
**Corresponding (participant) author:*
frol1van@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Показана возможность синтеза терморасширяющихся соединений графита с использованием электролита на основе отработанного азотнокислого раствора травления с примесями катионов металлов. Синтезированы экспериментальные образцы в потенциостатическом и гальваностатическом режиме. Приведены данные синтезов и результаты вспенивания терморасширенного графита при 250 и 900 °С. Проведен анализ микрострутуры окисленных и терморасширенных образцов графита.

Ключевые слова: углеродные материалы; терморасширяющиеся соединения графита; анодный синтез.

Терморасширяющиеся соединения графита (ТРСГ) представляют собой уникальный класс углеродных материалов, образующихся путем внедрения атомов или молекул гостей между плоскостями графита-хозяина [1]. ТРСГ находят свое основное применение в качестве предшественника терморасширенного графита (ТРГ), который обладает многочисленными уникальными свойствами, такими как: низкая объемная плотность, большая удельная поверхность, теплостойкость и электрическая проводимость [2] и др.

На практике ТРСГ обычно относятся к акцепторному типу интеркалированных соединений графита (ИСГ), которые могут быть синтезированы интеркаляцией кислоты Бренстеда в графитовую матрицу электрохимическим или химическим методом. Синтез ИСГ акцепторного типа преимущественно проводят с серной или азотной кислотой. Тем не менее, в последние годы отказываются от применения сульфатных соединений в пользу нитрата графита по причине того, что сера, образующаяся в результате термического разложения, снижает коррозионную стойкость материала [2].

Электрохимический метод основывается на анодной поляризации графита в растворе кислоты. Главное преимущество этого метода заключается в возможности проведения синтеза в управляемом режиме и однородности получаемого окисленного графита. При этом существует принципиально новая возможность использовать в качестве электролитов отработанные растворы с гальванических производств, содержащие в своем составе анионы NO_3^-. Применение подобных растворов позволит решить экологические вопросы, связанные с проблемой утилизации отходов гальванических производств, а также значительно снизит себестоимость производства ТРСГ [3].

В настоящей работе природный очищенный графит был обработан в электролите на основе отработанного азотнокислого раствора травления медных деталей, который содержит 63 % масс. HNO_3 и катионы металлов (Cu^{2+} = 16.060; Fe^{2+} = 0.067; Ni^{2+} = 0.057; Zn^{2+} = 0.010 г/л). Образцы синтезировали анодной поляризацией очищенного графита в потенциостатическом и гальваностатическом режиме. В первом случае анодная обработка велась при потенциалах (E) в интервале 1.8÷2.2 В, во втором при плотностях тока (i) в диапазоне 60 ÷ 140 мА/г с общей передачей электрической емкости (Q) 200 мА·ч/г. Далее полученный окисленный графит был гидролизован дистиллированной водой с образованием ТРСГ. Гидролизованные образцы высушивались на воздухе при 60 °С в течение 2 ч до отслаивания. ТРГ получали термическим ударом навесок ТРСГ в муфельной печи при 250 и 900 °С. Результаты анализа синтезированных образцов, с оценкой характеристик полученного ТРГ, сведены в табл. 1. Также следует отметить, что применение электролитов, содержащих катионы металлов, создает предпосылки к разработке технологии, объединяющей анодный синтез ТРСГ и катодное извлечение катионов металлов.

При потенциостатическом режиме с увеличением потенциала возрастает и средняя плотность тока (табл. 1), а, соответственно, сокращается и время анодной обработки. Средний ток для синтеза проводимого при потенциале 2,0 В равен примерно 136 мА/г, в свою очередь, в гальваностатическом режиме для сопоставимых токов потенциал поднимается немногим выше 1.9 В. При сопоставимых потенциалах скорость сообщения 200 мА·ч/г в гальваностатическом режиме несколько выше, чем в потенциостатическом. При этом качество образцов ТРСГ находится на прежнем уровне и насыпная плотность терморасширенного графита варьируется в пределах 1.3 ÷ 1.8 г/дм^3 при 900 °С и 6.4 ÷ 10.2 г/дм^3 при 250 °С.

Синтезированные образцы анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе «Aspex Explorer». На рис. 1 приведены фрагменты боковых поверхностей окисленного (а) и терморасширенного (б) графита.

На изображении (а) можно увидеть, что анодное внедрение молекул HNO_3 и ионов NO_3^- с дальнейшей коинтеркаляцией молекул H_2O в межплоскостное пространство графитовой матрицы, приводит к образованию нитрата графита. Электрохимическая обработка графитового электрода сопровождается деформацией кристаллов графита и расслоением на пачки искривленных графеновых слоев.

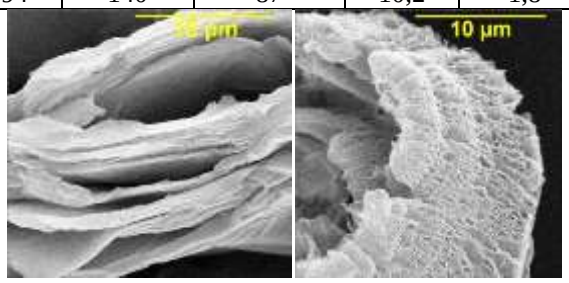
Таблица 1.

Результаты синтеза в исследуемом электролите (Q = 200 мА·ч/г)

Потенциостатический режим					Гальваностатический режим				
$E_а$, В	$i_{ср}$, мА/г	$t_{син}$, мин	$d_{трг}$, г/ дм^3		$E_{пл}$, В	i, мА/г	$t_{син}$, мин	$d_{трг}$, г/ дм^3	
			250^{0}С	900^{0}С				250^{0}С	900^{0}С
1,8	60	199	4,9	1,2	1,76	60	200	7,9	1,5
1,9	90	133	10,7	1,3	1,80	80	150	6,9	1,3
2,0	136	88	10,3	1,4	1,89	100	120	6,4	1,5
2,1	141	80	10,4	1,3	1,93	120	100	9,5	1,7
2,2	157	74	10,7	1,4	1,94	140	87	10,2	1,8

Влияние термической обработки на структуру углеродного материала можно оценить на изображении (б). Отсутствует полное расщепление частиц графита на отдельные слои углерода. Разделенные в процессе термообработки плоскости углерода имеют остаточные связи. В связи с чем, частицы ТРГ остаются единым целым и обладают червеобразной структурой с многочисленными V-образными порами на поверхности материала, благодаря которым ТРГ имеет отличную сорбционную способность. На фотографии видно, что практически все углеродные плоскости сильно повреждены или разрушены. Данное явление свидетельствует о том, что при термообработке ТРСГ происходит резкий выброс CO, CO_2. Это приводит к значительной деформации углеродного материала, сопровождаемого не полным расслоением графитовых плоскостей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.



а) б)

Рис.1. Фотографии СЭМ боковых поверхностей окисленного (а) и терморасширенного (б) графита.

Список используемых источников

1. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, А. И. Финаенов // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 11. – С. 1761–1771.
2. Thermal decomposition of graphite nitrate / M. I. Saidaminov, N. V. Maksimova, P. V. Zatonskih, A. D. Komarov, M. A. Lutfullin, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev // Carbon, 2013, no. 59, pp. 337–343.
3. Зависимость кинетики анодного интеркалирования графита и свойств полученных соединений от состава азотнокислых электролитов / С. Л. Забудьков, М. В. Медведева, И. Н. Фролов, А. И. Финаенов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 5. – С. 62–65.

ANODIC SYNTHESIS OF THERMALLY EXPANDING GRAPHITE COMPOUNDS IN NITRIC ACID ELECTROLYTES AND THEIR MICROSTRUCTURE

ABSTRACT

The possibility of synthesizing thermally expanding graphite compounds using an electrolyte based on a spent nitric acid etching solution with impurities of metal cations is shown. The experimental samples were synthesized in the potentiostatic and galvanostatic modes. The synthesis data and the results of foaming of thermally expanded graphite at 250 and 900 °C are presented. The microstructure of oxidized and thermally expanded graphite samples is analyzed.

Keywords: carbon materials; thermally expanding graphite compounds; anode synthesis.

ОБ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТУБКИ

Целуйкин Виталий Николаевич*
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
Стрилец Анастасия Александровна
аспирант,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Шуйншкалиева Назерке Сериковна
студентка,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
**Автор-корреспондент (участник):*
tseluikin@mail.ru

Vitaly Tseluikin*
DScTechn, Full Professor, Head of Department,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
Anastasia Strilets
Post graduate student,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Andrey Yakovlev
DScTechn, Full Professor,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Nazerke Shuinshkalieva
Student,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
**Corresponding (participant) author:*
tseluikin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе цинка, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ). Исследованы их микроструктура и коррозионные свойства. Установлено, что при введении дисперсии УНТ в сульфатно-аммонийный электролит цинкования, область потенциалов пассивного состояния формирующихся покрытий увеличивается в 1.35 – 1.39 раза.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; цинк; углеродные нанотрубки.

При совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий формируются композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [1 – 3]. Области применения КЭП определяются их свойствами. Одним из широко используемых процессов в гальванотехнике является цинкование. Композиционные покрытия на основе цинка преимущественно применяют для защиты стальных изделий от коррозии.

Эксплуатационные характеристики КЭП в значительной степени определяются природой дисперсной фазы [3]. В настоящее время активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные наноразмерными частицами различной природы. Одним из перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой цилиндрические молекулы, образующиеся в результате сворачивания плоских атомных слоев графита (графенов).

Цель данной работы – получить в импульсном режиме электролиза КЭП на основе цинка, модифицированные УНТ, исследовать их структуру и коррозионное поведение.

Преимущество нестационарных режимов (в частности, импульсного) заключается в возможности контроля значительно большего числа параметров электроосаждения покрытий. Это позволяет управлять процессами зародышеобразования и роста зерен, и получать покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами. Исследовалось электроосаждение покрытий на основе цинка в импульсном режиме при плотностях катодного тока 1 ÷ 6 А/дм^2. Соотношение периодов импульса ($t_{имп}$) и паузы ($t_п$) составляло 1 : 0.1 с. Основные параметры импульсного электроосаждения, включающие скважность Q, частоту импульсов F и рабочий цикл η представлены в табл. 1.

Ведение УНТ в состав сульфатного аммонийного электролита цинкования оказывает влияние на кинетику электродных процессов. На E, t – кривых наблюдается некоторое смещение потенциалов в сторону более отрицательных значений при переходе от цинка без дисперсной фазы к КЭП цинк–УНТ. Одновременно имеет место увеличение скачков потенциала на кривых, полученных при осаждении композиционного покрытия. Можно предположить, что частицы углеродных нанотрубок 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 [2].

Таблица 1.

Параметры процесса импульсного электроосаждения покрытий на основе цинка

$t_{имп}$, с	$t_п$, с	Q	F, Гц	η, %
1	0.1	1.1	0.91	90,9

При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы к КЭП цинк–УНТ наблюдается изменение микроструктуры поверхности электролитических осадков. Композиционное покрытие имеет выраженную кристаллическую структуру, в то время, как структура чистого цинкового осадка близка к рентгеноаморфной. Очевидно, дисперсные частицы УНТ выступают в качестве центров кристаллизации, что способствует равномерному распределению цинка по катодной поверхности и упорядочению структуры формирующегося покрытия. Следует также отметить, что с ростом толщины осадка КЭП цинк–УНТ не наблюдается его разрыхления. Не ухудшается и адгезия к подложке изученных цинковых покрытий.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его свойствах. Эксплуатационным свойством электрохимических покрытий, имеющим существенное практическое значение, является защитная способность к коррозионному воздействию. Испытания, проведенные в 3 % NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния $E_П$ для КЭП цинк–УНТ в 1.35 – 1.39 раза превышает значения данной величины для цинковых покрытий без дисперсной фазы (табл. 2). Полученный результат может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, т.к. при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования инкорпорированными частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица [1]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход дисперсной частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в процессе осаждения КЭП цинк–УНТ происходить образование подобных соединений.

Таблица 2.

Ширина области пассивного состояния $E_П$, В покрытий на основе цинка, полученных при различной плотности катодного тока

i_k, А/дм^2 *Покрытие*	1.0	2.5	4.0	6.0
Цинк	0.35	0.37	0.40	0.41
КЭП цинк–УНТ	0.48	0.50	0.54	0.57

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.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Список используемых источников

1. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л. И. Антропов, Ю. Н. Лебединский // Киев: Техника, 1986. 200 с.
2. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Р. С. Сайфуллин // М.: Химия, 1990. 240 с.
3. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 2. С. 171 – 184.

ELECTRODEPOSITION AND CORROSION PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS ZINC-CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Zinc-based composition electrochemical coatings (CECs) modified with carbon nanotubes (CNTs) have been obtained. Their microstructure and corrosion properties have been studied. It has been determined that passivity range of these coatings increases by a factor of 1.35–1.39 times with the introduction of the CNT dispersion into ammonium sulfate zinc solution.

Keywords: composite electrochemical coatings; zinc; carbon nanotubes.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА

Шавелкина Марина Борисовна*
к.т.н., зам. зав. отд,
ОИВТ РАН,
Россия, г. Москва
Школьников Евгений Иосифович
д.т.н., зав. отд,
ОИВТ РАН,
Россия, г. Москва
Сидорова Елена Владимировна
зам. зав. отд,
ОИВТ РАН,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
mshavelkina@gmail.com

Marina Shavelkina*
PhD, Deputy Head of the Department,
JIHT RAS,
Moscow, Russia
Evgeny Shkolnikov
DSc Technic, Head of the Department,
JIHT RAS,
Moscow, Russia
Elena Sidorova
Deputy Head of the Department,
JIHT RAS,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
mshavelkina@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана универсальная методика получения мезопористых углеродных наноматериалов. Суть метода заключается в конверсии углеродсодержащих веществ в потоке плазмы, генерируемой электродуговым плазмотроном. Углеродные нанотрубки и графен синтезированы на разных режимах в одном реакторе.

Ключевые слова: конверсия; углеводород; плазма; графен; углеродные нанотрубки; мезопоры.

Углеродные материалы в виде активированного угля широко применяются при создании химических источников тока [1]. Их важнейшими параметрами при использовании в качестве электродов являются площадь удельной поверхности, размеры и топология пор. Высокая площадь удельной поверхности углерода повышает способность к аккумулированию зарядов на его поверхности. Основной вклад в площадь удельной поверхности вносят микропоры (диаметр менее 2 нм). Для быстрого переноса ионов в объеме электродного материала чрезвычайно важно присутствие мезопор (диаметр от 2 до 50 нм). [2].

Основным сырьем промышленного получения активированного угля служат древесные опилки, каменный уголь, скорлупа орехов, фруктовые косточки, а также другие материалы органического происхождения. При этом очевидно, что сырье, полученное из растительных отходов, обладает невоспроизводимыми структурно-морфологическими свойствами.

Термическая плазма обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединений, их чистоту, контролируемость процесса и высокую производительность [3].

В данной работе представлена универсальная установка для получения графеновых материалов и углеродных нанотрубок (УНТ) с помощью струи термической плазмы, генерируемой электродуговым плазмотроном мощностью до 45 кВт [4]. Разработанная методика заключается в следующем: углеродсодержащий материал (пропан-бутан, ацетилен или метан), предварительно перемешанный с плазмообразующим газом (гелий, азот или аргон), подается в плазмотрон, далее, при резком охлаждении из образовавшейся паро-газовой смеси конденсируется твердый углерод. В зависимости от давления среды и расхода углеводородов (0.01 – 0.3 г/с) в реакторе формируется графен (350 Торр) или УНТ (710 Торр). На рис. 1 представлено СЭМ изображение чешуек графена (а) и УНТ (б), синтезированных при конверсии пропан-бутановой смеси в струе плазмы гелия. Расход гелия составил 0.75 г/с.

Исследования пористой структуры проводились с помощью адсорбционного метода ЛИ, основанного на анализе кинетики испарения адсорбата из рабочей ячейки с исследуемым материалом в квазиравновесных условиях измерения [5]. В основе принципа действия метода лежит положение, что при данных квазиравновесных условиях проведения процесса скорость испарения из ячейки будет простой функцией только равновесного давления пара внутри ячейки над образцом. Используя модель одномерной диффузии пара, из экспериментальных данных рассчитывается изотерма десорбции. Применяя подходы

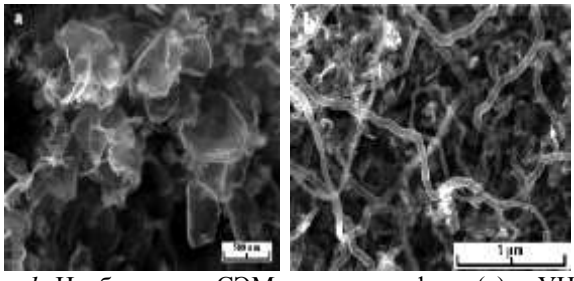


Рис.1. Изображение СЭМ чешуек графена (а) и УНТ (б).

Брукгофа-де Бура, уравнения Доллимора-Хилла, построены кумулятивные и дифференциальные распределения объемов пор V_p по радиусам пор r_p.

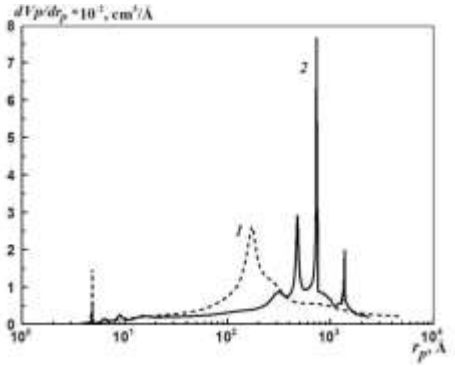


Рис. 2. Дифференциальное распределение пор по радиусам Кельвина: для графена (1) и УНТ (2).

На рис. 2 приведены данные, из которых следует, что области распределения пор в графене и УНТ различаются. Для УНТ (1) основной пик приходится на диапазон r_p = 70 – 1100 Å. Он расщепляется на два пика, что, возможно, связано с наличием подслоя. Пик, соответствующий подслою, приходится на диапазон r_p = 100 – 200 Å Основному слою соответствуют поры r_p = 200 – 300 Å. Также присутствует пик в нижней области микропор r_p = 6.8 Å. Основной пик для графена (2) находиться в диапазоне r_p = 200 – 1020 Å. Его образуют три пика. К подслою относится пик в области 200 – 400 Å. Поры в области r_p = 1050 Å – это поры подложки.

Основным результатом проведенной работы стала разработка селективной методики получения графена и УНТ, обладающих мезопористой структурой. Синтез не требует использования химических реагентов и является одноступенчатым. Все образцы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа и изучены их поверхностные свойства.

Список используемых источников

1. Химические источники тока: Справочник / Н. В. Коровин, А. М. Скундин // М.: Издательство МЭИ. 2003. 740 с.

2. Микро- и мезопористые углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала / Г. А. Емельченко, В. М. Масалов, А. А. Жохов, И. И. Ходос // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 5. – С. 1021-1026.

3. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель // М.: Физматлит, 2000. 224 с.

4. Methane/nitrogen plasma-assisted synthesis of graphene and carbon nanotubes / M. B Shavelkina, E. A Filimonova, R. K. Amirov, E. Kh. Isakaev // J. Phys. D: Appl. Phys., 2018, Vol. 51, pp. 294005.

5. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов для суперконденсаторов. Метод Лимитированного испарения / Е. И. Школьников, Д. Е. Виткина // ТВТ. – 2010. – Т. 48. – № 6. – С. 854–861.

PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF MESOPOROUS CARBON NANOTUBES AND GRAPHEN

ABSTRACT

A universal technique for obtaining mesoporous carbon nanomaterials has been developed. The method consists in the conversion of carbon-containing substances in the plasma stream generated by an electric arc plasma torch. Carbon nanotubes and graphene are synthesized in different modes in the same reactor.

Keywords: conversion; hydrocarbon; plasma; graphene; carbon nanotubes; mesopores.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Яковлев Андрей Васильевич*
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Яковлева Елена Владимировна
к.х.н., доцент,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Целуйкин Виталий Николаевич
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
Мостовой Антон Станиславович
к.т.н., доцент,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
Краснов Владимир Васильевич
к.х.н., доцент,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
**Автор-корреспондент (участник): aw_71@mail.ru*

Andrey Yakovlev*
DScTechn, Full Professor,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Elena Yakovleva
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Vitaly Tseluikin
DScTechn, Full Professor, Head of Department,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
Anton Mostovoy
PhD in Technology, Senior Researcher,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
Vladimir Krasnov
PhD in Technology, Senior Researcher,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
**Corresponding (participant) author:*
aw_71@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен электрохимический способ получения многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита в серной кислоте. Установлено, что полученные углеродные наноструктурированные материалы склонны к агломерации в водной дисперсии. Структура полученного материала включает полиграфеновые плоскости толщиной 0.01 – 0.1 мкм и содержит поры с размером 1 – 10 мкм.

Ключевые слова: электрохимический синтез; оксид графена; полимерный композиционный материал.

Графен обладает уникальными свойствами, что делает возможным его использование при разработке суперконденсаторов, сверхпроводников и наносенсоров, композиционных материалов и покрытий [1 – 3]. В настоящее время в прикладных исследованиях используются малослойные и многослойные графеновые материалы, полученные через оксид графита, который, в свою очередь, в основном синтезируют методом Хаммерса [4 – 6]. Получение интеркалированных соединений графита и многослойного оксида графена возможно и электрохимическим методом в серной или азотной кислотах [7]. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 400 мА (200 $мА \cdot г^{-1}$ графита) с пропусканием электрической емкости 700 – 1500 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$. Зарегистрированное в процессе анодного окисления графита увеличение объема суспензионного графитового электрода составило 180 – 200 % от первоначального. При электрохимическом окислении природного графита углеродная матрица претерпевает изменения, сопровождающиеся увеличением межслоевых расстояний с 3.34 Å в исходном графите до 7.78 Å в окисленном графите, что объясняется образованием интеркалированных соединений графита, а также формированием кислородсодержащих поверхностных функциональных групп [6, 8]. Поверхностные функциональные группы, как и в случае синтеза окиси графита методом Хаммерса [6], преимущественно состоят из гидроксогрупп (основания и фенолы), эпоксигрупп и карбоксильных групп. В результате гидролиза расслаивание частиц окисленного графита, сопровождающееся увеличением объема в 10 – 11 раз. Диапазон распределения частиц окисленного графита в водной суспензии значительно расширяется (0.2 – 1800 мкм, модальный размер 355 мкм) (рис. 1). Частицы окисленного графита склонны к агломерации, для предотвращения которой требуется механическое или ультразвуковое воздействие, после которого диапазон распределения размеров частиц составил 0.2 – 400 мкм с модальным размером 91 мкм.

Структура частиц окисленного графита представляет собой последовательность упорядоченных слоев толщиной менее 0.1 мкм, (рис. 2), что отмечалось также для окисленного графита полученного по методу Хаммерса [6]. На рентгенограмме регистрируется характерный для оксида графена пик при 2θ =

11.45 °, что соответствует межслоевому расстоянию 7.78 Å в многослойном оксиде графена [1, 8].

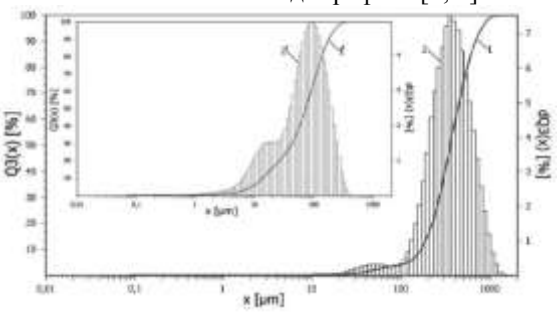
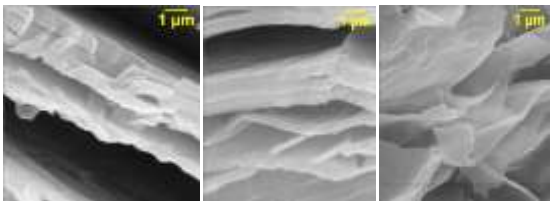


Рис.1. Распределение частиц окисленного графита по размерам. 1,1' – интегральное, 2, 2' – дифференциальное; 1', 2' – ультразвук 50 Вт.

Для исследования возможности применения электрохимически синтезированного многослойного оксида графена в качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав [2], состоящий из 100 массовых частей (масс. ч.) эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 масс. ч. – ТХЭФ и 15 масс .ч. отвердителя – ПЭПА. Наиболее рациональным содержанием в качестве структурирующей добавки ОГ является 0,1 масс. ч., так как при этом достигаются максимальные значения физико-механических свойств: в 2.3 раза возрастает изгибающее напряжение и модуль упругости при изгибе, на 57 % повышается прочность при сжатии, на 77 % возрастают прочность и на 55 % модуль упругости при растяжении, на 75 % возрастает ударная вязкость, а также на 50 % возрастает твердость (табл. 1).



a b c

Рис.2. SEM-изображения электрохимически окисленного графита: a) 700 мА·ч·г$^{-1}$, b) 900 мА·ч·г$^{-1}$, c) 1500 мА·ч·г$^{-1}$.

Таблица 1.

Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, масс. ч., отвержденной 15 масс. ч. ПЭПА	$\sigma_{из}$, МПа	$E_{из}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$E_р$, МПа	$a_{уд}$, кДж/м^2	$H_в$, МПа
100ЭД-20+40ТХЭФ	53	1750	70	36	1610	8	84
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,05ОГ	109	3400	101	56	2114	8	110
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,1ОГ	120	4086	110	64	2509	14	126
100ЭД-20+40ТХЭФ+0,5ОГ	93	4282	114	54	2785	10	132

Примечание: $\sigma_{из}$ –изгибающее напряжение; $E_{из}$ – модуль упругости при изгибе; $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии; $\sigma_р$ – прочность при растяжении; $E_р$ – модуль упругости при растяжении; $a_{уд}$ – ударная вязкость; $H_в$ – твердость по Бринеллю; коэффициент вариации по свойствам 4 – 7 %.

В результате проведенных исследований показана возможность получения многослойного оксида графена электрохимическим окислением дисперсных порошков природного графита в H_2SO_4. Показано, что эксфолиация графита происходит последовательно при анодном окислении с образованием оксида графита и при последующем гидролизе с образованием многослойного полиграфена. Основным преимуществом предложенного метода является отсутствие необходимости использования сильных окислителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Список используемых источников

1. Graphene: synthesis and applications / P. Avouris, C. Dimitrakopoulos // Materials Today, 2012, Vol. 15, no. 3, pp. 86-97.

2. Composite materials using fluorinated graphene nanoplatelets / A. N. Blokhin, T. P. Dyachkova, A. K. Sukhorukov, D. E. Kobzev, E. V. Galunin, A. V. Maksimkin, A. S. Mostovoi, A. P. Kharitonov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2018, Vol. 9, no. 1, pp. 102-105.

3. Tribological Properties of Electrochemical Coatings Based on Nickel / V. N. Tseluikin, A. V. Yakovlev // Chemical and Petroleum Engineering, 2018, Vol. 54, no. 7–8, pp. 521 – 524.

4. Preparation of Graphitic Oxide / W. S. Hammers, R. E. Offman // Journal of the American Chemical Societi, 1958, Vol. 80, no. 6, pp. 1339.

5. Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions / D. R. Dreyer, H. P. Jia, C. W. Bielawski // Angewandte Chemie International Edition Engl, 2010, Vol. 49, no. 38, pp. 6813–6816.

6. Porous graphene paper for supercapacitor applications / L. Qi, G. Xinli, Z. Yao, Z. Weijie, G. Chuang, Z. Li, W. Xiaojuan, Z. Hongyi, C. Jian, W. Zengmei, S. Litao // Journal of Materials Science and Technology, 2017, Vol. 33, no. 8, pp. 793-799.

7. Electrochemical processes on graphite powder electrodes in HNO3 solutions / A. V. Yakovlev, E. V. Yakovleva, S. L. Zabud'kov, A. I. Finaenov // Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, Vol. 83, no. 5, pp. 820-825.

8. Green reduction of graphene oxide using alanine / J. Wang, E. C. Salihi, L. Šiller // Materials Science and Engineering, 2017, Vol. 72, pp. 1-6.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MULTILAYER GRAPHENE OXIDE AND ITS APPLICATION IN COMPOSITE MATERIALS

ABSTRACT

An electrochemical method for multilayer graphene oxide producing by anodic oxidation of dispersed graphite in sulfuric acid is proposed. It is established that the obtained carbon nanostructured materials are prone to agglomeration in aqueous dispersions. The structure of the obtained material includes polygraphene planes with a thickness of 0.01-0.1 μm and contains pores with sizes of 1-10 μm.

Keywords: electrochemical synthesis; graphene oxide; polymer composite material.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ СОРБЦИИ НЕФТИ ИЗ ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Яковлева Елена Владимировна*
к.х.н., доцент,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Краснов Владимир Васильевич
к.х.н., доцент,
Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс
Ольшанская Любовь Николаевна
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
Рахметулина Лидия Анатольевна
аспирант,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов
**Автор-корреспондент (участник):*
elenayakovleva1977@list.ru

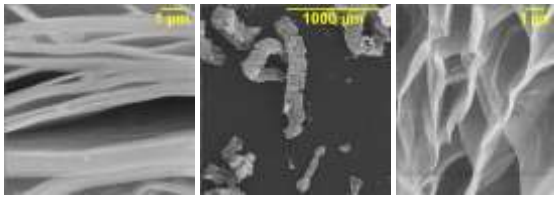
Elena Yakovleva*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Andrey Yakovlev
DSc Techn, Full Professor,
YuriGagarinSaratovStateTechnicalUniversity
Saratov, Russia
Vladimir Krasnov
PhD in Technology, Senior Researcher,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia
Lubov Ol'shanskaya
DScChem, Full Professor,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
Lidiya Rakhmetulina
Post graduate student,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
elenayakovleva1977@list.ru

АННОТАЦИЯ

Электрохимическим методом синтезирован окисленный графит, при термовосстановлении которого получены структуры многослойного оксида графена. Полученный материал поглощает до 60 г/г нефти из водных эмульсий и имеет плавучесть 100%.

Ключевые слова: электрохимический синтез; терморасширенный графит; нефть, сорбция.

Терморасширенный графит (ТРГ), как и большинство других углеродных материалов, обладает развитой удельной поверхностью (0.1–10^3 $м^2$/г) и поровой структурой 0.2–0.5 $см^3$/г [1]. Одной из важнейших характеристик высокопористого материала является его способность поглощать и удерживать определенное количество жидкости. В настоящее время ТРГ активно позиционируется, как перспективный адсорбент органических соединений, в том числе нефтепродуктов с сорбционной емкостью по нефтепродуктам до 70–80 г/г сорбента, а по нефтепродуктам в водной эмульсии до 20–30 г/г сорбента [2].



а в с

Рис. 1. SEM-изображения окисленного (а) и терморасширенного (в, с) графита.

Электрохимическое окисление чешуйчатого графита с размером < 160 мкм проводили в 83 % H_2SO_4 в гальваностатическом режиме при токе I = 100–200 мА/г с сообщаемым количеством электричества Q = 600–700 мА·ч/г. При электрохимическом окислении частицы окисленного графита обнаруживают структуру расслоенного на отдельные пачки углеродного кластера (рис.1,а).

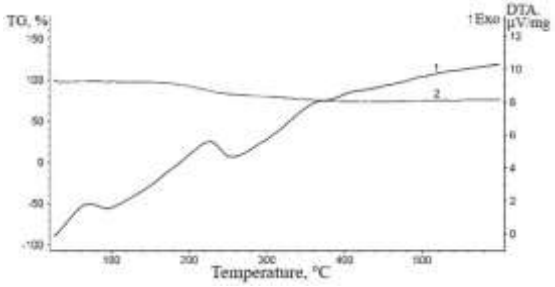


Рис. 2. ТГ-ДТА электрохимически окисленного графита.

По сравнению с результатами, представленными в [3], потери массы окисленного графита в исследуемом интервале температур меньше на 10% (200°C) и на 25% (400°C), что может указывать на меньшую

концентрацию кислородсодержащих функциональных групп в электрохимически окисленном графите. Термическая эксфолиация при 250°С приводит к удалению кислородсодержащих функциональных групп [3,4], значительному увеличению размера частиц (K_V = 1490 дм^3·г$^{-1}$) и формированию червеобразных структур с большим количеством V-образных пор (рис.1, в, с) размером 1–10 мкм и толщиной полиграфеновых плоскостей от 0.01 мкм. Что свидетельствует о наличии в пачках графита всего 6–10 графеновых слоев. Насыпная плотность ТРГ может достигать 0.6–0.8 г/дм^3 при термообработке в муфельной печи (t=250°С).Определение сорбционных свойств и плавучести терморасширенного графита проводили по ГОСТ 33622-2015 и по методике описанной в [5]. В исследованиях использовалась нефть скважины №12Д Карпенского месторождения (Саратовская область), с плотностью 0.815 г/см^3. Терморасширенный графит быстро (в течение 1–2 минут) достигает максимума как по водопоглощению (W) так и по нефтепоглощению (НЕ) (рис.3).

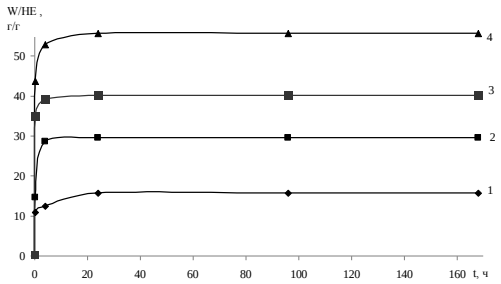


Рис.3. Водопоглащение (W) (1,2) и нефтепоглащение (НЕ) (3,4) терморасширенным графитом при 5°С (2,3) и 25°С (1,4).

При стандартной температуре нефтеемкость терморасширенного графита составляет 60 г/г, что коррелирует с результатами [2]. Согласно данным работы [2], максимальная сорбционная емкость терморасширенного графита повышается для более вязких нефтепродуктов. Оценка сорбционных свойств ТРГ при низких температурах (5°С) показала снижение сорбции нефти на 30%, при увеличении кинематической вязкости нефти на 22%. Водопоглощение при понижении температуры, напротив, увеличивается на 40%, при повышении кинематической вязкости на 60% (рис.3). Возможно, при приближении воды к состоянию максимального сжатия, она заполняет большее число пор в ТРГ, что препятствует сорбции нефти. Плавучесть терморасширенного графита составила 100% вне зависимости от времени и температуры. До 87% адсорбированной нефти механическим прессованием извлекается из сорбента.

Таким образом, терморасширенный графит, может применяться в качестве материала для ликвидаций аварийных разливов нефтепродуктов даже при низких температурах окружающей среды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Список используемых источников

1. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов // Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.

2. Preparationand Its Adsorptive Propertyof Modified Expanded Graphite Nanomaterials / L. Wang, X. Fu, E. Chang, H. Wu, K. Zhang, X. Lei, R. Zhang, X. Qi, Y. Yang // Journalof Chemistry, Vol. 2014, Article ID 678151, 5 pages.

3. Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol / D. Hou, Q. Liu, X. Wang, Y. Quan, Z. Qiao, L. Yu, S. Ding // Journal of Materiomics, 2018, no. 4, pp. 256-265.

4. A manufacturing perspective on graphene dispersions / D. W. Johnson, B. P. Dobson, K. S. Coleman // Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2015, no. 20, pp. 367–382.

5. Способы получения гидрофобных сорбентов нефтимодификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т. Г. Губкина // Вестник МГТУ. – 2011. – № 4. – С. 767–773.

APPLICATION OF THERMAL EXTENDED GRAPHITE FOR SORPTION OF OIL FROM WATER EMULSIONS ABSTRACT

ABSTRACT

Oxidized graphite was synthesized by the electrochemical method. Upon thermal reduction of this structure, multilayer graphene oxide structures were obtained. The resulting material absorbs up to 60 g/g of oil from aqueous emulsions and has a buoyancy of 100%.

Keywords: electrochemical synthesis; thermally expanded graphite; oil, sorption.

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ В КОМПОЗИЦИЯХ С ВАЗЕЛИНОМ

Парфенов Александр Сергеевич
преподаватель,
ФГБОУ ВО «ИвГМА» Минздрава России,
Россия, г. Иваново
Березина Елена Владимировна
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
Смирнова Антонина Игоревна
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Рожкова Наталья Николаевна
д.х.н., заведующая лабораторией,
ФГБУН ИГ КарНЦ РАН,
Россия, г. Петрозаводск
Усольцева Надежда Васильевна*
д.х.н., профессор,
директор НИИ Наноматериалов,
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
**Автор-корреспондент (участник):*
nv_usoltseva@mail.ru

Alexander Parfenov
Lecturer,
IvSMA,
Russia, Ivanovo
Elena Berezina
Doctor of Technical Science, Full Professor,
IvSU,
Russia, Ivanovo
Antonina Smirnova
Ph.D. in Physics and Mathematical Sciences,
Senior Researcher, IvSU,
Russia, Ivanovo
Tatiana Dyachkova
Doctor of Chemical Science, Full Professor,
TGTU,
Russia, Tambov
Natalia Rozhkova
Doctor of Chem. Science, Head of Laboratory,
IG KarRC RAS,
Russia, Petrozavodsk
Nadezhda Usol'tseva*
Doctor of Chemical Science, Full professor
Director of Nanomaterials Research Institute*,*
IvSU,
Russia, Ivanovo
**Corresponding (participant) author:*
nv_usoltseva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Установлено влияние типа и концентрации различных углеродных наноструктур (одностенных и многостенных нанотрубок, многослойного окисленного графена, наночастиц шунгитового углерода) на коэффициент трения их композиций с медицинским вазелином. Использовалась пара трения «палец–диск», материал пары – закалённая сталь ШХ15, приложенные нагрузки от 0 до 250 Н.

Ключевые слова: вазелин; коэффициент трения; трибология; углеродные наноструктуры; графен.

Применение наночастиц в качестве модификаторов пластичных смазочных материалов привлекает в последние годы большой интерес в связи с возможностью добиться при их использовании уменьшения трения и износа. В механических системах энергетические потери, связанные с трением – один из факторов, которые напрямую влияют на экономическую эффективность. Введение углеродных наноструктур (УНС) в промышленно выпускаемые смазочные материалы приводит как к улучшению, так и к ухудшению их триботехнических характеристик [1]. В связи с этим, актуальным представляется изучение свойств углеродных наноструктур (УНС) в модельной системе. В качестве базовой основы в работе использовался вазелин медицинский (**VM**) (ЛСР-005886/08-230708) как материал, в котором отсутствуют загустители, антиокислительные и антиагрегационные присадки, которые могут взаимодействовать с УНС.

В качестве добавок-модификаторов использовались следующие углеродные наноструктуры:

– графен многослойный окисленный (Gr) (производства ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов), представляющий собой наноразмерный продукт в виде пластин толщиной 3 – 5 нм с числом графеновых слоёв от 5 до 10, на периферии которых имеются кислородсодержащие функциональные группы;

– одностенные (SWNT) и многостенные (MWNT) углеродные нанотрубки (производства фирмы Arry GmbH Germany). SWNT имеют диаметр 1 – 2 нм, длину ~20 мкм, чистота продукта > 90 масс. %; MWNT с диаметром 3 – 10 нм, длиной ~ 20 мкм, чистота продукта > 95 масс. %);

– наночастицы шунгитового углерода (Sh), полученные из высокоуглеродистой шунгитовой породы Шунгит I-разновидности (месторождение Шуньга), характеризуются многоуровневой фрактальной структурой, образующейся в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов ~ 1 нм в турбостратные стопки ~ 1.5 – 2.5 нм и глобулы ~ 6 нм. Агрегаты глобул размером десятки-сотни нанометров завершают структуру наночастиц.

Образцы готовились механическим перемешиванием вазелина с добавками УНС. Навески вазелина и УНС взвешивались на аналитических весах с точностью 0.1 мг.

Трибологические исследования проводились на универсальной машине трения МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004). Пара трения: “палец – диск”. Материал пары трения – закалённая сталь ШХ15.

В ходе трибологических испытаний на МТУ-01 исследовался коэффициент трения в диапазоне нагрузок от 0 до 250 Н. Этот тип испытаний позволяет оценить тонкие эффекты от введения УНС в вазелин, которые при больших нагрузках могут исчезать в связи с деструктивными процессами, происходящими с наноструктурами.

Установлено, что влияние УНС на коэффициент трения в модельной системе зависит от нагрузки. Так, при нагрузках до 60 Н введение всех типов УНС понижает коэффициент трения. При этом наибольшей эффективностью обладают SWCN (при концентрации 0.5 масс. %) и Gr (при концентрации 1.0 масс. %).

При нагрузке 110 Н ситуация изменяется: только введение SWCN и Gr при концентрации 0.5 масс. % снижает коэффициент трения на 15 %, введение MWCN снижает его лишь незначительно (на 5 %), а введение Sh повышает коэффициент трения на 7 %. Подобная ситуация наблюдается и при концентрации данных УНС 1.0 масс. %.

Увеличение нагрузки до 160 Н не приводит к значительным изменениям в характере зависимости коэффициента трения от типа введенных УНС. Так, при концентрации УНС 0.5 масс. %, системы VM/SWCN и VM/Gr показывают снижение коэффициента трения на 9 % и 10 %, соответственно. В случае VM/MWCN происходит незначительное уменьшение коэффициента трения на 3 %, а композиция VM/Sh демонстрирует увеличение коэффициента трения на 6 %.

При нагрузке 210 Н, близкой к максимальной в рамках эксперимента на МТУ-01, зависимость коэффициента трения от типа УНС остается прежней: в дисперсиях VM/SWCN и VM/Gr коэффициенты трения снижаются на 9 %, в дисперсии VM/MWCN – на 5 %, а в системе VM/Sh коэффициент трения практически не изменяется по сравнению с исходным VM. При увеличении концентрации УНС до 1.0 масс. %, стоит отметить возрастающую эффективность от введения Gr (коэффициент трения снижается на 24 % по сравнению с базовой смазкой VM).

Таким образом, в модельной системе с медицинским вазелином влияние типа УНС проявляется наиболее наглядно. В диапазоне исследованных нагрузок самое значительное уменьшение коэффициента трения происходит в системах VM/Gr и VM/SWCN, в то время как в системе VM/MWCN проявляется лишь незначительный эффект, а в системе VM/Sh при нагрузках свыше 110 Н происходит увеличение коэффициента трения. Зависимость коэффициента трения от концентрации УНС наиболее ярко проявляется в системах VM/Gr, где оптимальной является концентрация 1.0 масс. %. В системах VM/SWCN и VM/MWCN коэффициенты трения при концентрациях 0.5 масс. % и 1.0 масс. % практически не отличаются.

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19150_мк) и программой Минобрнауки РФ (грант № 16.1037.2017/4.6).

Список используемых источников

1. Analysis of tribological characteristics of prospected lubricants with carbon nanoparticles / A. A. Gvozdev, A. I. Smirnova, E. V. Berezina, A. V. Dunaev, A. G. Tkachev, N. V. Usol’tseva // Zhidk. Krist. Ikh Prakt. Ispol’z., 2018, Vol. 18, no. 1, pp. 66–72.

INFLUENCE OF ADDITIVES OF CARBON NANOSTRUCTURES ON FRICTION COEFFICIENT IN VASELINE COMPOSITIONS

ABSTRACT

The effect of the type and concentration of different carbon nanostructures (single-walled and multi-walled carbon nanotubes, multilayer oxidized graphene, shungite carbon nanoparticles) on the friction coefficient of their dispersions with medical vaseline is established. “Finger-disk” friction pair made of hardened steel was used, applied loads varied from 0 to 250 N.

Keywords: vaseline, friction coefficient, tribology, carbon nanotubes, graphene.

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Усольцева Надежда Васильевна*
д.х.н., профессор,
директор НИИ Наноматериалов,
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
Гвоздев Александр Анатольевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО ИГСХА,
Россия, г. Иваново
Смирнова Антонина Игоревна
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
Парфенов Александр Сергеевич
преподаватель,
ФГБОУ ВО «ИвГМА» Минздрава России,
Россия, г. Иваново
Шилов Михаил Александрович
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО ИГЭУ им. В.И. Ленина,
Россия, г. Иваново,
ФГБОУ ВО ВятГУ,
Россия, г. Киров,
Березина Елена Владимировна
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново
**Автор-корреспондент (участник):*
nv_usoltseva@mail.ru

Nadezhda Usol'tseva*
Doctor of Chemical Science,
Director of Nanomaterials Research Institute,
IvSU,
Russia, Ivanovo
Alexander Gvozdev
DScTech, Full Professor, Professor,
IvSAA,
Russia, Ivanovo
Antonina Smirnova
Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences,
Senior Researcher, IvSU,
Russia, Ivanovo
Alexander Parfenov
Lecturer,
IvSMA,
Russia, Ivanovo
Mikhail Shilov
PhD in Technical science, Associate Professor,
Associate Professor,
ISPU,
Ivanovo, Russia
VyatSU,
Kirov, Russia
Elena Berezina
Doctor of Technical Science, Full Professor,
IvSU,
Russia, Ivanovo
**Corresponding (participant) author:*
nv_usoltseva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе обобщены данные собственных экспериментальных исследований авторов по влиянию типа и концентрации углеродных наноструктур на реологические и трибологические характеристики различных видов конденсированных фаз, представленных холестерическими мезогенами, медицинским вазелином и промышленно выпускаемыми пластичными смазочными материалами.

Ключевые слова: реология; трибология; эфиры холестерола; углеродные наноструктуры; пластичные смазочные материалы.

Трение, износ и смазывание представляют собой явления, известные с далекой древности [1]. Несмотря на преобладающий технический аспект, эти явления, начиная с 30-х гг. прошлого века, постоянно являлись объектами научных исследований, и эволюция этих исследований отражала эволюцию науки в целом. Вместе с тем, научные подходы к изучаемым проблемам оставались вплоть до середины прошлого века в основном эмпирическими. Существенные изменения начались во второй половине прошлого века и были обусловлены радикальным улучшением экспериментальной и теоретической базы. Это привело к возрастанию научного интереса к триботехническим процессам и переходу их рассмотрения на междисциплинарный уровень.

Показано, что одним из наиболее эффективных методов направленного улучшения эксплуатационных характеристик пластичных смазок является введение в их состав различных присадок и наполнителей. В условиях повышенных нагрузок в жестких режимах трения в качестве таких присадок в силу оптимальных физических характеристик стали применять углеродные наноструктуры [2].

В прогнозе научно-технического развития РФ на период до 2030 года, изданном Минобрнауки РФ, новые материалы и технологии указаны в числе приоритетных направлений. В свете всего указанного выше нами была поставлена задача изучения особенностей влияния различных углеродных наноструктур, как присадок, на реологические и триботехнические характеристики конденсированных фаз, представленных промышленно выпускаемыми пластичными смазочными материалами и моделирующими их системами.

В работе были использованы мезогенные эфиры холестерола (ХЖК) и сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, вазелин медицинский (ВМ), углеродные наноструктуры (УНС): многослойный окисленный графен (Gr) (производства ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов), одностенные (SWNT) и многостенные (MWNT) углеродные нанотрубки (производства фирмы Arry GmbH Germany), наночастицы шунгито-

вого углерода (Sh), а также промышленно выпускаемые пластичные смазочные материалы (ПСМ): **I** (импортный), **II** (отечественный), **III** (Литол-24) и **IV** (Солидол С). Характеристики этих материалов и методы исследования представлены в [3 – 12].

По итогам проведенных исследований сделан анализ температурной зависимости динамических модулей упругости композиций «ХЖК–MWCN» [3 – 5] и взаимодействия хиральных мезогенов с углеродными наноструктурами [6 – 9]. Изучены процессы сдвиговых (разрушающих) деформаций и осциляционных (неразрушающих) деформаций в промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалах и их композициях с углеродными наноструктурами [10 – 12]. Исследовано влияние концентрации и типа УНС на коэффициенты трения и задиростойкость трех ПСМ (**I**, **II**, **III**) в условиях пары трения «палец-диск» из закаленной стали 40Х в диапазоне нагрузок от 0 до 180 Н [9]. Показано, что введение УНС приводит к повышению задиростойкости отечественных смазочных материалов. Значения коэффициентов трения в системах ПСМ–УНС существенно зависят от типа ПСМ, в состав которых входят различные присадки, которые могут влиять на агрегационную устойчивость самих УНС и на их взаимодействие с другими компонентами системы. Установлено, что в модельных системах на основе медицинского вазелина влияние типа УНС и приложенных нагрузок проявляется наиболее наглядно [9].

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19150_мк) и программой Минобрнауки РФ (грант № 16.1037.2017/4.6).

Список используемых источников

1. Трибология и мезоморфизм / Н. В. Усольцева, О. Б. Акопова // Физика, химия и механика трибосистем: межвузовский сборник научных трудов под ред. В.Н. Латышева. Иваново: Иван. гос. ун-т. – 2011. – № 10. – С. 14-23.
2. Fundamentals of friction and wear on the nanoscale / editors E. Gnecco, E. Meyer // Springer, 2015, pp. 704.
3. Наноструктурированные системы мезогенов и композиции с углеродными частицами на их основе / Н. В. Усольцева, М. В. Якемсева (Смирнова), А. И. Смирнова // Нанотехника. – 2014. – № 1 (37). – С. 61-66.
4. Вязкоупругие свойства композита холестерический жидкий кристалл –многостенные углеродные нанотрубки / М. В. Якемсева, Н. В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2013. – № 2. – С. 90-94.
5. Physical properties of cholesteric liquid crystals – carbon nanotube dispersions / N. V. Usol'tseva, M. V. Smirnova, V. V. Sotsky, A. I. Smirnova // J. Phys.: Conf. Ser. (JPCS), 2014, Vol. 558, pp. 012003.
6. Влияние диспергированных углеродных нанотрубок на физические свойства холестерических мезогенов / М. В. Якемсева, И. В. Новиков, Н. В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – № 4. – С. 98-106.
7. Dispersions of multi-wall carbon nanotubes / M. Yakemseva, I. Dierking, N. Kapernaum, N. Usol'tseva, F. Giesselmann // Europ. Phys. J. E. Soft Mat., 2014, Vol. 37, no. 7, pp. 1-7.
8. Rheological investigations of cholesteric mesogen-carbon nanotube dispersions / M. Yakemseva, N. Usol'tseva // VII Annual European Rheology Conference (AERC), Suzdal, Russia, 2011, pp. 134.
9. Трибологические свойства ряда пластичных смазочных материалов в композициях с углеродными наночастицами различного строения / А. С. Парфенов, Е. В. Берёзина, А. И. Смирнова, А. А. Гвоздев, Т. П. Дъячкова, Н. Н. Рожкова, С. В. Савилов, Н. В. Усольцева // Трение и износ. – 2019. – Т. 40. – № 5. – С. 128-135.
10. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наночастиц различного типа / М. А. Шилов, А. И. Смирнова, А. А. Гвоздев, Н. Н. Рожкова, Т. П. Дьячкова, А. А. Бурков, Н. В. Усольцева // Трение и износ. – 2019. – Т. 40. – № 6.
11. Реологические и трибологические свойства индустриального масла с мезогенными присадками и углеродными нанотрубками / М. Н. Попова, М. А. Жарова, Н. В. Усольцева, А. И. Смирнова, В. С. Богданов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. – Т. 14. – № 1. – С. 52-61.
12. Исследование триботехнических характеристик перспективных смазочных материалов с углеродными наночастицами / А. А. Гвоздев, А. И. Смирнова, Е. В. Березина, А. В. Дунаев, А. Г. Ткачев, Н. В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2018. Т. 18. – № 1. – С. 66-72.

GRAPHENE AND RELATED STRUCTURES IN RHEOLOGICAL AND TRIBOLOGICAL PROCESSES OF CONDENSED PHASES

ABSTRACT

Authors' own experimental data on the influence of the type and concentration of carbon nanostructures on the rheological and tribological properties of various types of condensed phases (represented by cholesteric mesogens and industrially produced plastic lubricants) are summarized.

Keywords: rheology, tribology, esters of cholesterol, carbon nanostructures, plastic lubricant materials.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА

Баршутина Мария Николаевна*
постдок,
СПбГУ,
Россия, г. Санкт-Петербург
Ткачев Алексей Григорьевич
профессор, заведующий кафедрой,
ТГТУ,
Россия, Тамбов
Мусиенко Павел Евгеньевич
профессор, заведующий лабораторией,
СПбГУ,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент:*
barshutina.marie@yandex.ru

Marie Barshutina*
Post Doc,
Saint Petersburg State University,
Saint Petersburg, Russia
Alexey Tkachev
Prof., Head of the Department,
TSTU,
Tambov, Russia
Pavel Musienko
Prof., Head of the Laboratory,
Saint Petersburg State University,
Saint Petersburg, Russia
**Corresponding author:*
barshutina.marie@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения биосовместимых силиконовых композитов на основе углеродных трубок и графена, которые предназначены для использования в качестве электропроводящего материала в нейрональных имплантах.

Ключевые слова: графен; углеродные нанотрубки; биосовместимые композиты.

В настоящее время композиты на основе углеродных материалов получают все большее распространение в различных отраслях науки и техники благодаря своим выдающимся, а порой даже уникальным свойствам. В частности, композиты на основе углеродных нанотрубок и графена предложены в качестве наиболее перспективных материалов для создания электродов медицинских имплантов [1–3]. Важным преимуществом таких композитов перед платиной (Pt) и золотом (Au), традиционно использующимися в медицинской технике, является их низкая жесткость и хорошая пластичность, что позволяет существенно снизить риск повреждения окружающих имплант тканей и уменьшить вероятность возникновения в них воспалительных реакций.

Следует отметить, что электрические и механические свойства композиционных материалов на основе углеродных наноструктур в значительной степени зависят от качества исходных материалов, их процентного соотношения и технологии получения композита. В связи с этим, возникает необходимость проведения теоретических и экспериментальных исследований по нахождению оптимальных рецептур и технологических параметров для получения композитов с заданными электрическими, механическими и биологическими свойствами.

Для решения поставленной задачи нами был проведен ряд исследований, в ходе которых в качестве исходных материалов были использованы двухкомпонентный силиконовый компаунд Dow Corning Sylgard 184 (Midland, USA), многостенные углеродные трубки (УНТ) серии Таунит М и графен серии Таунит ГМ (ООО "НаноТехЦентр", Тамбов). В ходе экспериментальных исследований были использованы различные соотношения графена и УНТ (1:1; 1:2; … 1:10; 2:1; 3:1; … 10:1), различные режимы перемешивания композита и различные температуры его отверждения. Все полученные образцы были изучены комплексом методов физико-химического анализа, и в результате было установлено, что все образцы отличаются высокой степенью биосовместимости, их проводимость находится в диапазоне от 3 до 15 Ом·см, а их предельное растяжение составляет 40 – 60 %.

Данные композиты были использованы для получения тестовых образцов нейрональных имплантов, которые показали высокую степень своей эффективности в экспериментах с лабораторными животными. Фото одного из полученных образцов представлено на рис. 1.

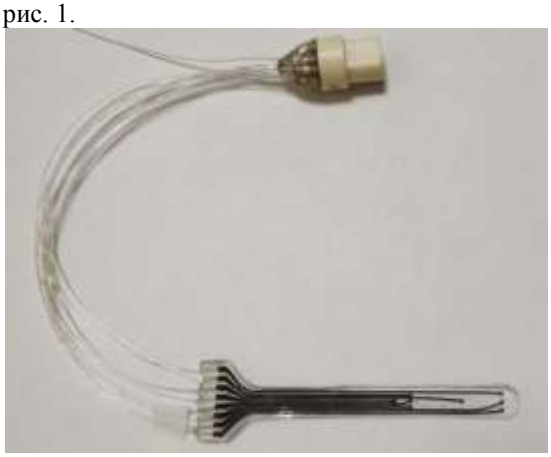


Рис. 1. Образец нейронального импланта на основе УНТ и графена.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что силиконовые композиты на основе УНТ и графена серии «Таунит» являются перспективными материалами для использования в качестве проводящих электродов в нейрональных имплантах. При этом они позволяют обеспечить высокую степень гибкости и растяжимости импланта, а также его высокую электрическую эффективность и безопасность за счет перехода к нефарадеевскому типу токопередачи, присущему композитам на основе углеродных наноматериалов.

Список используемых источников

1. Carbon nanotube electrodes for effective interfacing with retinal tissue / A. Shoval, C. Adams, M. David-Pur, M. Shein, Y. Hanein, E. Sernagor // Front Neuroengineering, 2009, Vol. 2, no. 4, pp. 8.

2. Highly stable carbon nanotube doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) for chronic neural stimulation / X. Luo, C. L. Weaver, D. D. Zhou, R. Greenberg, X. T. Cui // Biomaterials, 2011, no. 32, pp. 5551-5557.

3. All-carbon-nanotube flexible multi-electrode array for neuronal recording and stimulation / M. David-Pur, L. Bareket-Keren, G. Beit-Yaakov, D. Raz-Prag, Y. Hanein // Biomedical Microdevices, 2014, no. 16, pp. 43-53.

BIOSOCOMPATIBLE SILICONE COMPOSITES BASED ON CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE

ABSTRACT

A technique has been developed for the preparation of biocompatible silicone composites based on carbon nanotubes and graphene which are intended for use as an electrically conductive material in neuronal implants.

Keywords: graphene; carbon nanotubes; biocompatible composites.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И СЛОЁВ ГРАФЕНА МЕТОДАМИ ТЕПЛОВОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА И КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Белорус Антон Орестович*
аспирант,
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», им. В.И. Ульянова-Ленина,
Россия, г. Санкт-Петербург
Старков Виталий Васильевич
к.т.н., старший научный сотрудник,
ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Россия, г. Черноголовка
Седловец Дарья Михайловна
к.ф.-м.н., научный сотрудник
ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН
Россия, г. Черноголовка
Гостева Екатерина Александровна
к.ф.-м.н., преподаватель,
НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник): mop_92@mail.ru*

Anton Belorus*
Ph.D. student,
Saint Petersburg Electrotechnical University, LETI,
Saint Petersburg, Russia
Vitalii Starkov
Ph.D., Senior Researcher,
Federal State of Science Institute of Microelectronics technology and High Purity Materials,
Russian Academy of Science,
Russia, Chernogolovka
Daria Sedlovets
Ph.D., Research Assistant,
National University of Science and Technology "MISIS",
Russia, Chernogolovka
Ekaterina Gosteva
Ph.D.,
NUST "MISiS",
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
mop_92@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования структурных параметров ГПК-вар пленок БЭТ методом. При этом учитывается сложность морфологии пористой структуры, которая характеризуется наличием нанопористого слоя не только на внешней поверхности пористого слоя, но и на внутренней поверхности стенок пор. Исследуются также изменения морфологии структуры в результате синтеза графено-подобных пленок (ГПП) на различную глубину ГПК-вар слоя.

Ключевые слова: графен; градиентно-пористый кремний; CVD в парах спирта; адсорбция азота; капиллярная конденсация; удельная площадь поверхности; распределение пор по размерам.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами газовой сорбометрии градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор по глубине (ГПК-вар). Целевыми характеристиками процесса создания таких структур является высокая площадь удельной поверхности нанопористого слоя, которая, в конечном итоге, определяет возможность последующего применения уникальных свойств кремниевого наноматериала. Сложная структура пор по глубине формируется в едином процессе анодного травления кремниевых пластин [1]. При этом на поверхности кремния формируется нанопористый слой с нанометровым размером пор, которые при последующем травлении в глубину трансформируются сначала в губчатые поры с микронными размерами, а затем в столбчатую пористую структуру с диаметром пор до нескольких микрон. Толщина слоя с такой морфологией пор по глубине может составлять несколько сотен микрон. Последующее удаление оставшегося, непротравленного слоя кремния, например, механической шлифовкой, позволяет сформировать мембраны, прочность которых позволяет использовать их в качестве фильтрующих мембран или многфункциональных электродов микротопливных элементов (μ-ТЭ) [2].

Для создания ГПК-вар структур применялся метод глубокого анодного травления кремниевых пластин в растворах на основе плавиковой кислоты (HF: 48 %) и этилового спирта [3]. В работе использовался кремний p-типа проводимости с ориентацией поверхности (100). Травление осуществлялось при постоянной плотности тока 10 mA/cm^2 и комнатной температуре. Увеличение глубины травления или получение необходимой толщины пористого слоя достигалось увеличением времени травления. После травления образцы разделялись на 4 части. Одна из них использовалась в качестве эталона сравнения, а остальные для синтеза графено-подобных пленок в пористую структуру в различных CVD режимах. Микроскопическое исследование проводилось на свежеприготовленных сколах полученных структур. На рис.1 представлены оптические изображения сколов ГПК-вар структур, полученных в идентичных режимах анодного травления кремниевых пластин с различным удельным сопротивлением.

В отличии от мембранных структур [3], ГПК-вар слои (или пленки) характеризуются замкнутой структурой пор на дне (рис.1). Особенностью формирования графено-подобных пленок (ГПП) в таких структурах является применение CVD процесса с резким перепадом давления (РПД) в рабочей зоне реактора в циклическом режиме [4]. Синтез ГПП проводился путем высокотемпературного пиролиза паров этанола в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа в циклическом РПД режиме. Нагрев до заданной температуры (950 ºС) осуществляли в

течение 10 минут в потоке аргона (99.999 %) со скоростью подачи 1 л/час, жидкий этанол подавали со скоростью 2 мл/час, рабочее давление составляло величину 8 мбар. По достижении температуры 950ºС поток аргона увеличивали до 2 л/час, этанола – до 4 мл/час. Далее проводили серию циклов РПД в течение различного времени. Один цикл РПД включал в себя троекратное увеличение давления в реакторе до достижения величины в 500 мбар и последующем его уменьшении до рабочего значения. Следует отметить, что при реализации различных циклов РПД в условиях эксперимента не представляется возможным обеспечить точное совпадение скорости повышения или сброса давления в рабочей зоне реактора до выбранных значений. Это объясняет различия по времени протекания отдельных циклов РПД. Глубину проникновения ГПП в пористую структуру определяли по спектрам комбинационного рассеяния [4, 5] свежеприготовленного скола образца.

Рис.1. Оптические изображения ГПК-вар структур, сформированных за 120 минут анодного травления кремниевых пластин: (а) ρ_v = 10 Ω cm, (б) ρ_v = 85 Ω cm.

В отличии от мембранных структур [3], ГПК-вар слои (или пленки) характеризуются замкнутой структурой пор на дне (рис.1). Особенностью формирования графено-подобных пленок (ГПП) в таких структурах является применение CVD процесса с резким перепадом давления (РПД) в рабочей зоне реактора в циклическом режиме [4]. Синтез ГПП проводился путем высокотемпературного пиролиза паров этанола в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа в циклическом РПД режиме. Нагрев до заданной температуры (950 ºС) осуществляли в течение 10 минут в потоке аргона (99.999 %) со скоростью подачи 1 л/час, жидкий этанол подавали со скоростью 2 мл/час, рабочее давление составляло величину 8 мбар. По достижении температуры 950ºС поток аргона увеличивали до 2 л/час, этанола – до 4 мл/час. Далее проводили серию циклов РПД в течение различного времени. Один цикл РПД включал в себя троекратное увеличение давления в реакторе до достижения величины в 500 мбар и последующем его уменьшении до рабочего значения. Следует отметить, что при реализации различных циклов РПД в условиях эксперимента не представляется возможным обеспечить точное совпадение скорости повышения или сброса давления в рабочей зоне реактора до выбранных значений. Это объясняет различия по времени протекания отдельных циклов РПД. Глубину проникновения ГПП в пористую структуру определяли по спектрам комбинационного рассеяния [4, 5] свежеприготовленного скола образца.

Использование методов газовой сорбометрии позволяет произвести не разрушаемый анализ текстуры ГПК-вар структур и измерить важные для пористых материалов характеристики, такие, как величина удельной площади поверхности (метод БЭТ [3]), а также распределение объемов пор по размерам (метод капиллярной конденсации [3]).

В работе в качестве газа адсорбата использовался азот. С помощью станции пробоподготовки Sorbi Prep перед измерениями с поверхности образцов были удалены нежелательные остатки электрохимических реакции и раствора-электролита путем выдержки измеряемых структур в среде газа носителя (гелий) при температуре 400 ˚С в течение 90 минут [3]. Измерения удельной площади поверхности и распределения пор размера проводились с помощью установки Sorbi MS. Полученные данные для серий образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеризация морфологических параметров
(распределение пор по размерам, удельная площадь поверхности) серий образцов

Диаметр пор соответствующего размера, нм	Процентное содержание пор соответствующего диаметра, %			
	Исходный	11-22	11-23	11-24
79.6±31.4	37.9	18.2	8.3	5.1
56.1±15.7	35.2	11.1	9.6	7.3
33.4±10.8	24.7	12.4	15.8	12.1
15±9.8	-	11.3	11.9	13.5
8.4±3.4	-	15.1	15.6	16.3
5.9±1.8	-	10.9	13.1	15.7
4.4±1.1	2.1	15.3	18.5	20.9
3.5±0.8	-	5.7	7.2	9.1
$S_{уд}$, $м^2/г$	247	375	690	833

В работе представлены экспериментальные результаты по изучению структуры пор, величины площади удельной поверхности, а также определению общего количества пор в ГПК-вар слое и их численном распределении в зависимости от величины диаметра. Впервые представлены экспериментальные результаты по изменению данных параметров в результате синтеза в пористую ГПК-вар струк-

туру углерода в виде графеноподобных слоев. Установлено, что в результате синтеза ГПП в ГПК-вар структуру существенно возрастает удельная площадь поверхности, возрастает число пор и их численное распределение смещается в сторону меньших диаметров. Численные характеристики исследованных параметров определяются как структурой ГПК-вар слоя, которая задается режимами электрохимического травления конкретных образцов кремния, а также глубиной и режимом синтеза ГПП в конкретную пористую ГПК-вар структуру.

Список используемых источников

1. Silicon Structures with Variable Morphology of Pores Methods of Obtaining Physical and Optical Properties / V. V. Starkov, E. A. Gosteva, D. M. Sedlovets, M. O. Kah. // J. Electrochem. Soc, 2018, Vol. 165, no. 11, pp. 534-539.

2. Multifunctional Integrated Fuel Cells Electrode on Macroporous Silicon: Design & Technology. In book: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / V. V. Starkov // SPRINGER SCIENCE + BUSINESS MEDIA, 2007, pp. 765-771.

3. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер с англ. 2-е изд, доп. / С. Грег, К. Синг // М.: Мир, 1984. 306 с.

4. Нанопоры в макропористом кремнии / И. И. Барышев, А. Д. Мокрушин, Т. П. Пуряева, Н. В. Серебрякова, В. В. Старков // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1287-1292.

5. Oxidative-gravimetric porosimetry of macroporous silicon / A. A. Nechitailov, E. V. Astrova, Ju. A. Kukushkina, S. Yu. Kameneva // Semiconductors, 2006, Vol. 40, no. 10, pp.1222-1226.

INVESTIGATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POROUS SILICON MATRIX AND GRAPHENE LAYERS BY USING METHODS OF HEAT NITROGEN ADSORPTION AND CAPILLARY CONDENSATION

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the structural parameters of gradient porous silicon films by using BET method. In this case, the morphology of the porous structure, which is characterized by the presence of a nanoporous layer not only on the outer surface of the porous layer, but also on the inner surface of the pore walls, is taken into account. We also study changes in the morphology of the structure as a result of the synthesis of graphene-like films at different depths of the gradient porous silicon layer.

Keywords: grapehene; gradient-porous silicon; CVD in vapor of alcohol, nitrogen adsorption, capillary condensation, specific surface area, pore size distribution.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Блинов Сергей Валентинович*
к.т.н., доцент кафедры «Химия и инженерная Экология», ФГБОУ ВО «Российский университет транспорта (МИИТ)», Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник): blinov-tambov@yandex.ru*

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
**Corresponding (participant) author: blinov-tambov@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы использования углеродных наноструктурных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред. Показано, что наномодифицированные адсорбенты являются перспективными поглотителями для удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из жидкостей.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; адсорбенты, ионы тяжелых металлов; радионуклиды.

Водные ресурсы являются одним из основополагающих и динамичных элементов национального богатства России, так же, как и сформировавшийся на их основе водохозяйственный комплекс. Они во многом определяют социально-экономическую устойчивость, масштабы и направления развития страны. Водохозяйственная и экологическая безопасность – важнейшая составляющая национальной безопасности государства [1].

Сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод является основной причиной возникновения чрезвычайных экологических ситуаций, вызванных периодическим накоплением в одной среде большого набора загрязняющих веществ. По сбросам загрязняющих веществ, по их количеству и компонентному составу в каждом гидрографическом районе превалируют предприятия разных видов промышленности, чаще всего металлодобывающей, металлургической, металлообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, химической, химико-биологической, фармацевтической, оборонной, предприятий энергетики, жилищно-коммунального хозяйства, стоки сельскохозяйственных предприятий и др.

Поступление в водные объекты сточных вод большинства видов промышленного и коммунального хозяйства является одной из причин их загрязнения минеральными, биогенными и органическими веществами, многие из которых токсичны, а также эвтрофирования отдельных водных объектов, в первую очередь водохранилищ. Современный уровень очистки сточных вод недостаточен.

Для очистки промышленных сточных вод разработан целый ряд методов и технологий, таких как флотация, гиперфильтрация, обратный осмос и другие, позволяющие снижать антропогенную нагрузку на водные объекты. Заключительным этапом в технологических процессах, как правило, является доочистка стоков с применением сорбционных материалов. Поэтому проблема комплексной очистки сточных вод от этих элементов и органических соединений является актуальной, и разработка новых сорбентов имеет большое научное и практическое значение. Сорбционные методы очистки воды являются наиболее перспективными и ресурсосберегающими для систем водоснабжения и водоотведения. Используемые сорбенты должны быть просты в эксплуатации и обладать высокими технологическими характеристиками.

Одними из старейших и широко используемых материалов для очистки сточных вод являются цеолиты. Удаление тяжелых металлов (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu, Mn, Fe и т.д.) цеолитами широко изучено наряду с другими технологиями. Одним из наиболее перспективных методов изменения свойств цеолитов является их модифицирование углеродными нанотрубками (УНТ) (рис. 1). УНТ имеют большой потенциал для удаления многих видов органических и неорганических загрязнителей из водных сред.

Авторами [2] были проведены исследования по синтезу наномодифицированных (NaX-H) образцов адсорбентов на основе цеолитов и изучена их адсорбционная способность по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов. Установлено, что наномодифицирование поверхности поглотителя позволяет увеличить адсорбционную емкость по ионам Co^{2+} на 20 – 40 %.

Природные и искусственные цеолиты являются не единственными представителями сорбционных материалов. Исследования, проведенные в Тамбовском государственном техническом университете [3] показали возможность использования наномодифицированных углеродными нанотрубками комплексных сорбентов на основе природных алюмосиликатов и ионообменных материалов.

Модифицированние активированных углей углеродными нанотрубками приводит к повышению качества очистки воды от тяжелых металлов [4].

В работе [5] изучена возможность использования многостенных углеродных нанотрубок для извлечения радионуклидов из растворов различного состава на примере урана. Полученные результаты показали, что адсорбенты на основе УНТ обладают достаточной устойчивостью в азотнокислых растворах, высокой сорбционной способностью в 1 – 3 М HNO_3, и могут быть использованы для сорбционного извлечения урана из азотнокислых сред.

В ходе изучения углеродных сорбентов для из-

влечения ионов свинца (II) из водных сред [6] установлено, что сорбционная емкость материала на основе малослойного графена в 80 – 120 раз превышает значения на традиционных материалах по отношению к ионам свинца (II).

Результаты проведенного анализа по направлению использования углеродных наноструктурных материалов позволяют сделать вывод о перспективности использования данных материалов в качестве сорбентов для радионуклидов и ионов тяжелых металлов как в нативном виде, так и в качестве модифицирующих компонентов.

Список используемых источников

1. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2014 году: Государственный доклад / Минприроды России. – М.: НИА-Природа, 2015. 270 с.

2. Гибридные наносорбенты на основе цеолитных материалов – новый подход для жидкофазной адсорбции ионов тяжелых металлов / А. Е. Кучерова, А. Е. Бураков, И. В. Романцова, З. К. Кашевич, А. В. Бабкин, Е. А. Нескоромная // сб. трудов международной научной школы «Парадигма», Варна: ЦНИИ «Парадигма». – 2015. – Т. 8. С. 91-97.

3. Природные сорбционные материалы для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е. В. Парамонова, А. П. Суздальцев, О. Ю. Шишкина, Ю. В. Чернопятова // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития: сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов ФГБОУ ВПО «ТГТУ». Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2014. – № 5. – С. 65-69.

4. Наномодифицированные сорбенты для технической водоподготовки очистки сточных вод / А. Е. Кучерова, А. Е. Бураков, И. В. Романцова // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития: сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов ФГБОУ ВПО «ТГТУ». Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2014. – № 5. – С. 78-82.

5. Концентрирование урана новыми сорбционными материалами на основе углеродных нанотрубок «Таунит» Новичкова / А. А. Захарченко, Е. А. Тюпина // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. XXVI. – № 6 (135). – С.88-91.

6. Наноструктурные углеродные сорбенты для извлечения ионов свинца (II) из водных сред: дисс. …канд. техн. наук: 05.16.08. / Кучерова А. Е. // ФГБОУ ВО ТГТУ. Тамбов, 2016. 132 с.

PROSPECTS FOR THE USE OF CARBON NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR SEWAGE TREATMENT

ABSTRACT

Considered questions about their findings using carbon nanostructured materials for the extraction of heavy metals and radionuclides from aqueous media. It is show that the adsorbents are perspective nanomodified sinks for removal of heavy metals and radionuclides from liquids.

Keywords: carbon nanomaterials, adsorbents, ions of heavy metals, radionuclides.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Блохин Александр Николаевич*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов
Зайцев Игорь Анатольевич
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов
Сухоруков Артем Константинович
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов
Попов Андрей Иванович
к.п.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов
Бурмистров Игорь Николаевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО "СГТУ", Россия, г. Саратов
Кобзев Дмитрий Евгеньевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
cha-cha@rambler.ru

Alexander Blokhin*
PhD in engineering, Associate Professor,
TSTU, Tambov, Russia
Igor Zaytsev
Graduate student,
TSTU, Tambov, Russia
Artem Sukhorukov
Graduate student,
TSTU, Tambov, Russia
Andrei Popov
PhD in pedagogy, Associate Professor,
TSTU, Tambov, Russia
Igor Burmistrov
DScEngin, Professor,
Yuri Gagarin SSTU, Saratov, Russia
Dmitry Kobzev
PhD in engineering, Associate Professor,
TSTU, Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
cha-cha@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена проблема увеличения электропроводности полимерных композиционных материалов путем введения в их структуру углеродных нанотрубок. Показано, что объёмное внесение нанодисперсных частиц в структуру полимерной матрицы способно существенно увеличить её электропроводность.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; эпоксидная смола; композит; электропроводность.

Целью работы является исследование электропроводности полученных нанокомпозиционных полимерных материалов с различным соотношением и типом углеродных нантрубок и эпоксидной смолы.

В качестве электропроводящей добавки использованы многостенные углеродные нанотрубки марки «Таунит» (УНТт) и «Таунит-М» (УНТм), полученные промышленным методом на ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов [1]. УНТт и УНТм имеют разные диаметры, и, как следствие, разное количество слоёв. Большее количество УНТм, содержащихся в одном грамме вещества, окажет большее влияние на электропроводящие свойства полимерных материалов при внесении одинаковых массовых процентов.

Процент внесения в эпоксидную матрицу составил от 0.5 % до 6 масс. %. Т.к. УНТ представляют собой агломераты, то их внесение совмещалось с диспергированием в вязком эпоксидном мономере в зазоре 5 мкм со сдвиговым течением и с последующей обработкой ультразвуком. УНТт и УНТм в структуре заполимеризованной эпоксидной матрицы представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

Исходная дисперсность УНТт и УНТм лежала в области 5 – 35 мкм, а после внесения предложенным способом – 500 нм.

Исследования показали, что УНТм обладают лучшей электропроводностью, по сравнению с УНТт (рис. 3), предположительно они имеют различную хиральность. Предполагается, что углеродные нанотрубки, являющиеся проводником электричества, образуют перколяционный контур, который выстраивается на границе макромолекул в процессе их полимеризации, что и придаёт электропроводящие свойства материалу. В области 2 масс. % наполнения УНТм предположительно образуется устойчивый перколяционный контур. По данным расчёта в 2 % нанокомпозите на одну углеродную нанотрубку «Таунит-М» приходится объём эпоксидного полимера равного $0.5\cdot10^{-20}$ м^3. Так же был исследован температурный коэффициент электрического сопротивления образцов содержащий 0.5 и 2 масс %. Для первого образца $\alpha_{0.5\%}=8.8\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$, для второго $\alpha_{2\%}= -11.5\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$. Отрицательный коэффициент температурного электрического сопротивления свойственен полупроводникам и гибридным материалам. В полученном нанокомпозите углеродные нанотрубки разделены контактными барьерами, и повышение температуры вызывает падение электрического сопротивления, что согласуется с моделью флуктуационно-индуцированного туннелирования [2]. Увеличение сопротивления с ростом температуры на образце с 0.5 масс. % УНТм можно объяснить негативным влиянием достаточно большого коэффициента объёмного термического расширения эпоксидной матрицы на неустойчивый перколяционный контур.

Исследования показали, что УНТм обладают лучшей электропроводностью, по сравнению с УНТт (рис. 3), предположительно они имеют различную хиральность. Предполагается, что углеродные нанотрубки, являющиеся проводником электричества, образуют перколяционный контур, который выстраивается на границе макромолекул в процессе их полимеризации, что и придаёт электропроводящие свойства материалу. В области 2 масс. % наполнения УНТм предположительно образуется устойчивый перколяционный контур. По данным расчёта в 2 %

нанокомпозите на одну углеродную нанотрубку «Таунит-М» приходится объём эпоксидного полимера равного $0.5 \cdot 10^{-20}$ м^3. Так же был исследован температурный коэффициент электрического сопротивления образцов содержащий 0.5 и 2 масс %. Для первого образца $\alpha_{0.5\%}=8.8 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$, для второго $\alpha_{2\%}= -11.5 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$. Отрицательный коэффициент температурного электрического сопротивления свойственен полупроводникам и гибридным материалам. В полученном нанокомпозите углеродные нанотрубки разделены контактными барьерами, и повышение температуры вызывает падение электрического сопротивления, что согласуется с моделью флуктуационно-индуцированного туннелирования [2]. Увеличение сопротивления с ростом температуры на образце с 0.5 масс. % УНТм можно объяснить негативным влиянием достаточно большого коэффициента объёмного термического расширения эпоксидной матрицы на неустойчивый перколяционный контур.

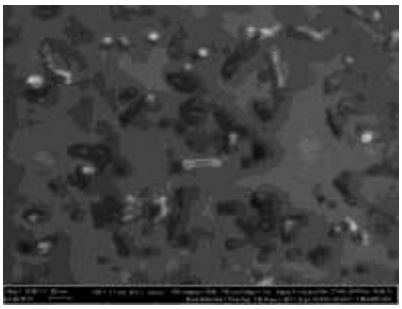


Рис.1. Изображение микроструктуры 5 % масс. УНТт в эпоксидной смоле. Шкала: 200 нм.

Для придания электропроводности рекомендуется использовать УНТм, максимальный процент добавки лимитируется падением вязкости мономера и составляет для эпоксиднодиановой смолы 6 масс. %. В исследованных диапазонах влияния концентраций на электросопротивление зависимость носит прогнозируемый характер, что может служить правилом для определения процента добавки под требования электропроводности к создаваемому материалу.

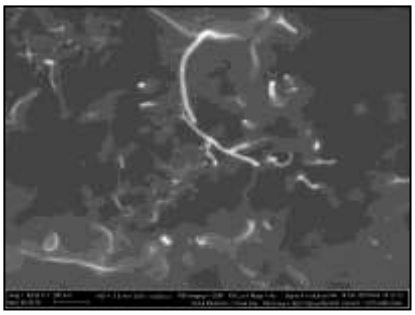


Рис.2. Изображение микроструктуры 5 % масс. УНТм в эпоксидной смоле. Шкала: 200 нм.

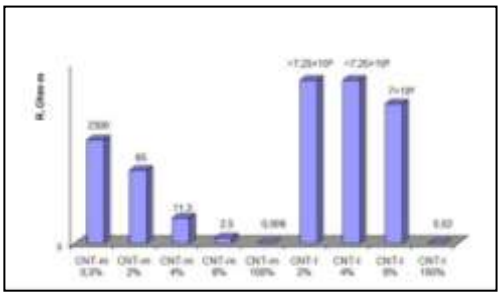


Рис.3. Изменение удельного сопротивления в зависимости от добавки и её процентного содержания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19121\18.

Список используемых источников

1. http://nanotc.ru
2. Non-linear electrical conductivity of carbon nanotubes/WS2 nanotubes (nanoparticles) hybrid films. / V. K Ksenevich, N. I. Gorbachuk, H. Viet, M. V. Shuba, A. G. Paddubskaya, A. D. Wieck // Nonlinear Phenomena in Complex Systems 2017, Vol. 20 (4), pp. 360-367.

CONDUCTIVITY OF A NANOCOMPOSITE FROM CARBON NANOTUBES AND EPOXY RESIN

ABSTRACT

The problem of increase in conductivity of polymeric composite materials by introduction to their structure of carbon nanotubes is considered. It is shown that volume entering of nanodisperse particles into structure of a polymeric matrix is capable to increase its conductivity significantly.

Keywords: carbon nanotubes, epoxy resin, composite, electrical conductivity.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ПОЛИАНИЛИНОМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Гутник Ирина Владимировна*
к.т.н., старший преподаватель,
Тамбовский государственный
технический университет,
г. Тамбов, Россия,
Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., профессор
Тамбовский государственный
технический университет,
г. Тамбов, Россия
**Автор-корреспондент (участник):*
anosowa_i_w@mail.ru

Irina Gutnik*
Ph.D. in Technology, Senior Lecturer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Tatyana Dyachkova
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant)author:*
anosowa_i_w@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Модифицирование поверхности мезопористого углерода (МПУ) полианилином (ПАНИ) осуществляли методом окислительной полимеризации анилина. Было установлено, что начальные условия проведения синтеза и процентное содержание углеродного темплата в реакционной смеси оказывают влияние на электропроводящие характеристики получаемых материалов. Исследованы электрохимические свойства композитов. Показано, что электрическая емкость образцов в водном электролите составляет 299.6 Ф/г.

Ключевые слова: полианилин; мезопористый углерод; композиты; модифицирование.

Важную роль в работе устройств, служащих для накопления и преобразования энергии (химические источники тока, суперконденсаторы), играют электродные материалы, в качестве которых могут быть использованы гибридные композиты «полианилин (ПАНИ)/углеродные наноструктуры» [1 – 2]. Сочетание в композитах полимера с углеродными наноматериалами (УНМ), с одной стороны, позволяет повысить стабильности ПАНИ, а с другой – способствует увеличению электроемкости исходных компонентов.

Ряд исследователей полагает, что для получения материалов с наилучшими эксплуатационными характеристиками целесообразно модифицировать полианилином УНМ, обладающие более развитой поверхностью. К примеру, в [3] сообщается об увеличении электрической емкости индивидуального полианилина в 2.5 раза путем создания композита ПАНИ/мезопористые УНМ (удельная поверхность УНМ – 422 $м^2$/г). Такие композиты характеризуются не только высокой электрической емкостью (до 715 Ф/г), но и стабильностью в процессе заряда/разряда, так как сохраняют до 93.6 % первоначальной емкости после 10000 циклов [4]. Следовательно, суперконденсаторы с электродными материалами такого типа будут иметь более длительный срок службы.

В данном исследовании были поставлены задачи опробирования способа модифицирования мезопористого углерода ПАНИ посредством окислительной полимеризации анилина и изучения важнейших электрохимических свойств синтезированных композитов.

В качестве углеродного материала для осаждения полианилинового покрытия в работе был использован мезопористый углерод (производства ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов, Россия), обладающий следующими характеристиками: удельная поверхность – 2644.6 $м^2$/г (по БЭТ); объем пор – 1.825 $см^3$/г; диаметр пор – 3.627 нм. Композиты ПАНИ/МПУ получали методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде при начальных pH, равных 1 и 3. В экспериментах варьировалось содержание МПУ в реакционной смеси.

По полученным экспериментальным данным было установлено, что кислотность реакционной смеси практически не влияет на значение максимальной температуры (t_{max}), достигаемой при синтезе индивидуального полианилина. Введение углеродного материала в реакционный объем понижает величину t_{max}. При этом в более кислой среде (pH = 1) максимальная температура выше, чем при начальном pH = 3. Согласно [5], максимальный температурный скачок сопровождает рост наиболее длинных макромолекул полианилина. В соответствии с этим утверждением, можно сделать вывод, что при начальном pH = 1 формируются более длинные макромолекулы ПАНИ, а также сокращается доля олигомерных продуктов.

Рис.1. Спектры КР ПАНИ (1, 2) и его композитов, содержащих 75 мас.% (3, 4) и 50 мас.% (5, 6) полианилина. Начальное pH = 1 (1, 3, 5) и pH = 3 (2, 4, 6).

Полученные образцы были изучены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. На спектрах КР для ПАНИ и его композитов с МПУ присутствуют пики (1490, 1389, 1161 $см^{-1}$), характерные для эмеральдиновой соли ПАНИ (рис. 1). Наибо-

лее выражены пики на спектрах полианилина и композитов ПАНИ (75 мас.%) / МПУ (25 мас.%) (спектры 1 – 4, рис. 1).

Величина удельного электрического сопротивления (ρ) зависит как от массового содержания ПАНИ в композите, так и от начального значения pH. Так, наибольшим удельным электрическим сопротивлением обладает индивидуальный полианилин (29.7 Ом·см и 50.2 Ом·см при pH = 1 и pH = 3 соответственно). Существенно понизить удельное электросопротивление ПАНИ позволяет его сочетание с мезопористым углеродом. С увеличением содержания МПУ в композите наблюдается снижение ρ, так удельное электрическое сопротивление композитов ПАНИ (50 мас.%) /МПУ (50 мас.%) составляет 1 Ом·см.

Были проведены сравнительные электрохимические исследования свойства композитов ПАНИ (50 масс. %) /МПУ (50 масс. %) в водном (3М H_2SO_4) и органическом (1М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле) растворах электролитов. Полученные данные представлены в табл. 1. Наблюдается снижение емкости исследуемых образцов на 79.7 % (в водном электролите) и на 86.6 % (в органическом электролите) при увеличении скорости развертки до 100 мВ/с. Емкость снижается вследствие возросших кинетических затруднений при протекании электрохимической реакции.

Таблица 1.

Удельные емкости исследуемого электрода в водном и органическом электролитах при разной скорости развертки потенциала.

Наименование образца	Удельная емкость *C*, Ф/г при скорости развертки потенциала *v*, мВ/с				
	5	10	20	50	100
3М водный раствор серной кислоты H_2SO_4					
ПАНИ (50 масс. %) / МПУ (50 масс. %)	299.6±4.8	281.6±7.9	256.6±16.7	146.8±32.3	60.9±16.9
1М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората $TEABF_4$ в ацетонитриле					
ПАНИ (50 масс. %) / МПУ (50 масс. %)	80.8±5.8	68.7±8.7	51.1±10.8	22.3±11.4	10.8±5.0

Таким образом, на закономерности окислительной полимеризации анилина в присутствии мезопористого углерода в незначительной степени влияют условия проведения реакции и массовое соотношение полимера и МПУ в композите. Наилучшими электропроводящими свойствами обладают материалы ПАНИ (50 масс. %) / МПУ (50 масс. %), полученные при начальном pH = 1.

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что композиты на основе полианилина и мезопористого углерода могут быть успешно использованы при производстве суперконденсаторов с водным электролитом.

Список используемых источников

1. Phytic acid assisted fabrication of graphene/polyaniline composite hydrogels for high-capacitance supercapacitors / J. Ji, R. Li, H. Li, Y. Shua, Y. Lia, Sh. Qiub, Ch. He, Y. Yang // Composites Part B: Engineering, 2018, Vol. 155, pp. 132-137.

2. Preparation of 3D reduced graphene oxide/carbon nanospheres/polyaniline ternary nanocomposites as supercapacitor electrode / R. Li, H. Xu, R. Fu, W. Tan, Y. Qin, Y. Tao, Y. Kong // Reactive and Functional Polymers, 2018, Vol. 125, pp. 101-107.

3. Design and fabrication of flexible supercapacitor devices by using mesoporous carbon/polyaniline // W. Zhao, M. Zhang, P. Pan, Dianyou Song, Shengming Huang, Jun Wei, Xuan Li, Wen Qi, Kailiang Zhang, Jinshi Zhao, Zhengchun Yang // Surface and Coatings Technology, 2017, Vol. 320, pp. 595-600.

4. A novel 3D conductive network-based polyaniline/graphitic mesoporous carbon composite electrode with excellent electrochemical performance / X. Zhang, Q. Lin, X. Zhang, K. Peng // Journal of Power Sources, 2018, Vol. 401, pp. 278-286.

5. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová // Progress in Polymer Science, 2010, Vol. 35, no. 12, p. 1420-1481.

MODIFICATION OF MESOPOROUS CARBON BY POLYANILINE AND PROPERTIES OF THE RECEIVED COMPOSITES

ABSTRACT

The surface modification of mesoporous carbon (MPC) with polyaniline (PANI) was carried out by aniline oxidative polymerization. It was found that the initial conditions for the synthesis and the percentage of the carbon template in the reaction mixture affect the conductive characteristics of the materials obtained. The electrochemical properties of composites are investigated. It was shown that the electric capacitance of the samples in an aqueous electrolyte is 299.6 F/g.

Keywords: polyaniline; mesoporous carbon; composites; modification.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕПОЛЯРНЫХ МАТРИЦ

Дьячкова Татьяна Петровна*
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Россия, г. Тамбов,
Таров Дмитрий Владимирович
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Россия, г. Тамбов,
Блохин Александр Николаевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Россия, г. Тамбов,
Галунин Евгений Валерьевич
PhD, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Россия, г. Тамбов,
Розенблюм Людмила Васильевна
ассистент, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им.Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов,
Кобзев Дмитрий Евгеньевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов,
**Автор-корреспондент (участник):*
dyachkova_tp@mail.ru

Tatyana Dyachkova*
DScChem, Full Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Dmitry Tarov
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alexandr Blokhin
PhD, Docent,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Evgeny Galunin
PhD,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Lyudmila Rosenblum
assistant,
Tambov State Derzhavin University,
Tambov, Russia
Dmitry Kobzev
PhD, Docent,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
dyachkova_tp@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы закономерности функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) стеарат-титанатными группами. Определены мольные соотношения реагентов (стеаратата триэтаноламина и триэтаноламинтитаната), их расход на единицу массы УНТ и степень функционализации исходных нанотрубок карбоксильными группами, обеспечивающие получение наиболее качественного продукта. На основании экспериментальных данных установлено, что каждый атом титана связан с двумя остатками стеариновой кислоты и двумя карбоксильными группами на поверхности УНТ. Функционализация стеарат-титанатными группами обеспечивает совместимость УНТ с неполярными матрицами, что показано на примере свойств толуольных дисперсий и композитов на основе индустриального масла И-20А, полиэтиленовых и полипропиленовых композитов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; функционализация; стеарат-титанатные группы; полимерные композиты.

Функционализация поверхности углеродных наноструктур является одним из наиболее эффективных инструментов обеспечения их совместимости с различными типами матриц. В частности, для модифицирования эпоксидных связующих успешно используются окисленные и амидированные углеродные нанотрубки. Для применения в составе композитов на основе масел, полиэтилена, полипропилена, фторопласта требуются формы функционализированных УНТ, обладающих сродством к неполярным матрицам. При этом для практического применения важно, чтобы метод функционализации был пригоден для масштабирования и отвечал требованиям экологической безопасности.

В рамках настоящего исследования был разработан и оптимизирован способ формирования на поверхности нанотрубок стеарат-титанатных групп. В качестве исходных материалов были использованы углеродные нанотрубки «Таунит» (с конической формой графеновых слоев) и «Таунит-М» (с цилиндрической формой графеновых слоев). Их подвергали окислению для формирования COOH-групп. Карбоксилированные нанотрубки в виде водной пасты суспендировали в водном растворе триэтаноламина (ТЭА), куда затем вводили последовательно растворы триэтаноламинтитананта (ТЭА-Т) и стеарата триэтаноламина (СТЭА). Полученную реакционную массу перемешивали в течение 2 часов, после чего начинали подачу углекислого газа. При этом наблюдается снижение pH, его стабилизация на уровне 6.9 – 7.0 в течение некоторого времени и дальнейшее снижение до 5.8 – 6.0. Осажденный продукт реакции отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали при 80 ^{0}C до прекращения потерь массы. Варьируемыми параметрами являлись: 1) степень функционализации УНТ COOH-группами; 2) мольное соотношение ТЭА-Т:СТЭА; 3) суммарный расход реагентов на единицу массы УНТ.

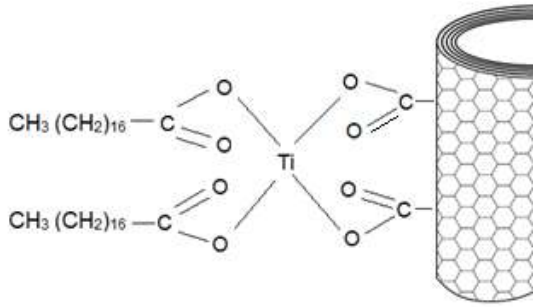


Рис. 1. Схематическое изображение стеарат-титанатных групп, формирующихся на поверхности УНТ.

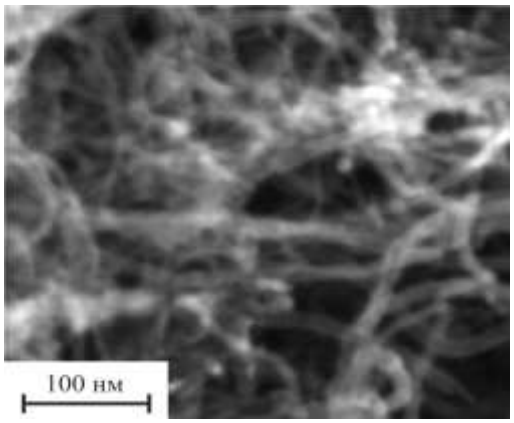


Рис. 2. СЭМ-изображение функционализированных стеарат-титанатными группами УНТ «Таунит».

На основе результатов анализа полученных при различных условиях образцов функционализированных УНТ методами электронной микроскопии, термогравиметрии, рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной, рамановской и ИК-спектроскопии установлено, что формирование стеарат-титанатных групп возможно при соотношении масс ($C_{17}H_{35}COOH$ + TiO_2):УНТ более 0.4:1 и степени функционализации УНТ карбоксильными группами ≥ 0.6 ммоль/г. Каждый атом титана в составе функциональных групп связан с двумя остатками стеариновой кислоты и с двумя карбоксильными группами на поверхности УНТ (рис. 1). На электронных изображениях контуры функционализированных стеарат-титанатными группами УНТ просматриваются нечетко из-за наличия на поверхности непроводящего модифицирующего слоя (рис. 2).

Усиление сродства к неполярным матрицам за счет функционализации стеарат-титанатными группами можно проследить на основе анализа оптической плотности толуольных дисперсий с разной концентрацией УНТ. При этом максимальную совместимость с $C_6H_5CH_3$ демонстрируют конические УНТ, полученные при мольном соотношении ТЭАТ:СТЭА, равном 1:2.

Улучшение диспергируемости УНТ со стеарат-титанатными группами в индустриальном масле И-20А выражается в снижении размеров агломератов по сравнению с суспензиями, содержащими исходные и окисленные УНТ. Показано заметное увеличение противоизносных свойств масляных композиций за счет добавок 0.1 масс. % функционализированных УНТ.

Кроме того, УНТ данного типа можно успешно применять в составе полиэтиленовых и полипропиленовых композитов для улучшения эксплуатационных характеристик. Нанокомпозиты, содержащие 0.01 – 0.10 масс. % функционализированных стеарат-титанатными группами УНТ, демонстрируют по сравнению с немодифицированной матрицей увеличение твердости по Шору на 12.5 – 14.5 %, снижение весового износа – более, чем на 50 %, суточного водопоглощения – практически до нуля. Для достижения аналогичных эффектов концентрация исходных УНТ в полиэтилене и полипропилене должна быть, по меньшей мере, на порядок выше.

Таким образом, предлагаемый способ функционализации способствует повышению сродства УНТ к неполярным матрицам. Для его реализации не требуется дорогостоящего сырья, а условия процессов не вызывают технологических затруднений при реализации опытно-промышленного производства. Полученные при этом функционализированные формы УНТ могут успешно применяться в составе смазочных материалов, полиэтиленовых и полипропиленовых композитов. Экономическая целесообразность обусловлена довольно низким расходом модифицирующей добавки для достижения значительных эффектов.

Исследование поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект 18-29-19150 мк).

FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES FOR USE IN THE COMPOSITION OF COMPOSITES BASED ON NON-POLAR MATRICES

ABSTRACT

The regularities of the functionalization of carbon nanotubes (CNTs) by stearate-titanate groups are investigated. The molar ratios of the reagents (triethanolamine stearate and triethanolamine titanate), their consumption per unit mass of CNTs, and the degree of functionalization of the initial nanotubes with carboxyl groups, which provide the highest quality product, were determined. Based on experimental data, it was found that each titanium atom is associated with two stearic acid residues and two carboxyl groups on the surface of CNTs. The functionalization of stearate-titanate groups ensures the compatibility of CNTs with nonpolar matrices, as shown by the example of the properties of toluene dispersions and composites based on industrial oil I-20A, polyethylene and polypropylene composites.

Keywords: carbon nanotubes; functionalization; stearate titanate groups; polymer composites.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Ермакова Александра Сергеевна*
аспирант,
ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Россия, г. Воронеж
Чайка Михаил Юрьевич
к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ООО «ГЛОБАЛ СО»,
Россия, г. Химки
Кравченко Тамара Александровна
д.х.н., профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Россия, г. Воронеж
**Автор-корреспондент (участник):*
ermakova1408@yandex.ru

Alexandra Ermakova*
postgraduate student,
Voronezh State University,
Voronezh, Russia
Mikhail Chayka
Ph.D., Leading Researcher,
"GLOBAL SO" Ltd.,
Khimki, Russia
Tamara Kravchenko
DScChem, Professor of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University
Voronezh, Russia
**Corresponding (participant) author:*
ermakova1408@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В качестве перспективного метода улучшения характеристик электрохимических конденсаторов исследован метод допирования углеродных электродов оксидом марганца. Определено влияние углеродного состава электрода и времени осаждения MnO_2 на удельную емкость электродов в 1 М растворе Na_2SO_4.

Ключевые слова: высокопористый углеродный материал; технический углерод; оксид марганца; псевдоемкость.

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, 2]. Однако известные способы модификации имеют сложное техническое оформление: процессы протекают при повышенных давлении и температуре [3], вследствие чего необходим поиск более простого метода допирования оксида марганца в углеродную структуру.

Для формирования нанокомпозитных электродов оксид марганца осаждали на смеси высокопористого углеродного материала 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 марганца выполняли из перманганата калия в условиях мягкого вакуума. Процесс описывается уравнением

$$4MnO_4^- + 3C + H_2O \rightarrow 4MnO_2 + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- . \quad (1)$$

Для удобства нами введены обозначения: высокопористый углеродный материал 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 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. 1,а).

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. 1,б).

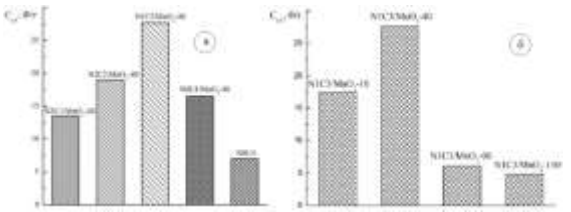


Рис. 1. Удельная емкость электродов в 1 М растворе Na_2SO_4 при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с: а – зависимость емкости от состава электрода; б – зависимость емкости электрода от количества оксида марганца.

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.

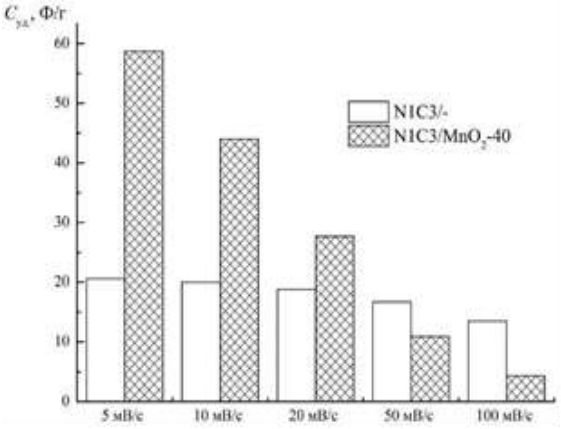


Рис. 2. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования потенциала для немодифицированного и модифицированного электродов.

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 углеродный состав электрода – N1C3 (одна часть высокопористого углеродного материала и 3 части электропроводного технического углерода) и время осаждения оксида марганца – 40 минут. За это время осаждается достаточно много электроактивного компонента (MnO_2), при этом поверхность пор углеродного материала остается доступной для электролита.

Список используемых источников

1. Carbon black/manganese dioxide composites synthesized by sonochemistry method for electrochemical supercapacitors / A. Zolfaghari, H. R. Naderi, H. R. Mortaheb // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, Vol. 697, pp. 60-67.

2. Effect of electrolyte cation on the charge storage mechanism of manganese dioxide for electrochemical capacitors / M. F. Dupont, M. Forghani, A. P. Cameron, S. W. Donne // Electrochimica Acta, 2018, Vol. 271, pp. 337 – 350.

3. Electrochemical behavior of high performance on-chip porous carbon films for micro-supercapacitors applications in organic electrolytes / K. Brousse, P. Huang , M. Respaud // Journal of Power sources, 2016, Vol. 328, pp. 520 – 526.

REDOX MODIFICATION OF CARBON ELECTRODES OF ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

ABSTRACT

As a promising method for improving the characteristics of electrochemical capacitors, the method of doping carbon electrodes with manganese oxide is studied. The influence of the carbon composition of the electrode and the deposition time of MnO2 on the specific capacitance of the electrodes in a 1 M Na2SO4 solution was determined.

Keywords: high porous carbon material, carbon black, manganese oxide, pseudocapacity.

МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПРИМЕСЯМИ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Какорина Олеся Александровна*
к.ф.-м.н., доцент,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград
Запороцкова Ирина Владимировна
д.ф.-м.н., профессор, директор,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград
Какорин Игорь Александрович
студент,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград
Радченко Даниил Павлович
аспирант,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград
**Автор-корреспондент (участник):*
olessya.08@mail.ru

Olesya Kakorina*
PhD in Physico-mathematical sciences,
Associate professor,
Volgograd State University, Volgograd, Russia
Irina Zaporozkova
DSc in Physico-mathematical sciences, Full Professor,
Director, Volgograd State University,
Volgograd, Russia
Igor Kakorin
student,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia
Daniil Radchenko
PhD student,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia
**Corresponding (participant) author:*
olessya.08@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе изучены особенности структуры и электронно–энергетическое строение металлоуглеродного нанокомпозита на основе однослойного пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного атомами переходных металлов: железа, никеля, кобальта (Fe, Ni, Co). Теоретические расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера методом STO.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил; металлоуглеродный нанокомпозит; атомы металла; молекулярный кластер.

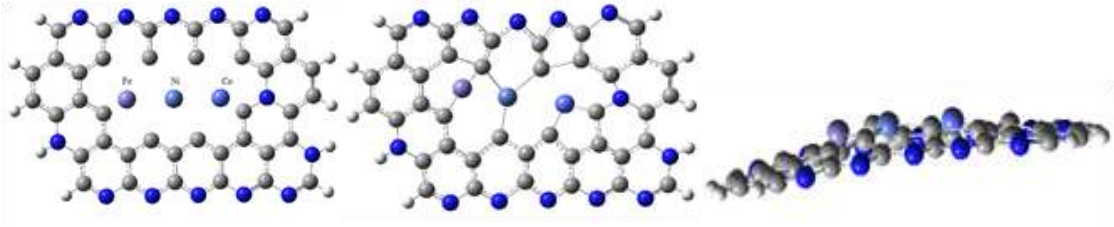
В современной электронике нередко необходимо использовать легкие токопроводящие композиционные материалы. Они могут применяться, например, для экранирования или создания сложных многослойных плат. Токопроводящие свойства композитов можно регулировать добавлением проводящих электричество материалов. Увеличение доли таких добавок в конечном итоге может приводить к увеличению массы композита или даже существенному ухудшению его прочностных характеристик. Поэтому вместо традиционных основ для данных композитов используют графен. Эффективной заменой графену может выступить уникальный полимерный материал – полиакрилонитрил [1, 2]. В результате воздействии ИК-излучения на полимер был получен так называемый пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН), обладающий графитоподобной слоевой структурой [3 – 5]. Преимуществами данной системы по сравнению с графеном является его относительная дешевизна и несложное получение. Поэтому целью представленного исследования явилось изучение возможности создания металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила с металлическими включениями Fe, Ni, Co.

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН была рассмотрена модель монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, в котором присутствовали атомы металлов. Для выполнения расчетов нанокомпозита использован молекулярный кластер ППАН, содержащий, помимо атомов углерода, 6.7 % водорода и 8.71 % азота. Атомы металлов встраивались в плоскость монослоя ППАН, замещая при этом восемь атомов полимера. Металлические атомы располагались в середине образовавшейся вакансии на расстоянии 2.4 Å друг от друга. Положение внедренных атомов выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренный вариант показан на рис. 1,а.

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, получена пространственная конфигурация кластера нанокомпозита. Наличие атомов металлов в полимерной матрице приводит к искривлению монослоя ППАН (рис. 1). Расстояние между атомами железа и кобальта оказывается равным 5.21 Å, никеля и железа – 2.54 Å, никеля и кобальта – 2.8 Å. Внедрение новых элементов в структуру ППАН привело к образованию новых связей между атомами металлов и прилежащих к ним атомов углерода.

Выполненные теоретические расчеты позволили определить ширину запрещенной зоны ΔE_g и рассчитать энергию связи полученного нанокомпозита. Оказалось, что значение энергии связи металлополимера сравнимо со значениями энергии связи чистого ППАН, что позволяет сделать вывод о стабильности полученной системы «ППАН+Me». Установлено, что введение атомов металлов в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (в связи с появлением дополнительных примесных уровней) по сравнению с шириной ΔE_g чистого ППАН. Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны (рис. 2). Для ППАН с внедренными атомами металлов

наряду с вкладами атомов C и N обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s и 2p-АО атомов железа, никеля и кобальта, причем уровни железа располагаются на границе зоны проводимости (дают вклад в дно зоны проводимости), уровни никеля и кобальта располагаются в валентной зоне, что приводит к поднятию потолка валентной зоны и понижению дна зоны проводимости по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны.



а) б) в)

Рис.1 Нанокомпозит на основе ППАН: а) положение внедренных атомов Fe, Ni и Co в монослое полимера; б) структура нанокомпозита после оптимизации параметров – вид сверху; в) структура нанокомпозита после оптимизации параметров – вид сбоку.

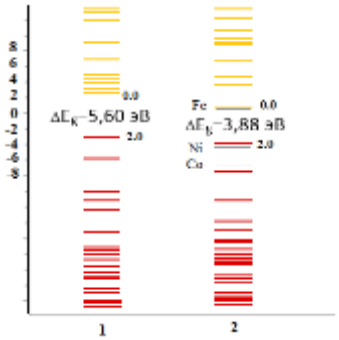


Рис. 2 Одноэлектронные энергетические спектры металлокомпозита, 1 – для чистого ППАН, 2 – для системы «ППАН+Fe-Ni-Co».

Анализ зарядового распределения показал, что на атомах металлов сфокусирован главный электрический заряд системы. Fe и Co являются положительно заряженными, а Ni отрицательно заряженным. Атомы ближнего окружения металлов оказываются заряженными отрицательно.

Итак, в результате выполненных расчетов было обнаружено, что внедрение атомов переходных металлов в матрицу ППАН приводит к искривлению плоскости монослоя нанокомпозита, при этом образуются новые связи «металл-атом углерода». Изучение электронно-энергетического состояние монослоя показало, что внедрение атомов металлов приводит к появлению примесных уровней, которые, в свою очередь, влияют на проводящие свойства композита по сравнению с чистым ППАН. Полученные металлоуглеродные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве материалов, поглощающих электромагнитное излучение, и имеют широкие перспективы для внедрения. Предложенная модель нанокомпозита является первым приближением для дальнейшего изучения особенностей формирования металлических кластеров на основе ППАН.

Список используемых источников

1. Графен и родственные наноформы углерода: монография / С. П. Губин, С. В. Ткачев // М.: Либроком, 2012. 104 с.

2. Пиролизованный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств: монография / И. В. Запороцкова // Волгоград: Изд-во Волгоградского гос. ун-та, 2016. 220 с.

3. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова, Е. В. Якушко // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2014. - Т. 17.- № 2.- С. 134-142.

4. Исследование процессов окисления полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева / Х. В. Нгуен, С. М. Зорин, В. В. Козлов, К. Т. Нгуен // Электромагнитные волны и электронные системы. - 2014. - Т. 19. - № 2. - С. 57-61.

5. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2006. - Т. 48. - № 6. - С. 977-982.

METALCOMPOSITES BASED ON PYROLYZED POLYACRYLONITRILE WITH IMPURITIES OF TRANSITION METALS TRIPLE COMPOUND

ABSTRACT

The paper studies the structure and electron–energy structure of a metal-carbon nanocomposite based on a single-layer pyrolyzed polyacrylonitrile modified by atoms of transition metals: iron, nickel, cobalt (Fe, Ni, Co). Theoretical calculations were performed in the framework of the molecular cluster model by the STO method.

Keywords: pyrolyzed polyacrylonitrile; metal-carbon nanocomposite; metal atoms; molecular cluster.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, КАК ВАЖНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ

Каманина Наталия Владимировна*
д.ф.-м.н., начальник отдела,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Лихоманова Светлана Владимировна
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Зубцова Юлия Александровна
научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Кухарчик Александр Александрович
к.т.н., научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Кужаков Павел Викторович,
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Студенов Владислав Игоревич,
к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Васильев Пётр Яковлевич,
Ст. научный сотрудник,
АО «ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
nvkamanina@mail.ru

Natalia Kamanina*
Prof., Dr.Sci., PhD, Professor,
Vavilov State Optical Institute,
Electrotechnical University ("LETI"),
Russia, St.- Petersburg
Svetlana Likhomanova
PhD, researcher,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
Yulia Zubtsova
Researcher,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
Alexander Kukharchik
PhD, researcher,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
Pavel Kuzhakov
PhD, researcher,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
Vladislav Studeonov
PhD, senior,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
Petr Vasilyev
Senior researcher,
Vavilov State Optical Institute,
Russia, St.- Petersburg
**Corresponding (participant) author:*
nvkamanina@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Известно, что различные технические методы и физико-химические подходы применяются для того, чтобы улучшить базовые свойства оптических материалов, функционирующих в широкой спектральной области: УФ – видимый диапазон – ИК. В настоящей работе предложено использовать лазерный инструментарий и нанотехнологический подход с высоким преимуществом. Предлагается применить метод лазерного ориентированного осаждения углеродных нанотрубок на поверхность неорганических кристаллов и керамики с целью изучения изменения их механических, спектральных свойств и смачиваемости.
Установлено улучшение оптических характеристик материалов на основе KCl, KBr, MgF_2 и других при ковалентной пришивке УНТ к приповерхностным атомам матричной структуры. Квантово-химическое моделирование подтверждает полученные экспериментальные данные. Дополнительно, изучены полимерные композиции с модифицированной поверхностью.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид графена; неорганические кристаллы; полимеры; технология лазерного ориентированного осаждения.

Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ), открытые в 1991 г., ныне широко используются в научных исследованиях и для практического применения. Необыкновенно высокий модуль Юнга УНТ [1, 2], на уровне нескольких террапаскалей, а также крайне малый показатель преломления $n \sim 1.05 - 1.1$ [3, 4], позволяют совершенствовать базовые параметры оптических материалов, повышая прозрачность, снижая шероховатость поверхности, увеличивая механические характеристики.

В данной работе показаны результаты применения разработанного уникального метода лазерного ориентированного осаждения углеродных наноструктур на поверхность оптических кристаллов и оптической керамики. Метод основан на сочетании лазерной схемы с вакуумным постом и электрической схемой ориентирования УНТ в поле с варьируемой напряженностью от 100 до 600 В/см. Частично часть результатов опубликована ранее [5 – 7]. Ниже, на рис. 1, представлена краткая схема обработки поверхности оптических материалов указанным выше методом.

Рис.1. Блок-схема установки с CO_2-лазером для осаждения УНТ.

Основными результатами проведенной работы стала разработка методики совершенствования спектральных, рефрактивных, механических характеристик и смачиваемости оптических материалов при формировании ковалентной связи между атомами углерода и поверхностными атомами матричной структуры. Обнаружена тенденция перехода гидрофильных свойств в гидрофобные, существенное повышение пропускания и снижение потерь Френеля, а также ряд других особенностей. Предложены механизмы воздействия лазерной обработки поверхности материалов при варьировании скорости осаждения наноструктур, что коррелирует с глубиной проникновения нанообъектов в матричные композиции.

Список используемых источников

1. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс // М., 2009. 376 с.

2. Realistic applications of CNTs / J. Robertson // Materialstoday, 2004, pp. 46-52.

3. Optical properties of the semiconductor carbon nanotube intramolecular junctions / W. Fa, X. Yang, J. Chen, J. Dong // Phys. Lett, 2004, Vol. 323, pp. 122–131. www.elsevier.com/locate/pla

4. Theoretical and quantitative structural relationship studies of reorganization energies of [SWCNT (5,5) Armchair CnH20] (n = 20310) nanostructures by neural network CFFBP method / A. A. Taherpour, A. Aghagolnezhad Gerdroudbari, S. Rafiei // Int. J.Electrochem. Sci., 2012, Vol. 7, pp. 2468–2486. www.electrochemsci.org

5. Enhancing the mechanical surface strength of “soft” materials for the UV and IR ranges and increasing their transmission spectrum: Model MgF_2-nanotube system / N. V. Kamanina, K. Yu. Bogdanov, P. Ya. Vasilyev, V. I. Studeonov // J. Opt. Technol, 2010, Vol. 77, no. 2, pp. 145-147.

6. Advantages of the Surface Structuration of KBr Materials for Spectrometry and Sensors / N. V. Kamanina, S. V. Likhomanova, P. V. Kuzhakov // Sensors, 2018, Vol. 18, pp. 9. https://doi.org/10.3390/s18093013

7. Control of the IR-spectral shift via modification of the surface relief between the liquid crystal matrixes doped with the lanthanide nanoparticles and the solid substrate / N. V. Kamanina, Yu. A. Zubtcova, A. A. Kukharchik, C. Lazar, and I. Rau // OPTICS EXPRESS, 2015, Vol. 24, no. 2, pp. 6.

OPTICAL MATERIALS NANOSTRUCTURING PROCESS AS AN IMPORTANT TOOLING OF THEIR PROPERTIES CHANGE

ABSTRACT

It is well known that the different technical methods and the physical-chemical approaches can be used in order to improve the basic properties of the optical materials operated in the UV-VIS-IR spectra. Jointly used the laser-based equipment and nanotechnology approach can be applied with good advantage. Here the advantage of the laser-oriented deposition technique (LOD) is shown. Promising nanoobjects based on the carbon nanotubes (CNTs), inorganic crystals and ceramics were studied and spectral, mechanical and wetting properties of the modified materials were evaluated. It was found the improvement of optical properties of KCl, KBr, MgF_2, etc. materials by the CTNs implantation. The quantum chemical simulations are supported the obtained experimental results. As an additional, other classical materials such as polymer and monomer with the modified surfaces can be comparatively shown.

Keywords: carbon nanotubes; graphene oxide; inorganic crystals; polymers; laser oriented technique.

ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ ДЛЯ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Кузнецова Татьяна Сергеевна*
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
kuznetsova-t-s@yandex.ru

Tatyana Kuznetsova*
graduate student,
FSBEI HE "TSTU",
Russia, Tambov
Tatyana Pasko
Ph.D., Associate Professor,
FSBEI HE "TSTU",
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
kuznetsova-t-s@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены перспективные сорбенты для очистки нефтяных и органических загрязнителей. Рассмотрены основные свойства аэрогелей. Проведено сравнение перспективных материалов по сорбционной емкости дизельного топлива и насосного масла.

Ключевые слова: аэрогель; нефтепродукты; сорбция.

Аэрогель – это класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Благодаря этому, такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют уникальные свойства: прозрачность, твёрдость, низкую теплопроводность, жаропрочность. Аэрогели обладают огромным потенциалом использования за счет этих свойств [1].

Наиболее перспективными считаются аэрогели, имеющие в своем составе несколько исходных компонентов, так называемые гибридные аэрогели. Известны неорганические (из кварца и оксидов металлов), а так же органические (из графена и углеродных нанотрубок) аэрогели [2].

Сочетание УНТ и графена позволяет достигать синергетического эффекта. Благодаря нанотрубкам, расположенным между листами графена, не происходит их смещения относительно друг друга при нагрузке, в тоже время листы графена предотвращают необратимые деформации трубок, что неизбежно при использовании лишь одного из компонентов.

Установлено, что оптимальным является состав, включающий одинаковое количество графена и УНТ. Кроме повышения свойств упругости, композитный аэрогель не только отталкивает воду, но и абсорбирует органическую жидкость. Такое свойство позволяет рассматривать композиционный углеродный аэрогель в качестве абсорбента при ликвидации разливов нефти и очищении воды от органических жидкостей. Благодаря синергетическому эффекту, абсорбированная жидкость может быть удалена как из губки, а свойства адсорбента охраняются до 10 циклов.

Механическое извлечение нефтепродуктов посредством механизма сорбции является основным при ликвидации аварийных ситуаций.

Проанализировав литературные источники, были выявлены наиболее перспективные инновационные разработки и проведено их сравнение.

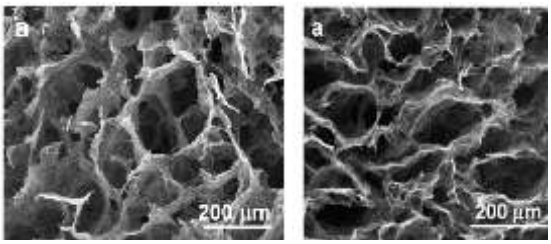


Рис. 1. СЭМ изображение структуры и размера пор для 1 и 2 гибридного аэрогеля.

Гибридные аэрогели, имеющие наилучшие сорбционные показатели, имеют в своем составе как УНТ, так и графен, и представляют собой материал с пористостью порядка 99.8 %, отличной сжимаемостью и размером пор от десятков до сотен микрометров, что способствует быстрой сорбции нефтепродуктов [3, 4]. Изображения структуры пор представлено на рис. 1.

Кремнеуглеродный сорбент (ТУ 2164-011-02698192-2006) – коммерческий продукт, состоит из углерода и двуокиси кремния, имеет высокую плавучесть, высокую интенсивность очистки.

Пвх-полистирольное волокно является новым эффективным нефтесорбентом с пористостью 99.7 %, а так же высокой плавучестью, превосходит сорбционную емкость промышленного полипропиленового сорбента в 7 раз [5].

Каучук графит/изобутилен-изопреновый так же является новым материалом. Добавление графита усиливает свойства полимерной матрицы. Сорбенты представляют собой мягкие губчатые материалы с хорошей плавучестью и гидрофобностью.

Сравнение проводилось по величине сорбционной емкости в статических условиях дизельного топлива и насосного масла (рис. 2).

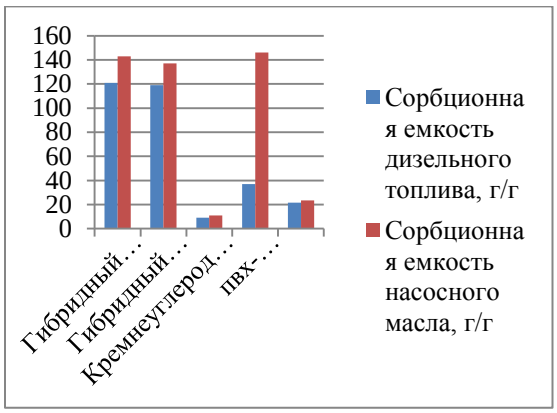


Рис. 2. Сравнительный график сорбционной емкости перспективных сорбентов

Сравнительный анализ позволяет сделать вывод о перспективности разработок, связанных и получением аэрогелей, имеющих в своем составе как углеродные нанотрубки, так и графен, а так же их конкурентоспособности по сорбционным показателям нефтепродуктов.

Список используемых источников

1. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / под ред. С. В. Калюжного// М.: Физматлит, 2010. 528 с.

2. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels / H. Sun , Z. Xu, C. Gao. // Advanced Materials, 2013, pp. 2554–2560.

3. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels / H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, // Advanced. Materials, 2013, pp. 2219-2223.

4. Compressible Carbon Nanotube–Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption / H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu // Environ. Sci. Technol. Lett., 2014, no. 1, pp. 214-220.

5. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000-2017 гг. (часть 1) / Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков // Изв. Сарат. ун-та Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2018. - № 1. - С. 36-44.

HYBRID AEROGELS FOR SORPTION OF ORGANIC POLLUTANTS OF WATER SYSTEMS

ABSTRACT

Promising sorbents for the purification of oil and organic pollutants are considered. The main properties of aerogels are considered. Comparison of promising materials on the sorption capacity of diesel fuel and pump oil.

Keywords: airgel; petroleum products; sorption.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЧЕТАНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ ХРОМОВЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Литовка Юрий Владимирович*
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Насрауи Марием
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Долматов Валерий Юрьевич
д.т.н.,
начальник научно-исследовательской лаборатории, ФГУП «СКТБ «Технолог»»
Россия, г. Санкт-Петербург
**Автор-корреспондент (участник):*
polychem@list.ru

Yury Litovka*
PhD in Technical Sciences, professor,
TSTU,
Russia, Tambov
Mariem Nasraoui
Postgraduate student,
TSTU,
Russia, Tambov
Valery Dolmatov
PhD in Technical Sciences,
head of scientific-research laboratory
FSUE "SKTB "Technolog»»,
Russia, Saint-Petersburg
**Corresponding (participant) author:*
polychem@list.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено экспериментальное исследование микротвёрдости осадка технологического процесса получения наномодифицированного сочетанием наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок хромового гальванического покрытия из стандартного электролита.
При добавлении в электролит наноалмазов 4 г/л и УНТ "Таунит" 80 мг/л, микротвёрдость хромового покрытия увеличивается на 22 % по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок.

Ключевые слова: наноалмазы; многослойные углеродные нанотрубки; хромовые гальванические покрытия; микротвёрдость.

Микротвёрдость и, как следствие, износостойкость хромового покрытия являются важными характеристиками в случае работы детали с покрытием в режиме трения. Одним из методов повышения микротвёрдости является использование нанодобавок в электролиты хромирования. Хорошие результаты получены при использовании в качестве добавки наноалмазов [1, 2], а также многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [3].

Цель работы – изучение влияния на микротвёрдость хромового покрытия добавок в электролит в виде сочетания наноалмазов и МУНТ.

Получение гальванического хромового покрытия осуществляли с помощью наиболее аспространённого в промышленности стандартного сульфатного электролита хромирования следующего состава: хромовый ангидрид CrO_3 – 250 г/л; серная кислота H_2SO_4 – 2.5 г/л.

Первая нанодобавка – водная суспензия алмазной шихты, содержащая 62 масс. % и детонационных наноалмазов, полученных подрывом зарядов ТГ 50/50 (сплав тротила и гексогена). Суспензии получены обработкой алмазной шихты в водной среде с помощью кавитационного дезинтегратора. Перед введением в электролит суспензию обрабатывали ультразвуком на установке ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц, интенсивность звука 786 Вт/см^2, время обработки – 30 мин.

Концентрацию наноалмазов в электролите поддерживали 4 г/л.

Вторая нанодобавка – фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) – наноуглеродный материал, зарегистрированный под торговой маркой «Таунит» [4]. Для распределения УНТ «Таунит» в объёме электролита и получения устойчивого коллоидного раствора была применена технология использования растворимых шипучих таблеток [5].

Концентрацию УНТ «Таунит» в электролите поддерживали в течение всех экспериментов 80 мг/л. При данной концентрации получены наилучшие показатели микротвёрдости хромового покрытия [3].

При нанесении хромового покрытия автоматически поддерживалась температура электролита 55 ^oC.

Токовый режим представлен на рис.1.

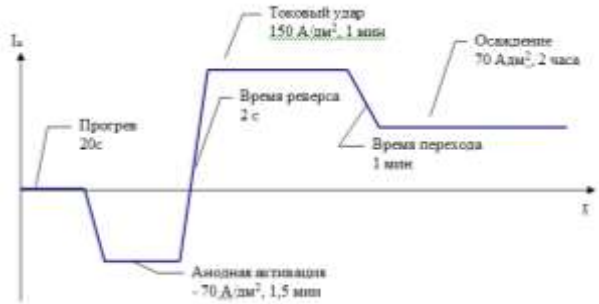


Рис.1. Изменение плотности тока в процессе хромирования.

Микротвёрдость Hμ полученного покрытия измерялась с помощью прибора ПМТ-3М. Погрешность измерения – 2 %.

На каждом образце микротвёрдость измерялась в 5 точках, в которых отпечатки получались симметричными, после чего результат усреднялся. Далее проводилось усреднение по всем деталям каждого эксперимента.

Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты экспериментов по определению микротвёрдости хромового покрытия

№ п/п	Добавление	Микро-твёрдость, кг/мм^2	Микро-твёрдость (относительное значение), %
1	0	853	100
2	Наноалмазы 4 г/л	1009	118
3	УНТ «Таунит» 80 мг/л	1024	120
4	Смесь наноалмазов (4 г/л) + УНТ "Таунит" (80 мг/л)	1041	122

Проведено экспериментальное исследование микротвёрдости полученного хромового осадка, модифицированного смесью наноалмазов и многослойных углеродных нанотрубок. В результате проведенных экспериментов выявлено, что микротвёрдость хромового покрытия возрастает с 853 кг/мм^2 до 1009 кг/мм^2 при добавлении наноалмазов (4 г/л) (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвёрдости составляет 18 %). При добавлении смеси наноалмазов 4 г/л и УНТ "Таунит" 80 мг/л, микротвёрдость хромового покрытия увеличивается до 1041 кг/мм^2 (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвёрдости составляет 22 %).

Срок эксплуатации полученных деталей существенно выше, чем при использовании традиционного хромового покрытия, а также при использовании многослойных углеродных нанотрубок либо наноалмазов по отдельности.

Список используемых источников

1. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 685-692.

2. Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation nanodiamonds / E. G. Vinokurov, L. A. Orlova, A. A. Stepko, V. V. Bondar // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2014, Vol. 50, no. 4, pp. 480-483.

3. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия / Ю. В. Литовка, И. А.Дьяков, О. А. Кузнецова, А. Г. Ткачёв, Д. Ю. Попов, Р. А. Столяров // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 19. – № 4. – С. 29-33.

4. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г.Ткачёв // М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

5. Способ приготовления электролита для получения композиционных покрытий на основе металлов / Ю. В. Литовка, А. Г. Ткачев, А. А. Пасько, И. А. Дьяков, О. А. Кузнецова, М. А. Ткачев // Патент РФ № 2477341. 2013. МПК C25D15/00, B82B1/00. БИ №7, 2013 г.

CHROME GALVANIC COATINGS MODIFIED BY COMBINING NANOMATERIALS

ABSTRACT

An experimental study of the microhardness of the precipitate of the technological process of obtaining nanomodified by a combination of nanodiamonds and multilayer carbon nanotubes of chromium galvanic coating from a standard electrolyte was carried out. When nanodiamonds 4 g/l and CNT "Taunit" 80 mg/l are added to the electrolyte, the microhardness of the chromium coating increases by 22% compared to the chromium coating obtained from the standard chromium plating electrolyte without additives.

Keywords: nanodiamonds; multilayer carbon nanotubes; chrome plating; microhardness.

МОДИФИКАЦИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

Мустакимов Ростислав Валерьевич*
аспирант,
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова Россия, Россия. Ижевск
Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор,
Ижевский государственный технический ,университет им. М.Т. Калашникова Россия, Россия. Ижевск
**Автор-корреспондент (участник):*
rostmust@mail.ru

Rostislav Mustakimov*
graduate student,
M.T. Kalashnikov Izhevsk State technical University, Russia,Izhevsk
Vladimir Kodolov
DScChem, Professor,
M.T. Kalashnikov Izhevsk State technical University, Russia,Izhevsk
**Corresponding (participant) author:*
rostmust@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрен способ модификации медь/углеродного нанокомпозита при помощи полифосфата аммония. Методом ИК и РФЭС исследований подобрано оптимальное соотношение компонентов при модификации нанокомпозитов. Проведены лабораторные испытания образцов эпоксидного вспучивающегося огнезащитного покрытия, модифицированного при помощи фосфорсодержащих наноструктур. Определено улучшение адгезионной прочности и огнезащитной эффективности покрытия.

Ключевые слова: медь/углеродный нанокомпозит; полифосфат аммония; вспучивающееся огнезащитное покрытие.

Защита строительных конструкций от разрушительного воздействия высоких температур и огня при пожарах является важной частью при проектировании любого сооружения. Также существует необходимость защиты уже существующих конструкций. Применение негорючих материалов и нанесение специальных покрытий являются самыми распространенными способами обеспечения огнестойкости конструкций.

В настоящее время хорошо себя зарекомендовали огнезащитные вспучивающиеся покрытия, которые под воздействием высоких температур в несколько раз увеличиваются в объеме, образуя негорючий слой с низкой теплопроводностью. Главными показателями эффективности вспучивающихся покрытий являются кратность вспучивания, прочность вспененного слоя и его структура (форма и размер ячеек). Чем выше эти показатели, тем дольше вспененный слой препятствует огню и температуре воздействовать на покрытую конструкцию.

Все большее распространение получает способ модификации вспучивающихся покрытий при помощи различных наноматериалов. Наноматериалы оказывают структурирующее действие на покрытие, что повышает его физико-технические характеристики, а также на вспененный слой, что приводит к повышению прочности. Одним из таких материалов являются металл/углеродные нанокомпозиты. Однако, для лучшего взаимодействия с модифицируемой средой, наноструктуры предварительно необходимо модифицировать различными функциональными группами.

В данной работе рассмотрен способ модификации медь/углеродных нанокомпозитов при помощи полифосфата аммония (ПФА) для применения во вспучивающихся огнезащитных покрытиях.

Для определения оптимального соотношения компонентов при модификации нанокомпозитов были рассмотрены соотношения Cu/C: ПФА = 1:0.5; 1:1 и 1:1.5. Полученные нанокомпозиты исследованы при помощи ИК спектроскопии и РФЭС.

На основании проведенных исследований, наилучшим соотношением Cu/C: ПФА является соотношение 1:0.5. При данном соотношении достигается наиболее полная реакция между исходными веществами и достигается наибольший магнитный момент модифицированного нанокомпозита (Cu/C↔P).

Для определения воздействия фосфорсодержащих нанокомпозитов на физико-механические характеристики покрытия и огнезащитную эффективность был проведен ряд лабораторных экспериментов и сравнение с исходным покрытием и покрытием, не модифицированным Cu/C.

Для определения эффективности введения в состав огнезащитного покрытия медь/углеродных нанокомпозитов, были подготовлены следующие составы:

1. ЭД-20+ПФА (20 %) +полиэтиленполиамин;
2. ЭД-20+ПФА (20 %) +тонкодисперсная суспензия Cu/C;
3. ЭД-20+ПФА (20 %) +тонкодисперсная суспензия Cu/C↔P.

Составы выбирались для сравнения степени воздействия на эпоксидный компаунд исходных медь/углеродных нанокомпозитов и модифицированных фосфором, а также сравнение с образцами без введения нанодобавок.

Содержание ПФА в составе в количестве 20 % от общей массы компаунда выбрано как среднее количество содержания полифосфатов в известных огнезащитных покрытиях.

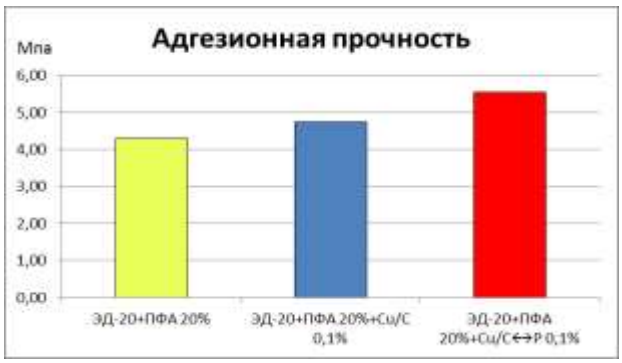


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности образцов

Согласно диаграмме прочности, введение Cu/C↔P повысило прочность на 22 % по сравнению с компаундом без введения нанокомпозитов и на 14 % по сравнению с введением не модифицированных медь/углеродных нанокомпозитов.

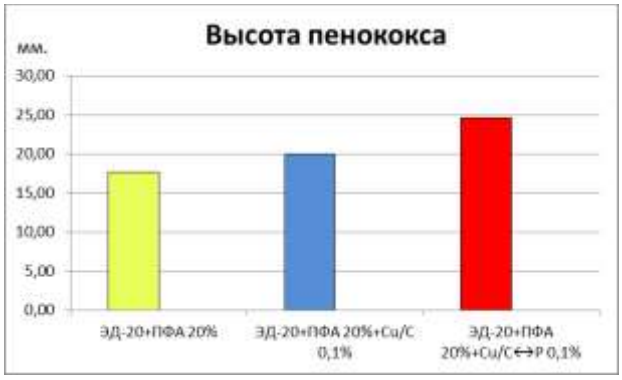


Рис. 2. Зависимость высоты пенококса образцов от содержания нанокомпозитов.

На рис. 2 представлена диаграмма зависимости высоты пенококса образцов. По полученным результатам, высота пенококса образцов с фосфорсодержащим нанокомпозитом на 28 % выше исходного состава и на 19 % выше компаунда с содержанием медь/углеродного нанокомпозита.

На основании проведенных экспериментов, более эффективным является введение в состав эпоксидного компаунда фосфорсодержащего нанокомпозита, что свидетельствует о повышении активности медь/углеродного нанокомпозита после модификации полифосфатом аммония.

В результате проведенных исследований определено, что механохимическая модификация медь/углеродного нанокомпозита при помощи полифосфата аммония улучшает его свойства. По проведенным ИК и РФЭС исследованиям определено протекание взаимодействие между исходными веществами и образование функциональных фосфорсодержащих групп на поверхности нанокомпозитов.

Экспериментально показано улучшение свойств огнезащитного вспучивающегося покрытия при его модификации при помощи наноструктур.

Список используемых источников

1. Механохимическая модификация металл/углеродных нанокомпозитов / В. И. Кодолов, В. В. Тринеева, А. А. Копылова, Р. В. Мустакимов, С. А. Пигалев, Н. С. Теребова, Т. М. Махнеева, И. Н. Шабанова // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 4. – С. 569-580.

2. Новое научное направление - химическая мезоскопика / В. И. Кодолов, В. В. Тринеева // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 454 - 465.

3. Модификация медь/углеродных нанокомпозитов при помощи полифосфата аммония для применения в качестве модификаторов эпоксидных смол / Р. В. Мустакимов, В. И. Кодолов, И. Н. Шабанова, Н. С. Теребова // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – №1. – С. 50-57.

FIREPROOF INTUMESCENT SYSTEMS MODIFICATION BY MEANS OF PHOSPHORUS CONTAINING METAL/CARBON NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

In this paper the method of Copper/Carbon nanocomposite modification by Ammonium Polyphosphate is considered. The optimum relation of re4agents at modification is found with the using of IR spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. The experimental tests for samples of fireproof intumescent coatings on the base of epoxy resins modified by Phosphorus containing Copper/Carbon nanocomposites are carried out. The increasing of such properties as adhesive durability and fire proof efficiency for coatings modified by above nanocomposites were determined.

Keywords: copper/carbon nanocomposite; ammonium polyphosphate; fireproof intumescent coating.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОК ДЛЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

Овчинников Кирилл Александрович*
к.х.н., декан Нефтетехнологического факультета,
ФГБОУ ВО СамГТУ,
Россия, г. Самара
Грибенников Олег Алексеевич
к.т.н., доцент каф. "РиЭНиГМ",
ФГБОУ ВО СамГТУ,
Россия, г. Самара
Аджеджа Бипе Аксель Брис
студент 3 курса,
ФГБОУ ВО СамГТУ,
Россия, г. Самара
**Автор-корреспондент (участник):*
ovchinnikov.ka@samgtu.ru

Kirill Ovchinnikov*
PhD in Chemistry,
Decane of Petroleum Engineering Faculty,
FSBEI of Higher Education SSTU,
Samara, Russia
Oleg Gribennikov
Ph.D. in Engineering Science, assistant professor,
FSBEI of Higher Education SSTU,
Samara, Russia
Adjedja Bipe Axel Brice
3 year student,
FSBEI of Higher Education SSTU,
Samara, Russia
**Corresponding (participant) author:*
ovchinnikov.ka@samgtu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе приводятся экспериментальные исследования по улучшению трибологических свойств смазки Литол-24 путем добавления наноматериалов. В результате добавления наноматериалов по 0.25 и 0.125 % массового содержания в пересчете на углерод без учета модификатора было получено увеличение в 1.2 – 2.6 раз противоизносных свойств смазочного материала Литол-24.

Ключевые слова: графен; наноматериалы; смазка.

В нефтегазодобывающих предприятиях в современном оборудовании для обеспечения надежной и долговечной работы широко применяется антифрикционные многоцелевые водостойкие смазки типа Литол-24 и Литол-24РК. К таким смазкам предъявляются технические требования по трибологическим свойствам согласно ГОСТ 21150-2017 [1]. Одной из характеристик жидких и пластичных смазочных материалов является противоизносные свойства, которые определяются согласно ГОСТ-9490-75 [2].

В работе рассматривается возможность использования наноматериалов для увеличения противоизносных свойств смазки Литол-24 без уменьшения экологичности материала. Лабораторные исследования проводились на четырехшариковой машине с измерением диаметра пятна износа. В качестве добавочных наноматериалов использовались: графен; графен, модифицированный стеаратом титана; фторированный графен; графен, модифицированный стеариновой кислотой; модифицированные углеродные нанотрубки; фторированные углеродные нанотрубки; озонированные углеродные нанотрубки совместно с флуралитом; озонированные углеродные нанотрубки совместно с компонентом присадки. Добавление наноматериалов производилось по 0.25 и 0.125 масс. % в пересчете на углерод без учета модификатора. Исследование показало увеличение противоизносных свойств смазочного материала Литол-24 в 1.2 – 2.6 раза при добавлении указанных наноматериалов. Наибольшее увеличение противоизносных свойств достигалось путем добавления фторированного графена 0.25 масс. %.

Список используемых источников

1. ГОСТ 21150-2017. Смазки Литол-24. Технические условия.
2. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные. Жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине.

NANOMATERIALS AS THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES IMPROVER OF LUBRICANTS FOR THE OIL AND GAS PRODUCING INDUSTRY

ABSTRACT

The paper presents experimental studies on improving the tribological properties of Litol-24 grease by adding nanomaterials. As a result of the addition of nanomaterials of 0.25 and 0.125% of the mass content in terms of carbon, excluding the modifier, an increase of 1.2-2.6 times the antiwear properties of Litol-24 lubricant was obtained.

Keywords: grapehene; nanomaterials; grease.

ТЕХНОЛОГИЯ ДУАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕНЕРНЫХ КАДРОВ В УСЛОВИЯХ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО КЛАСТЕРА НАНОИНДУСТРИИ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Пасько Татьяна Владимировна*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
tpasko@yandex.ru

Tatiana Pasko*
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
tpasko@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается опыт организации дуального образования на примере подготовки инженерных кадров в Тамбовской области в условиях научно-образовательного кластера наноиндустрии.

Ключевые слова: инженерное образование; дуальное образование; непрерывная подготовка.

В апреле 2015 года Тамбовская область присоединилась к реализации системного проекта «Подготовка рабочих кадров, соответствующих требованиям высокотехнологичных отраслей промышленности, на основе дуального образования».

Целью реализации проекта является совершенствование модели подготовки рабочих кадров с учетом реальных потребностей экономики в квалифицированных кадрах для повышения инвестиционной привлекательности регионов.

Основные задачи проекта:

- разработка, апробация, внедрение и распространение моделей дуальной системы обучения в пилотных регионах;
- разработка моделей участия предприятий в финансировании и реализации программ подготовки профессиональных кадров, моделей и форматов сетевого взаимодействия образовательного учреждения и предприятия в подготовке кадров [1].

В рамках реализации проекта в Тамбовской области был создан научно-образовательный кластер наноиндустрии. Область располагает научно-исследовательской и образовательной базой для разработки и внедрения нанотехнологий и подготовки квалифицированных кадров.

Цели кластера: концентрация ресурсов и компетенции предприятий Тамбовской области, разрабатывающих и выпускающих нанопродукцию для различных отраслей промышленности; организация в регионе «точки роста» инновационно-образовательной деятельности в области создания, развития, освоения и научно-технического сопровождения перспективных нанотехнологических разработок на условиях интеграции образования и науки, партнерства и сотрудничества с предприятиями, организациями, учреждениями и научными центрами на всероссийском и международном уровне; внедрение инновационных образовательных технологий, создание целевой подготовки высококвалифицированных специалистов; расширение, модернизация, реконструкция действующих производств Тамбовской области и строительство новых объектов [2].

В настоящее время в Тамбовской области развитием нанотехнологий занимаются как промышленные предприятия, так и научно-исследовательские центры, высшие учебные заведения, имеющие серьезные наработки в этой отрасли. Очевидно, что для успешного развития нанотехнологий необходимы компетентные научные и инженерные кадры.

На кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета совместно с другими участниками кластера наноиндустрии – АО «ЗАВКОМ», ООО «НаноТехЦентр» – реализуются образовательные программы уровня бакалавриата и магистратуры по направлению подготовки «Наноинженерия». Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов» имеет статус научно-исследовательской кафедры и является выпускающей по подготовке бакалавров, магистров и аспирантов.

Образовательные программы направлены на подготовку специалистов, готовых к инновационной инженерной деятельности, способных организовать высокотехнологичное производство, нацеленных на создание лучших образцов современной техники и технологий, предусматривают участие обучающихся в проведении прикладных научно-исследовательских работ в области разработки технологии получения, функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов, аппаратурного оформления предлагаемых технологий.

Необходимость актуализации содержания образовательных программ и входящих в них дисциплин, в том числе с точки зрения формирования востребованных рынком труда компетенций, устанавливает срок обновления программы, в том числе программ учебных дисциплин. Таким образом, работодатели и социальные партнёры ФГБОУ ВО «ТГТУ» по научно-образовательному кластеру наноиндустрии Тамбовской области активно привлекаются к проектированию профессиональных компетенций, необходимых для осуществления выпускниками профессиональной деятельности, структурных составляющих компетенций, являющихся измеримыми показателями обучения, компетентностной модели в целом, и анализу содержания основной профессиональной образовательной программы, разработке рабочих программ учебных дисциплин и фондов оценочных средств к ним, иных учебно-методических материалов.

Предприятия Тамбовской области заинтересованы не только в подготовке квалифицированных кадров под заказ, но и в улучшении квалификации действующих работников. Кадровый потенциал является основой эффективности деятельности предприятия. Инновационный характер современного производства, его высокая наукоемкость, приоритетность вопросов качества продукции определяют требования к работнику, к его профессионализму.

На основе запросов производственных компаний на определение квалификационных дефицитов разрабатывается дополнительная профессиональная образовательная программа повышения квалификации или профессиональной переподготовки. Программа устанавливает целевые группы обучающихся, содержит профессиональные компетенции – конечные образовательные результаты.

ФГБОУ ВО «ТГТУ» при поддержке Фонда инфраструктурных и образовательных программ разработаны две программы: программа профессиональной переподготовки в области технологий производства и применения суперконцентратов и полимерных композитов на основе углеродных наноматериалов для АО «ЗАВКОМ», ООО «ЗАВКОМ-ИНЖИНИРИНГ» и программа повышения квалификации в области технологий производства и применения средств защиты органов дыхания человека на основе наноструктурированных композиционных материалов, включающих хемосорбенты, для ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (рис. 1).

Дополнительные профессиональные образовательные программы являются модульными с индивидуальными образовательными траекториями для разных целевых групп. Каждая программа включает дистанционный модуль, который позволяет обучающимся самостоятельно подготовиться к обучению и успешно освоить образовательные результаты. Кроме этого, предусмотрены индивидуальная практическая работа на производственном участке над проблемой исследовательского характера и стажировка в одной из ведущих профильных организаций.

Рис. 1. Дополнительные профессиональные образовательные программы

Реализованные ТГТУ проекты подготовки специалистов по заказу предприятий в области наноиндустрии являются уникальными для региона. Сотрудники, прошедшие переподготовку, успешно работают по актуальным для предприятий тематикам в области химической технологии, материаловедения, изолирующих средств защиты органов дыхания человека от поражающих факторов химической и биологической природы.

Список используемых источников

1. Презентация проекта «Подготовка рабочих кадров, соответствующих требованиям высокотехнологичных отраслей промышленности, на основе дуального образования» // ASI.RU: Агентство стратегических инициатив. 2012-2019. URL: https://asi.ru/staffing/dualeducation/docs/Dualeducation_15082017.pdf (дата обращения: 03.06.2018).

2. О Стратегии социально-экономического развития Тамбовской области на период до 2020 года: закон Тамбовской области от 4 декабря 2013 г. № 347-З: принят Тамб. обл. Думой 29 ноября 2013 г. // сайт сетевого издания «Тамбовская жизнь» (www.tamlife.ru) . – 2013. – 9 декабря

A TECHNOLOGY OF DUAL EDUCATION OF CONTINUOUS TRAINING OF ENGINEERING PERSONNEL IN THE CONDITIONS OF THE SCIENTIFIC AND EDUCATIONAL CLUSTER OF NANOINDUSTRY OF THE TAMBOV REGION

ABSTRACT

The article discusses the experience of organizing dual education on the example of the training of engineering personnel in the Tambov Region in the conditions of the scientific and educational cluster of nanoindustry.

Keywords: engineering education; dual education; continuous training.

SILICON CONTAINING CU-C NANOCOMPOSITE AND THE APPLICATION FOR THE IMPROVING OF EPOXY HIGH FILLED COMPOUND

Першин Юрий Вительевич*
главный специалист,
АО «ИЭМЗ «Купол»,
Россия, г. Ижевск
Васильченко Юрий Михайлович
к.т.н., доцент кафедры «ХХТ»,
ФГБОУ ВО «ИжГТУ им. М.Т. Калашникова»,
Россия, г. Ижевск
Кодолов Владимир Иванович
д.х.н., профессор,
заведующий кафедрой «ХХТ»,
ФГБОУ ВО «ИжГТУ им. М.Т. Калашникова»,
Россия, г. Ижевск
**Автор-корреспондент (участник):*
docyp@ya.ru

Yuri Pershin*
senior specialist,
Izhevsk electromechanical Plant Kupol, JSC,
Izhevsk, Russia
Yuri Vasilchenko
PhD, Professor of Chemesrty departtment,
Izhevsk State Technical University,
Izhevsk, Russia
Vladimir Kodolov
DScChem, Full Professor,
Head of Chemistry department,
Izhevsk State Technical University,
Izhevsk, Russia
**Corresponding (participant) author:*
docyp@ya.ru

ABSTRACT

The abstract is about mechanic chemical synthesis silicon containing Cu-C nanocomposite. The containment of Silicon in Cu-C nanocomposite leads to growth the Copper atomic magnetic moment. The application of the Silicon containing Cu-C nanocomposite for the modification of epoxy high filled compound leads to the increasing specific impact elasticity of the epoxy compound.

Keywords: Cu-C nanocomposite, composite modified be Silicon, epoxy high-filled compound.

The mechanic chemical synthesis silicon containing Cu-C nanocomposite is considered. The chemical mesoscopic ideas [1] are used at the discussion of the flowing processes. At the beginning the characteristics of Copper Carbon nanocomposite are given. The structure of Copper Carbon nanocomposite with active carbon shell is defined by means of the complex of methods including x-ray photoelectron spectroscopy, transition electron microscopy with high permission, electron microdiffraction and also EPR spectocopy.

According to the transition electron spectroscopy (TEM) with high permission the carbon shell structure for cluster of copper is presented as Carbon fibers. This fact is confirmed by electron micro diffraction results. The Carbon fibers formation is caused by realization of reduction oxidation (Red Ox) process with the appearance of reduced Copper and the carbonization of polymeric hydrocarbon chains [2].

The composition of metal containing phase in this nanoparticle corresponds to CuO-Cu2O-Cu (1.17 % - 5.19 % - 93.64 %). In accordance with C1s spectra the carbon fibers contain the carbine and poly acetylene fragments.

According to the EPR spectrum of Cu-C nanocomposite carbon shell the coordination processes lead to the charges of metal electron structure with unpaired electrons formation. This process is accompanied by the metal atomic magnetic moment growth, as well as by the appearance of unpaired electrons on the carbon shell surface: g-factor is equaled to 2.0036, number of unpaired electrons is 1.2·1014 spin/g, atomic magnetic moments are equaled to 1.3 μB.

The presence of active double bounds and delocalized electrons in carbon shell of Cu-C nanocomposite gives possibility for its modification by means of Red Ox and addition processes [3].

Therefore the interaction reaction of Silicon containing substance with the aforesaid nanocomposite is possible. The fact of this reaction is confirmed by Si2p x-ray photoelectron spectra. According to Si2p spectrum the relation of peak intensives shows the reduction oxidation process development on 51.4 %. At the same time C1s intensity peak for C-H bond in containing Cu-C nanocomposite less on 65 % in composition with the intensity peak of initial nanocomposite. In this case simultaneously the Copper atomic magnetic moment growth to 3 μB and the increasing of the unpaired electrons quantity to 3.4·1019 spin/g is observed.

At the application of the Silicon containing Cu-C nanocomposite for the improving of properties of epoxy high filled compound leads to the increasing specific impact elasticity more then to 2 times and shear strength on 20 %.

References

1. Chemical nanos: new scientific trend. Nanoscience and Nanoengineering / V. I. Kodolov, V. V. Trineeva // Novel Applications "Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy". Oakville, Waretown, 2019, pp. 3-18.

2. Metal/carbon nanocomposites and their modified analoges: theory and practice / V. I. Kodolov, V. V. Trineeva // Nanoscience and Nanoengineering. Novel Applications "Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy". Oakville, Waretown, 2019, pp. 143-160.

3. The mechanochemical modification of metal/carbon nanocomposites for the increacing of magnetic properties and catalytic possibilities / V. I. Kodolov, V. V. Trineeva, A. A. Kopylova, R. V. Mustakimov // The 5-th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes. Book of Abstacts, 2018, pp. 131.

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙ СОДЕЖАЩЕГО Cu-C НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

АННОТАЦИЯ

Аннотация посвящена механико-химическому синтезу кремнийсодержащего нанокомпозита Cu-C. Содержание кремния в нанокомпозите Cu-C приводит к росту атомного магнитного момента меди. Применение кремнийсодержащего нанокомпозита Cu-C для модификации эпоксидного высоконаполненного соединения приводит к увеличению удельной эластичности эпоксидного соединения.

Ключевые слова: Нанокомпозит Cu-C, композит, модифицированный кремнием, эпоксидное высоконаполненное соединение.

БОРЗАМЕЩЕННЫЕ МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Суслова Евгения Викторовна*
к.х.н., старший научный сотрудник,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Архипова Екатерина Анатольевна
младший научный сотрудник,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Савилов Сергей Вячеславович
д.х.н., доцент,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
suslova_genya@mail.ru ru

Evgeniya Suslova*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
Ekaterina Arkhipova
Researcher,
Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
Serguei Savilov
PhD in Chemistry, Assistant Professor,
Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
**Corresponding author:*
suslova_genya@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе разработан синтез борзамещенных малослойных графитовых фрагментов (В-МГФ) методом искрового плазменного спекания (ИП-спекание) незамещенных МГФ с аморфным бором. Полученные материалы охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), спектрами комбинационного рассеяния (КР), определено значение площади поверхности. Полученные В-МГФ опробованы в качестве материалов анодов литий-ионных батарей (ЛИБ).

Ключевые слова: малослойные графитовые фрагменты; борзамещенные малослойные графитовые фрагменты; анод; литий-ионные батареи.

Замещение атомов углерода в структуре углеродных наноматериалов на гетероатомы – бор, азот, фосфор или серу – приводит к существенному улучшению характеристик устройств накопления и хранения электроэнергии [1]. Борзамещенные углеродные наноматериалы получают в дуговом разряде или при пиролизе бор-содержащих органических прекурсоров [2].

В настоящей работе МГФ получены при пиролитическом разложении гексана при 800 ^{o}C в течение 30 мин в присутствии темплата (Co,Mo)MgO [3]. Темплат удаляли кипячением реакционной смеси с соляной кислотой и дальнейшим промыванием дистиллированной водой. ИП-спекание аморфного бора с МГФ осуществляли на приборе Labox-625 (Sinterland, Япония) при 600 ^{o}C и 15 МПа в течение 5 мин. Содержание бора в реакционных смесях составило 1, 5 и 10 масс. %. Образцы обозначены как 1В-МГФ, 5В-МГФ и 10В-МГФ.

Изображения ПЭМ получены на JEOL 2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Морфология борзамещенных МГФ ничем не отличалась от морфологии недопированных МГФ: они полностью повторяли морфологию частиц темплата (Co,Mo)MgO, а сами частицы МГФ состояли из 10 – 15 углеродных слоев, параллельных друг другу (рис. 1).

Удельную площадь поверхности S_{BET} и распределение пор по размерам измеряли на приборе AUTOSORB-1C/MS/TPR. Значение S_{BET} возрастало с увеличением содержания бора и составило 683, 704 и 733 $м^2 \cdot г^{-1}$ для 1В-МГФ, 5В-МГФ и 10В-МГФ соответственно. Все изотермы адсорбции соответствовали изотермам IV типа, а материалы были мезопористым (рис. 2).

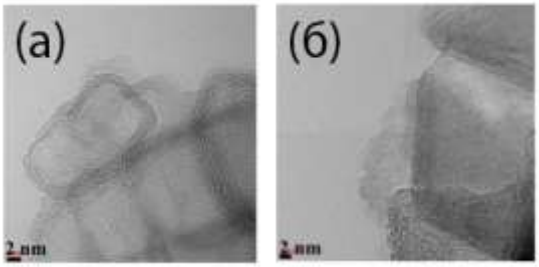


Рис.1. Изображения ПЭМ (а) недопированных МГФ и (б) 10В-МГФ.

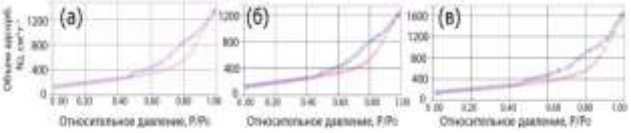


Рис.2. Изотермы адсорбции (а) 1В-МГФ, (б) 5В-МГФ и (в) 10В-МГФ.

По данным метода РФЭС (анализ выполнен на приборе Kratos Axis Ultra DLD, Shimadzu, Великобритания), образцы 1В-МГФ, 5В-МГФ и 10В-МГФ содержали 0.13, 0.83 и 6.17 ат. % бора соответственно. Причем количество бора, непосредственно связанного с углеродом B-C (энергия связи 188.7 эВ), было равно 0.08, 0.51 и 1.25 ат. %.

Полученные образцы 1В-МГФ, 5В-МГФ и 10В-МГФ были протестированы в качестве материалов анодов в ЛИБ. Для этого были приготовлены пасты, содержащие В-МГФ, электропроводящую сажу и ПВДФ с массовым соотношением компонентов 7:1:2 в растворе N-метил-2-пирролидона. Пасты наносили на Ni пену и сушили при 120 ^{o}C. В качестве противоэлектрода использовали металлический Li, электролитом служил раствор 1M $LiPF_6$ в этиленкарбонате и диметилэтиленкарбонате (соотношение 1:1), мем-

браной – полипропиленовая мембрана Celgard, корпусом – coin cell CR2032. Измерение ёмкости проводили в гальваностатическом режиме на потенциостате Neware (Neware, Китай) в диапазоне напряжений 0.01 – 2.5 В.

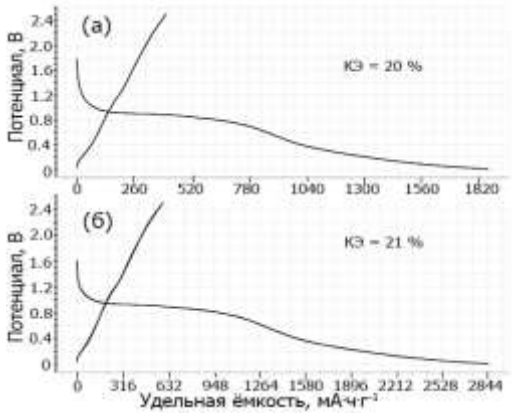


Рис.3. Первый цикл разряд-заряд ЛИБ с материалом анода (а) 5В-МГФ (0.05С), (б) 10В-МГФ (0.04С).

Кулоновская эффективность ЛИБ с материалами анодов 5В-МГФ и 10В-МГФ составила 20 и 21 % соответственно. Однако разрядные ёмкости первого цикла при силе тока 0.1 мА существенно различалась для 5В-МГФ и 10В-МГФ и составиляла 2083 (0.05С) и 2917 мА·ч·г$^{-1}$ (0.04С) (рис. 3).Для всех ЛИБ были получены по десять значения разрядной и зарядной ёмкостей в зависимости от силы тока (0.1, 0.2, 0.4 и 1 мА), а так же 100 циклов разряда-заряда с целью определения стабильности их работы. Установлено, что первые 8 – 10 циклов идет потеря ёмкости, после чего она увеличивается за счет разработки как анода, так и катода, а после ~25 цикла происходит монотонное уменьшение разрядной ёмкости (рис. 4).

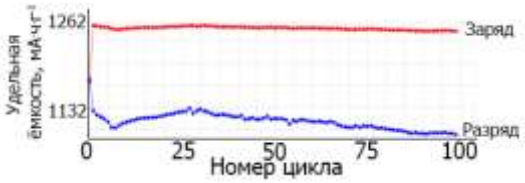


Рис.4. Устойчивость ЛИБ с анодом, изготовленным из 5В-МГФ (0.05С).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект РНФ 18-13-00217.

Список используемых источников

1. Heteroatom Doped High Porosity Carbon Nanomaterials as Electrodes for Energy Storage in Electrochemical Capacitors: A Review / Q. Abbas, R. Raza, I. Shabbir, A.G.Olabi // Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019, DOI:https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.07.007.
2. Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene / L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // Inorganica Chimica Acta, 2010, Vol. 363, pp. 4163.
3. Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: Synthesis, oxidation, and hydrothermal N-doping / S. A. Chernyak, A. M. Podgornova, E. A. Arkhipova, R. O. Novotortsev, T. B. Egorova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Applied Surface Science, 2018, Vol. 439, pp. 371.

CARBON FOAMS AND GRAPHENE NANOFLAKES AS ANODE MATERIALS OF LITHIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

In the present work the synthesis of boron-doped graphene nanoflakes (B-GNFs) was developed using Spark Plasma Sintering (SPS) of undoped GNFs with amorphous boron. The obtained materials were characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM, TEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman spectra. The value of the surface area was determined. The obtained B-GNFs were tested as anode materials of lithium-ion batteries (LIB).

Keywords: graphene nanoflakes, Boron-doped graphene nanoflakes, anode, lithium-ion batteries.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОНАПОЛНИТЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ: ОБЗОР

Сухоруков Артем Константинович*
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Блохин Александр Николаевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Столяров Роман Александрович
к.т.н., преподаватель,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Зайцев Игорь Анатольевич
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Ягубов Виктор Сахибович
аспирант, младший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Ящишин Николай Юрьевич
магистрант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
dr.reningan@yandex.ruu

Artem Sukhorukov*
Graduate student,
TSTU,
Tambov, Russia
Alexander Blokhin
PhD in engineering, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia
Roman Stolyarov
PhD in engineering, Lecturer,
TSTU,
Tambov, Russia
Igor Zaytsev
Graduate student,
TSTU,
Tambov, Russia
Victor Yagubov
Graduate student, Junior researcher,
TSTU,
Tambov, Russia
Nikolan Yashchishin
PhD in engineering, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
dr.reningan@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе проведен обзор углеродных нанонаполнителей для композиционных материалов, методы их введения в связующее, а также приведены сравнительные результаты улучшения прочностных характеристик нанокомпозитов. В экспериментальной части исследовано улучшение физико-механических свойств полимерного композиционного материала с наполнителем в виде модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ). По полученным данным, лучший образец, содержащий 0.1 % фторированных УНТ в составе композита, показал увеличение прочности на растяжение на 48 %.

Ключевые слова: прочность; полимерные композиционные материалы; углеродные нанотрубки; графен; оксид графена; функционализация; фторирование.

Исследовано влияния применения разных по структуре и свойствам углеродных нанонаполнителей, процентов их внесения и способов введения, что позволяет получить материалы с требуемым сочетанием свойств.

Среди всего разнообразия нанодобавок, УНТ рассматриваются в качестве наполнителя с большим потенциалом для улучшения физико-механических свойств. Углеродные нанотрубки показали лучшее влияние на прочность, чем остальные наполнители. Также из обзора научной литературы выявлен большой потенциал модификаций и функционализации углеродных нанонаполнителей для раскрытия их полного потенциала в качестве наполнителей композитов.

В экспериментальной части, основным сырьем для проведения исследований влияния модифицированных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики эпоксидного связующего, является: эпоксидная смола BFE-170, отвердитель Л-19 и фторированные углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производство ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов). Полученные с различным процентом добавки образцы полимеризовались и испытывались на универсальной испытательной машине Testometric M350-5AT. Результаты представлены на рис. 1.

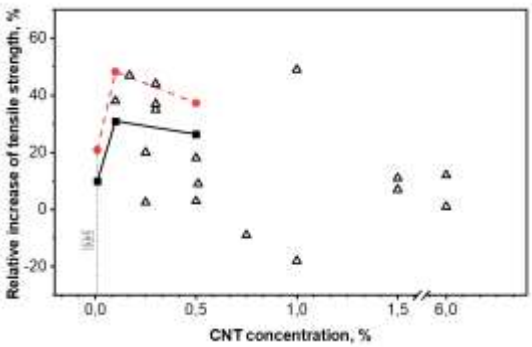


Рис.1. Относительное увеличение прочности на разрыв композитов с исходными УНТ (закрашенные квадраты, сплошная линия) и фторированными УНТ (закрашенные круги, пунктирная линия). Не закрашенные треугольники – литературные данные по армированным композитам [1 – 13].

Полученные в результате исследования данные по увеличению прочностных характеристик превос-

ходят литературные. Только в работе [14] получено такое же увеличение прочности на разрыв, как и в наших экспериментах, однако количество введенных в эпоксидную матрицу многостенных модифицированных нанотрубок в 10 раз больше, чем в нашем эксперименте.

Основным результатом проведенной работы стало уменьшение процента наноуглеродной добавки за счёт фторирования УНТ.

Список используемых источников

1. Influence of different nanomaterials on the mechanical properties of epoxy matrix composites / S. M. Aldousari, H. S. Hedia, A. Thobiani, N. Fouda // Materials tesning, 2018, Vol. 60, pp. 6.

2. Effects of the nanofillers on physical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites: comparison of graphene nanoplatelets and multiwall carbon nanotubes / S. Dul, A. Pegoretti, L. Fambri // Journal of Nanomaterials, 2018, Vol. 8 (9), pp. 674-680.

3. Mechanical and low-velocity impact properties of epoxy-composite beams reinforced by mwcnts / R. Mehdi, F. Saeed // Journal of Composite Materials, 2018, Vol. 0 (0), pp. 1–13.

4. Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplate reinforced polymer nanocomposites // M. Y. Shen, T.Y. Chang, T. H. Hsieh, Y. L. Li, C. L. Chiang, Y. Hsiharng, M. C. Yip // Journal of Nanomaterials, 2013, Vol. 2013, pp. 9.

5. One-step surface modification of graphene oxide and influence of its particle size on the properties of graphene oxide, epoxy resin nanocomposites / M. Huskić, S. Bolka, A. Vesel, M. Mozetič, A. Anžlovar, A.Vizintine, E. Žagar // European Polymer Journal, 2018, Vol. 101, pp. 211–217.

6. Basalt fiber–epoxy laminates with functionalized multi-walled carbon nanotubes / W. Chen, H. Shen, M. L. Auad, C. Huang, S. Nutt // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, Vol. 40 (8), pp. 1082–1089.

7. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites / F. H. Gojny, M. H. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, Vol. 36 (11), pp. 1525–1535.

8. Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: carbon nanotubes and short carbon fibers / S. Rahmanian, A. R. Suraya, M. A. Shazed, R. Zahari, E. S. Zainudin // Materials & Design, 2014, Vol. 60, pp. 34–40.

9. Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives / R. Aradhana, S. Mohanty, S. N. Kumar // Journal in Polymer, 2018, Vol. 141, pp. 109–123.

10. Mechanical and thermal transmission properties of carbon nanofiber-dispersed carbon, phenolic multiscale composites // A. Bhattacharyya, S. Rana, S. Parveen, R. Fangueiro, R. Alagirusamy, M. Joshi // Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 129 (5), pp. 2383–2392.

11. Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties // S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, Vol. 42(5), pp. 439–445.

12. Multiscale carbon nanotube−carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites / E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, R. C. Haddon // Langmuir, 2007, Vol. 23 (7), pp. 3970–3974.

13. Mechanical characterization of glass/epoxy polymer composites sprayed with vapor grown carbon nano fibers / S. Ali, Z. Boming, W. Changchun // Pakistan: 11th Int. Bhurban Conf. on Applied Sciences & Technology (IBCAST) Islamabad, 2014, pp. 52–56.

14. Characterization of epon 862 reinforced with functionalized mcnt's / M. Theodore, M. Hosur, J. Thomas, S. Jeelani // Composite materials, 2007, Vol. 13, pp. 68-77.

CARBON NANOFILLERS USED INEPOXY POLYMERIC COMPOSITES: A REVIEW

ABSTRACT

In the overview part of the paper, scientific publications on polymer composites based on epoxy resins, which are the main competitor to many traditional structural materials, are studied. The review of carbon nanofillers for composite materials, such as graphene, graphene oxide, carbon nanotubes, etc., is reviewed. Methods for introducing them into a binder are considered, and comparative results of improving the strength characteristics of nanocomposites are presented. In the experimental part, the improvement in the physical-mechanical properties of a polymer composite material using a filler in the form of modified carbon nanotubes was studied. As a result of the data obtained, the best sample containing 0.1% fluorinated CNTs in the composition of the composite showed an increase in tensile strength by 48%.

Keywords: strength, polymer composite materials, carbon nanotubes; graphene; graphene oxide, functionalization, fluorination.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКЦИИ ООО «НАНОТЕХЦЕНТР» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Хозин Вадим Григорьевич*
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань
Абдрахманова ЛяйляАбдулловна
д.т.н., профессор, профессор кафедры,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань
Низамов Рашит Курбангалиевич
д.т.н., профессор, ректор,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань
Хантимиров Аяз Габдрашитович
аспирант,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань
Мустафина Алия Робертовна
магистрант,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань
**Автор-корреспондент (участник):*
khozin.vadim@yandex.ru

Vadim Khozin*
Dr. in Engineering, professor, head of faculty,
KSUAE,
Russia, Kazan
Lyalya Abdrakhmanova
Dr. in Engineering, professor,
KSUAE,
Russia, Kazan
Rashit Nizamov
Dr. in Engineering, professor, principal,
KSUAE,
Russia, Kazan
Ayaz Khantimirov
postgraduate student,
KSUAE,
Russia, Kazan
Alia Mustafina
master student,
KSUAE,
Russia, Kazan
**Corresponding (participant) author:*
khozin.vadim@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены результаты модификации строительных полимеров: линейного (поливинилхлорида) и сетчатого (эпоксидного) углеродными наноструктурами, выпускаемыми ООО «Нанотехцентр».

Ключевые слова: поливинилхлорид; эпоксидный полимер; углеродные наноструктуры.

Рассмотрен метод наномодификации путем введения в матрицу полимеров наночастиц. Во-первых, этот способ вписывается в традиционные технологии получения строительных материалов и изделий, что немаловажно для строительной индустрии. Во-вторых, еще в 2008 году академик С. Алдошин определил, что «цель работ, проводимых в области полимерных наноматериалов – это создание полимерных нанокомпозитов, модифицированных за счет введения наночастиц». В основе нашей работы лежит идея, состоящая в том, что наночастицы заполняют структурные дефекты (межфазных границ) в композитах, обладая при этом высокой адсорбционной и химической активностью, образуют физические или химические связи. Это могут быть как полимерная матрица, так и другие компоненты композиции. В результате структурный элемент ослабления (дефект, неоднородности) превращается в усиливающий и уплотняющий центр, обеспечивающий эффект при потенциально меньших объемных долях. Область ультрамикродоз наноструктур представляет очевидный интерес с точки зрения технических и экономических показателей получаемых композитов.

Ранее авторами была рассмотрена эффективность наномодификации эпоксидных связующих многослойными УНТ фирмы «Arkema» и однослойными УНТ компании ООО OCSiAl [1,2].Совсем недавно начаты исследования по использованию в материалах на основе эпоксидного олигомера и поливинилхлорида углеродных наноструктур марки «Таунит»на различных носителях в интервале концентраций от 0.0001 до 0.1 % [3].

В этой работе для наномодификации ПВХ-композиций и эпоксидных полимеров использованы следующие виды наноструктур:

- сухие агломерированные многослойные углеродные нанотрубки«Таунит»;
- водная коллоидная дисперсия углеродных нанотрубок марки "Таунит-М", стабилизированная фенолформальдегидной смолой (ФФС)в слабощелочной среде (содержание ФФС – 1%; УНТ "Таунит М" – 2% маркиAV-73).
- водная коллоидная дисперсия графеновых нанопластинок (ГНП), стабилизированная фенолформальдегидной смолой в слабощелочной среде (ФФС – 1%; ГНП – 1% маркиAV-74).
- порошок углеродных нанотрубок марки «Таунит-М», функционализированных алкильными группами газофазным методом (содержание алкильных групп 11.5% марки«Таунит-М»$_{функ}$).

При любом виде модификации ПВХ, ставя задачи по улучшению свойств материалов, както прочностных, теплофизических и др., а для продукции строительного назначения, в первую очередь, это, конечно, механических, необходимо еще решать вопросы повышения стабильности ПВХ-композиций и облегчения условий их переработки в расплаве. Сравнительные показатели свойств композиций при концентрации 0.001 масс.ч. углеродных наноструктур на 100 масс.ч. ПВХ показали, что показатель текучести рас-

плава увеличивается в 2 раза при использовании дисперсии МУНТ (AV-73) и в 1.5 раза при использовании сухих функционализированных МУНТ. В то же время,дисперсия ГНП не снижает, а даже несколько увеличивают вязкость расплава. Во всех трех случаях термостабильность возрастает более, чем в 2 раза. По показателю прочности на растяжение наиболее эффективной является добавка функционализированных УНТ «Таунит-М»$_{функ}$. Во всех случаях введение микродоз нанодобавок осуществлялось через предварительно подготовленные их суперконцентраты в ПВХ.

Наномодификации эпоксидных полимеров углеродными нанотрубками, как не функционализированными, так и функционализированными, посвящено много работ. В [4] дается анализ проблем наномодификации эпоксидных полимеров углеродными нанотрубками. В работе [5] проанализированы результаты работ в области модифицирования УНТ и создания композитов с их участием для получения материалов нового поколения.

Для приготовления образцов выбрано два варианта последовательности введения углеродных наноструктур в рецептуру связующего:

1. Эпоксидная смола + модифицирующая добавка + аминныйотвердитель;

2. Аминный отвердитель + модифицирующая добавка + эпоксидная смола.

Режим отверждения композиции:

1. Выдержка в течение 24 часов при комнатной температуре.

2. Термообработка при температуре 80°С в течение 6 часов.

Из полученных данных следует, что время гелеобразования при введении УНТв отвердитель значительно меньше по сравнению с введением их в эпоксидную смолу (1 вариант совмещения), однако при этом содержание гель-фракции оказывается на уровне контрольных образцов или несколько выше. Следует отметить, что текучесть композиции после совмещения всех компонентов оказывается выше при втором варианте приготовления связующего, что, очевидно, и способствует ускорению отверждения.

Концентрационные изменения технических свойств при наномодифицировании имеют специфику в зависимости от вида углеродных структур, а именно дисперсии УНТ имеют оптимум свойств при концентрациях на порядок ниже, чем в случае использования функционализированных углеродных нанотрубок. Исследования показали при этом формирование разных типов микрогерогенных структур, что и отражается на различиях в свойствах наномодифицированных эпоксидных композитов.

Список используемых источников

1. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В. Г. Хозин, Л. А. Абдрахманова, Р. К. Низамов // Строительные материалы. – 2015. – №2. – С. 25-33.

2. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными трубками / В. Г.Хозин, Р. К. Низамов, Л. А. Абдрахманова // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С.55-61.

3. Особенности наномодификации строительных полимеров (поливинилхлорида и эпкосидных) / Л. А. Абдрахманова, Р. К. Низамов, В. Г. Хозин // Сборник трудов XYIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров._ Нижний Новгород. – 2019. – Т. 2. – С. 67.

4. Эпоксидные композиционные материалы с углеродыминанотрубками / В. И. Иржак // Успехи химии. – 2011. – № 80 (8). – С. 821-840.

5. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79 (11). – С.1027-1063.

THE POSSIBILITIES OF APPLICATION OF PRODUCTS OF NANOTECHCENTER LLC FOR OBTAINING POLYMER NANOCOMPOSITES OF CONSTRUCTION PURPOSES

ABSTRACT

The results of modification of building polymers: linear (polyvinyl chloride) and mesh (epoxy) carbon nanostructures produced by LLC "Nanotechcenter" are considered.

Keywords: polyvinyl chloride, epoxy polymer, carbon nanostructures.

КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ, В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИРДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Черняк Сергей Александрович*
к.х.н., старший научный сотрудник,
химический факультет,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Бурцев Александр Алексеевич,
аспирант,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Максимов Сергей Владимирович
Инженер, к.ф.-м.н.,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Маслаков Константин Игоревич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Савилов Сергей Вячеславович
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Лунин Валерий Васильевич
д.х.н., профессор,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
chernyak.msu@gmail.com

Sergei Chernyak*
PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Department of Chemistry,
Russia, Moscow
Alexander Burtsev
PhD student,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Sergey Maksimov
PhD, Engineer,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Konstantin Maslakov
PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Sergey Savilov
Dr.Habil, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
Valery Lunin
Dr.Habil, Full Professor,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
**Corresponding (participant) author:*
chernyak.msu@gmail.com

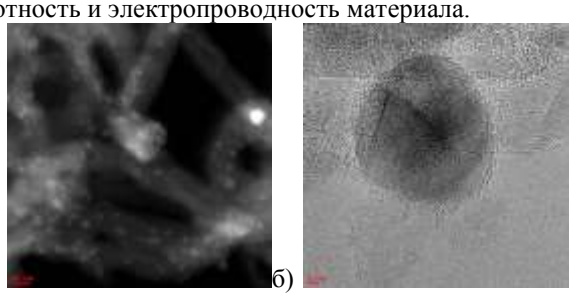
АННОТАЦИЯ

С использованием искрового плазменного спекания синтезированы новые каталитически активные материалы на основе плотных каркасов из углеродных нанотрубок, поверхность которых декорирована наночастицами металла. Последние, в свою очередь, покрыты углеродными оболочками, которые защищают металл от окисления на воздухе и позволяют использовать такие материалы в катализе, минуя стадию восстановления. Получены системы на основе железа и кобальта, образцы продемонстрировали высокие значения конверсии и селективности в процессах гидрирования CO и CO_2.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; искровое плазменное спекание; компактизация; наночастицы металлов; гидрирование CO; гидрирование CO_2.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются единственным углеродным наноматериалом, который широкомасштабно производится и применяется в промышленности. Уникальных набор физико-химических и механических свойств позволяет создавать на основе УНТ высокопрочные, лёгкие, электро- и теплопроводящие композитные материалы, электроды, сенсоры, устройства хранения энергии [1]. Вместе с тем, низкая насыпная плотность и порошковость УНТ препятствует их ещё более широкому применению. В данной работе рассмотрено использование метода искрового плазменного спекания (ИПС) для получения каталитически активных композитных материалов на основе УНТ и наночастиц металлов. Методика ИПС заключается в быстром нагреве и компактизации образца за счёт подачи электрического тока одновременно с высоким давлением [2].

В данной работе обработке методом ИПС подвергались системы, включающие в себя УНТ, модифицированные наночастицами оксидов железа и кобальта методом пропитки окисленного углеродного материала из растворов нитратов (рис. 1,а). Методами РФЭС, ПЭМ и РФА доказано, что в условиях обработки оксиды восстанавливаются до металлов и покрываются углеродными оболочками слоистой структуры, которые препятствуют повторному окислению ядра (рис. 1,б) [3]. Выявлено, что, варьируя условия обработки, можно получать частицы разного размера и с разной толщиной оболочки, изменять плотность и электропроводность материала.



а) б)

Рис.1. Изображение ПЭМ исходного образца Fe_2O_3/УНТ (а) и наночастицы железа, покрытой уг-

лерродной оболочкой, в спечённом при 800 °C образце (б).

Для испытания полученных материалов их использовали в качестве катализаторов процессов гидрирования CO и CO_2 в углеводороды. Реакцию гидрирования CO проводили при давлении 20 атм и температурах 220 – 300 °C, а CO_2 – в сверхкритических условиях при давлении 85 атм и температурах до 400 °C. Показано, что полученные образы обладают высокой активностью и селективностью в указанных процессах, причём эти параметры зависят от условий обработки ИПС.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методики получения компактных и плотных каталитически активных систем на основе кобальта, железа и УНТ, которые не требуют предварительного восстановления при использовании в гидрировании оксидов углерода. Все образцы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа и изучены.

Список используемых источников

1. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications / De Volder M. F. L., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart J. // Science, 2013, Vol. 339, pp. 535-539.

2. Влияние искрового плазменного спекания на состав, структуру и электропроводность азотзамещенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами кобальта / С. А. Черняк, А. С. Иванов, К. И. Маслаков, Р. Ю. Новоторцев, Д. Ни, С. В. Савилов, В. В. Лунин // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 10. – С. 1545-1550.

3. 3D Frameworks with Variable Magnetic and Electrical Features from Sintered Cobalt-Modified Carbon Nanotubes / S. V. Savilov, S. A. Chernyak, M. S. Paslova, A. S. Ivanov, T. B. Egorova, K. I. Maslakov, P. A. Chernavskii, L. Lu, V. V. Lunin // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, Vol. 10, no. 24, pp. 20983-20994.

FRAMEWORKS OF CARBON NANOTUBES MODIFIED BY METAL NANOPARTICLES FOR CATALYTIC HYDROGENATION OF CARBON OXIDES

ABSTRACT

New catalytically active materials based on dense frameworks of carbon nanotubes, the surface of which is decorated with metal nanoparticles, were synthesized using spark plasma sintering. Surface of carbon nanotubes in these materials are covered with carbon shells, which protect the metal from oxidation in air and allow the use of such systems in catalysis without the reduction stage. The catalysts based on iron and cobalt were obtained: they showed high conversion and selectivity in the hydrogenation of CO and CO_2.

Keywords: carbon nanotubes, spark plasma sintering, compaction, metal nanoparticles, CO hydrogenation, CO_2 hydrogenation.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Элбакян Лусине Самвеловна*
к.ф.-м.н., доцент, ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
Запороцкова Ирина Владимировна
д.ф.-м.н., профессор, директор ИПТ, ВолГУ,
Россия, г. Волгоград
**Автор-корреспондент (участник):*
lusniak-e@yandex.ru

Lusine Elbakian*
Candidate of P.-M. Sc., professor, VolSU,
Russia, Volgograd
Irina Zaporotskova
Doctor of P.-M. Sc, Professor, director IPT, VolSU,
Russia, Volgograd
**Corresponding (participant) author:*
lusniak-e@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию механизма создания композитного полимерного материала на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, допированного углеродными нанотрубками (УНТ). Выполнены экспериментальные исследования эксплуатационных характеристик полученных материалов, выполнены теоретические расчеты процесса адсорбционного взаимодействия ПММА с УНТ различного диаметра и хиральности.

Ключевые слова: метилметакрилат; углеродные нанотрубки; модифицирование; прочностные свойства; твердость; DFT расчеты.

Нами исследован полимерный материал на основе метилметакрилата (мономеры сложного эфира метакриловой кислоты), бутилметакрилата (мономеры сложного эфира бутакриловой кислоты), а также метакриловой кислоты. Выбранные мономеры достаточно известные и широко используемы в промышленности, медицине и в быту [1, 2].

На рис. 1 представлен полимерный порошок в начальном состоянии и после введения УНТ, до и после процесса полимеризации.

Рис. 1. Полимерный материал на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты: а) без УНТ до процесса полимеризации; б) с содержанием УНТ 0.05 масс. % до процесса полимеризации; в) без УНТ после процесса полимеризации; г) с содержанием УНТ 0.05 масс. % после процесса полимеризации.

Образцы полимерного нанокомпозита с различным процентным содержанием УНТ (от 0.01 масс. % до 0.05 масс. %) подвергались испытаниям для определения наиболее значимых прочностных характеристик исследуемого материала. Также данные характеристики исследовались и у образцов полимера, не содержащих УНТ.

Во-первых, приготовленные образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКСМ-14 [9 – 11].

На рис. 2. представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них. Также указаны планки погрешности (по вертикальной оси) при измерении твердости в 7 – 10 различных местах для каждого образца.

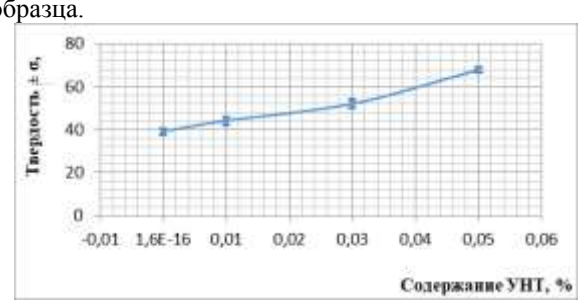


Рис. 2.

Далее была измерена предельно допустимая нагрузка, т.е. определена разрушающая нагрузка приготовленных образцов с разным процентным содержанием УНТ и образца без них (базового образца сравнения).

Измерения проводились с использованием универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Полученные значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов с разным процентным содержанием УНТ

На рис. 3 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.

Анализ результатов позволил сделать вывод о том, что введение УНТ в общий объем полимерной матрицы в количестве 0.05 масс. % обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных характеристик полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики.

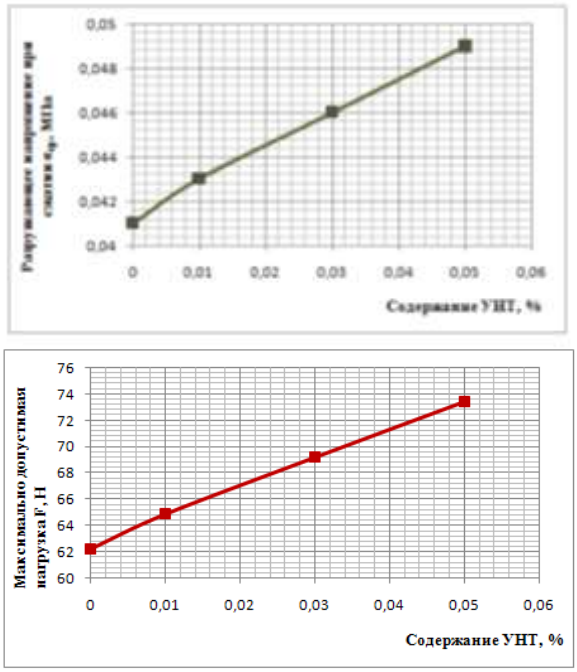


Рис 3.

Нами были выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия однослойных УНТ типа (8,8), (7,1), (9,0), (8,4) и (10,5), обладающих максимальной адсорбционной активностью при взаимодействии со структурными составляющими (мономерами) полиметилметакрилата, с фрагментом полиметилметакрилата $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$, состоящего из трех структурных единиц (n = 3).

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что все выбранные УНТ могут образовывать стабильные комплексы с фрагментом ПММА, содержащим три структурные единицы. Расстояния взаимодействия характерны для физической адсорбции.

Список используемых источников

1. Углеродные и не углеродные наноматериалы. и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства / И. В. Запороцкова // Волгоград: Изд-во ВолГУ. 2009. 490 с.

2. Пат. 2117475 РФ Водная акриловая дисперсия для производства энтеральных лекарственных форм / Л. Г. Селезнев, В. А. Калашников, В. С. Троицкий, Т. Н. Петровская. 2003.

3. The composite polimer material with carbon nanotubes as new material in stomatology / I. V. Zaporotskova, L. S. Elbakyan, K. Yarovaya // International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014) Book of abstract France 7–11 Jule, France, Marseille, 2014, pp. 146.

THE NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYMETHYL METHACRYLATE DOPED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The work is devoted to the study of the mechanism of creation of a composite polymer material based on a triple copolymer of methyl methacrylate, buthylmethacrylate and methacrylic acid doped with carbon nanotubes (CNTS). Experimental studies of the operational characteristics of the obtained materials have been carried out, theoretical calculations of the process of adsorption interaction of PMMA with CNTS of different diameters and chirality have been done.

Keywords: methyl methacrylate, carbon nanotubes, modification, strength properties, hardness, DFT calculations.

ПЛОСКИЕ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Ягубов Виктор Сахибович*
аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, Тамбов
Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО ТГТУ Россия, г. Тамбов
Щегольков Алексей Викторович
аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, Тамбов
Сухоруков Артем Константинович
аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
vitya-y@mail.ru

Victor Yagubov*
PhD-student of the Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, Tambov, Russian
Alexandr Shchegolkov
PhD, associate of professor of the Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, Tambov, Russian Federation
Aleksei Shchegolkov
PhD-student of the Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, Tambov, Russian Federation
Alexey Tkachev
PhD, Professor of the Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, Tambov, Russian Federation
Artem Sukhorukov
PhD-student of the Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, Tambov, Russian
**Corresponding (participant) author:*
vitya-y@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлен лабораторный образец электронагревателя на основе кремнийорганического компаунда с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Рабочие параметры электронагревателя исследовали в диапазоне температур от -60 до +70 °С. С помощью бесконтактного метода измерения, проведено исследование распределения температурного поля на поверхности нагревателя. На основе анализа динамики значения потребляемого электрического тока обоснован эффект саморегулирования температуры. Выявлено, что работоспособность нагревателя при разрезании на отдельные части сохраняется.

Ключевые слова: МУНТ; кремнийорганический компаунд; электронагрев, наномодифицированный эластомер.

Современные тенденции развития материалов для электронагревателей направлены на разработку «умных» материалов, которые позволяют снизить затраты на электроэнергию и изготовить электронагреватели с новыми функциональными свойствами. В связи с этим, наблюдаются тенденции перехода от технологий, основанных на принципах применения высокоомных металлических проводников [1], к технологии, основанной на использовании полимерных матриц, модифицированных углеродными наноматериалами (УНМ). Такие нагреватели могут найти применение в устройствах, предназначенных для антиобледенительных систем [2], гибких нагревателях для космической техники [3] и предпусковых нагревателях дизельных двигателей [4]. Использование новых материалов позволяет разработать электрические нагреватели, которые имеют контролируемую скорость нагрева при различных значениях напряжения питания от источников как постоянного, так и переменного электрического тока [5].

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве модификатора в композитах позволяет создавать новые электропроводящие полимеры, характеристики которых могут изменяться в зависимости от внешних воздействующих факторов (механических, климатических и т. д.). Свойство саморегулирования связано с тем, что наномодифицированные полимерные композиции имеют положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС). Материалы с ПТКС изменяют значение электрического сопротивления в зависимости от температуры.

Сегодня на мировом рынке существуют такие фирмы, как «Raychem», «Eltrace», «Ceilhit» и др., занимающиеся производством нагревательных кабелей с эффектом саморегулирования. Однако нагрев поверхностей с большой площадью такими кабелями приводит к сложностям при монтаже, что значительно увеличивает стоимость их использования.

В связи с этим, основная цель настоящего исследования – изучение электрофизических и тепловых параметров образцов плоских нагревателей, обладающих эффектом саморегулирования.

В качестве основы плоских электронагревателей использовали кремнийорганический компаунд «Силагрем 8030» (ООО «Технология-Пласт», Люберцы, Россия). В качестве электропроводящего наполнителя использовали МУНТ «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов, Россия).

Методика изготовления композита основана на смешении компонентов с использованием вертикальной роторной мешалки HT-120 DX (DAIHAN Scientific, Южная Корея). Готовый композит формовали между двумя листами алюминиевой фольги толщиной 100 мкм (GRIFF, Москва, Россия). После формовки композит подвергали полимеризации при

температуре +80 °С. Используя представленную технологию, изготовили образец, показанный на рис. 1.

Рис.1. Внешний вид плоского электронагревателя на основе наномодифицированного эластомера.

Проведенные исследования показали, что плоские электронагреватели обладают эффектом саморегулирования температуры, поскольку при изменении температуры окружающей среды происходило изменение значения электрического тока (рис. 2).

На основании полученных данных было установлено, что при снижении температуры от -10 до -70 °С величина тока, протекающего в плоском электронагревателе с размерами 40 × 40 см, увеличивается с 2.6 до 3.65 А при напряжении переменного тока 220 В (рис. 2)

Технология изготовления плоского электронагревателя, а также его электрофизические свойства, обеспечивают возможность изменения уровня свойств саморегулирования и степень увеличения мощности при понижении температуры окружающей среды.

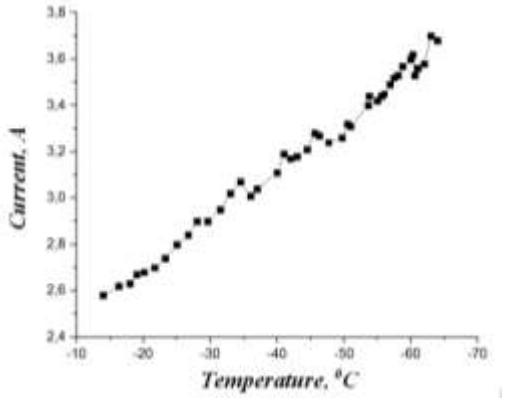


Рис.2. Температурная зависимость изменения электрофизических характеристик плоского электронагревателя, подключенного к источнику переменного тока напряжением 220 В.

Доказано, что эксплуатационные и технические характеристики плоского нагревателя сохраняются при разрезании его на отдельные части произвольной формы и при создании в нем сквозных отверстий (3 отверстия диаметром 9 мм), что подтверждается термограммами, показанными на рис. 3.

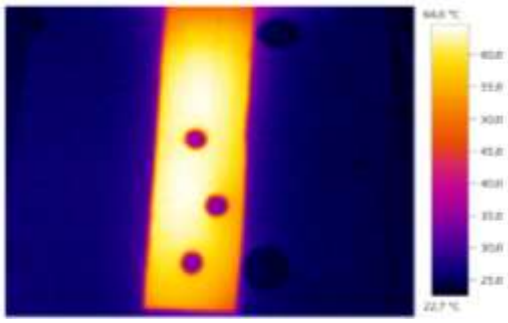


Рис.3. Термограмма нагревателя с отверстиями.

Проведенные исследования доказывают, что данные типы электронагревателей могут быть использованы в отраслях промышленности, где требуется равномерный нагрев поверхностей с большой площадью.

Список используемых источников

1. Сравнительный анализ характеристик открытых спиралей и ТЭНов в составе электронагревательных приборов / А. В. Козлов, А. С. Шаповалов, В. Я. Явчуновский // Вопросы прикладной физики. – 2008. – № 15. – С. 53-58.

2. Энергоэффективные композиционные электрообогреватели антиобледенительных систем / М. В. Халин, Е. И. Востриков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2012. – Т. 320. – №. 4. – С. 52-57.

3. Способ изготовления электронагревателей повышенной эффективности космических аппаратов негерметичного конструктивного исполнения / Н. В. Луконин, Г. В. Дмитриев, П. С. Морозов, И. Я. Шестаков // Решетневские чтения. – 2017. – №. 21-1. – С. 28–29.

4. Термоэлектрическая система предпускового подогрева картерного масла и запуска двигателя внутреннего сгорания / А. М. Новиков, А. В. Семенов, В. А. Иванов // Перспективы развития технического сервиса в агропромышленном комплексе. 2018. 211-216 с.

5. Ultra-thin and high-response transparent and flexible heater based on carbon nanotube film / Y. Kim, H. R. Lee, T. Saito, Y. Nishi // Applied Physics Letters, 2017, Vol. 110, no. 15, pp. 1533014.

PLANE ELECTRIC HEATERS BASED ON NANOMODIFIED POLYMER

ABSTRACT

The paper presents a laboratory sample of an electric heater based on an organosilicon compound with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The operating parameters of the electric heater were investigated in the temperature range from -60 to +70 ° C. Using the non-contact measurement method, the temperature field distribution on the surface of the heater was studied. Based on the analysis of the dynamics of the value of the consumed electric current, the effect of temperature self-regulation is substantiated. It was revealed that the heater's operability during cutting into separate parts is preserved.

Keywords: MWCNT; organosilicon compound; electric heating, nanomodified elastomer.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Бурмистров Игорь Николаевич*
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО "СГТУ",
Россия, г. Саратов
Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО "СГТУ",
Россия, г. Саратов
Аншин Сергей Михайлович
ведущий эксперт,
НИТУ «МИСиС»,
Россия, г. Москва
Блохин Александр Николаевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Столяров Роман Александрович
к.т.н., преподаватель,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
Гороховский Александр Владиленович
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО "СГТУ",
Россия, г. Саратов
Жан-Поль Исси
почетный профессор,
бывший заведующий кафедрой,
Институт конденсированных сред и нанонаук,
Бельгия, Лёвен
**Автор-корреспондент (участник):*
glas100@yandex.ru

Igor Burmistrov*
DScEngin, Professor,
Yuri Gagarin SSTU,
Saratov, Russia
Nikolaj Gorshkov
PhD in engineering, Professor,
Yuri Gagarin SSTU,
Saratov, Russia
Sergej Anshin
leading expert,
NUST "MISIS",
Russia, Moscow
Alexander Blokhin
PhD in engineering, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia
Roman Stolyarov
PhD in engineering, Lecturer,
TSTU,
Tambov, Russia
Aleksandr Gorohovskij
DScChem, Professor,
Yuri Gagarin SSTU,
Saratov, Russia
Jean-Paul Issi
Professor emeritus, Former Head of Department,
Institute of Condensed Matter and Nanosciences,
Louvain-la-Neuve, Belgium
**Corresponding (participant) author:*
glas100@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано влияние соотношения различных типов термопластичных связующих основе полиолефинов и эластомеров на электропроводность композитов, наполненных заданным содержанием (10 масс. %) электропроводящей сажи. Представлена концентрационная зависимость проводимости, из которой определен перколяционный порог проводимости.

Ключевые слова: электропроводность; композит; эластомеры; термопласты; сажа.

В последние несколько десятилетий в целях повышения электропроводности полимерных композитов исследователями были приложены большие усилия в областиконтроля структуры проводящих полимерных композитов и формированию специальной перколяционной сетки проводящих наполнителей, в том числе формирования двойных перколяционных сеток, впервые предложенных Sumita [1].

Снижение порога перколяции в смесях взаимонерастворимых полимеров в результате создания эффекта двойной перколяции, в некоторых случаях может привести к снижению механических свойств материалов и возникновению трудностей при переработке [2,3]. Поэтому в данной работе мы исследовали смеси частично смешивающихся полимеров: термопластичные полимеры (гомополимер изотактического полипропилена, индекс течения расплава = 3) и два типа эластомеров на основе полиолефинов (стирол-этилен-бутилен-стирол (SEBS), пластифицированный индустриальным маслом И-40) с наноразмерной сажей (далее – СВ) PrintexXE 2-B, удельная площадь поверхности 1000 $м^2$/г. Основной целью этой работы является изучение образования двойной перколяционной сети наноструктурированного СВ в многокомпонентной полимерной смеси с различными композициями связующего.

Таблица 1.

Составы, наполненные 10 масс. % (4.8об. %) СВ.

Образец	Состав полимерного связующего, масс. %	
	PP	SEBS/И-40 = 10/8
PP-S-85	5	85
PP-S-75	15	75
PP-S-60	30	60
PP-S-40	50	40
PP-S-30	60	30
PP-S-10	80	10

Приготовление композита SEBS, И-40 и PP (SEBS/И-40 = 10/8) проводили на 2-валковом смесителе притемпературе 160 – 165 °С, с добавками0.5

масс. % Irganox 1010 и 0.5 масс.% Penta-1003. Соотношения PP и смеси SEBS/И-40 показаны в табл. 1.

Результат микроскопии показывают, что для разных соотношений PP/SEBS однородность распределения частиц сажи в матрице композита не одинакова (рис.1).

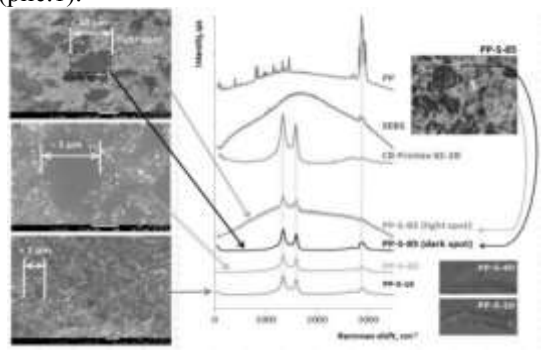


Рис.1. Структура и спектр комбинационного рассеяния композита CBPrintexXE 2-B с различным отношением SEBS/PP.

Светлые участки на микрофотографиях имеют спектр КР с полосами D и G (указывающие на наличие СВ) и значительную флуоресценцию, что характерно для полимера SEBS. Участки, которые выглядят темными на SEM и оптической микроскопии, показывают только полосы сажи без признаков линий SEBS или PP в спектре. Отсутствие видимых пиков, характерных для ПП в областях, содержащих много СВ, связано с высокой интенсивностью спектра сажи.

На основе рис.1 можно предположить, что СВ преимущественно расположен в эластомере (SEBS, пластифицированном индустриальным маслом), что может быть связано с хорошей смачиваемостью СВ промышленным маслом и более высокой подвижностью макромолекул SEBS, которые более легко диффундируют в наноструктурированные агрегаты СВ.

Влияние концентрации сажи на проводимость и порог перколяции были исследованы для образца с составом связующегоPP-S-60 (табл. 1). График $\log(\sigma_{dc})$-$\log(f-f_c)$ для концентраций выше порога перколяции показан на рис.2. Из этой линейной зависимости был найден порог перколяции f_c = 2.8 об.% и критическая константа t = 1.18.

Сравнительный анализ проводимости композитов на основе различных этилен-октеновых сополимеров приведен в работах[3 – 5].Порог перколяции композиционных композиций этилен-α-олефинового блок-сополимера (OBC) составляет 2.5 об. %, то есть значительно ниже, чем у композиций статистического сополимера этилена и α-олефина (ORC), составляющий 9 об. %, как сообщалось в нашей предыдущей работе [5]. Значительные различия в проводимости на переменном токе могут быть объяснены наличием различных фаз в композитной кристаллической фазе, аморфной подвижной фазе и интерфазе с различной ориентацией MWCNT.

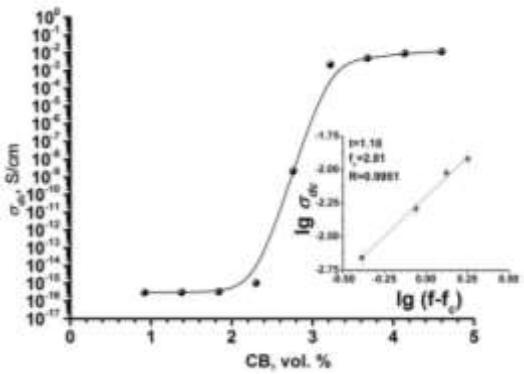


Рис.2. Влияние содержания наполнителя на проводимость композитов (вставка: график $\log(\sigma_{dc})$-$\log(f-f_c)$ для определения критического показателя t).

Для сравнения влияния различных связующих были исследованы образцы с различными типами полимерных матриц (полистирол и этилен-1-октен-статистический сополимер). При замене SEBS на статистический сополимер этилена-α-олефина (LuceneLC170) мы получаем композиты с проводимостью до $\sigma = 4 \cdot 10^{-2}$См/см. Как видно из представленных результатов, система, основанная на пластифицированной SEBS, намного эффективнее.

Показано, что организация структуры связующего может изменять проводимость композитов на 5 порядков, вплоть до 10^{-6}–10^{-1}См/см и обеспечивать перколяционный порог до 2.9 об.% углеродной сажи, что близко к значениям, полученным для MWCNT.Значительное влияние соотношения компонентов связующего на проводимость объясняется локализацией электропроводящего наполнителя в эластомерной фазе, что обеспечивает создание проводящей сети композитом с существенно более высоким содержанием наполнителя и более низким сопротивлением туннелирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19121\18.

Список используемых источников

1. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends / M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa, S. Asai, K. Miyasaka, M. Tanemura // Journal of Colloid. Pol. Sci., 1992, Vol. 270, pp. 134-139.

2. Controlling morphology, electrical, and mechanical properties of polymer blends by heterogeneous distribution of carbon nanotubes / Ye. Mamunya, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre // Journal of Polymer Composites, 2016, Vol. 37, pp. 2467-2477.

3. Design of electrical conductive composites: tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends / C. Mao, Y. Zhu, W. Jiang // Journal of ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, Vol. 4 (10), pp. 5281-5286.

4. A new approach to construct segregated structures in thermoplastic polyolefin elastomers towards improved conductive and mechanical properties / T. Li, L. F. Ma,

R. Y. Bao, G.-Q. Qi, W. Yang, B.-H. Xie, M.-B. Yang // Journal of Materials Chemistry, 2015, Vol. 3, pp. 5482-5490.

5. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT / I. Burmistrov, N. Gorshkov, I. Ilinykh, D. Muratov, E. Kolesnikov, S. Anshin, I. Mazov, J.-P. Issi, D. Kusnezov // Journal of Compos. Sci. Technol., 2016, Vol. 129, pp. 79-85.

ELECTRIC CONDUCTING COMPOSITES BASED ON MIXTURES OF POLYOLEFIN ELASTOMERS WITH THERMOPLASTES MODIFIED BY NANODISPERSED CARBON FILLERS

ABSTRACT

The influence of the ratio of various types of thermoplastic binders based on polyolefins and elastomers on the electrical conductivity of composites filled with a given content (10% wt.) Of electrically conductive carbon black was studied. The concentration dependence of conductivity is presented, from which the percolation threshold of conductivity is determined.

Keywords: electrical conductivity, composite, elastomers, thermoplastics, soot.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВОЙ СМЕСИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Столяров Роман Александрович*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., заведующий кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., заведующий кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Чапаксов Николай Андреевич
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Матвеинцев Антон Викторович
ФГУП «Крыловский государственный научный центр»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Шевцова Ольга Владимировна
магистрант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
stolyarovra@mail.ru

Roman Stolyarov*
PhD. associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov ***Aleksey Tkachev***
DScof technology, head of the Department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Nariman Memetov
PhD., head of the Department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Nikolay Chapaksov
graduate student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Anton Matveentsev
Krylov State Research Centre,
Russia, St. Petersburg
Olga Shevcova
master student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
stolyarovra@mail.ru

АННОТАЦИЯ

На основе силиконовой смеси холодной вулканизации были получены нанокомпозиционные материалы, модифицированные многостенными углеродными нанотрубками. Проведено исследование влияния концентрации модификатора на радиофизические свойства материалов. Установлено, что наибольшей эффективностью экранирования электромагнитного излучения радиочастотного диапазона обладают материалы, содержащие 10масс.%нанотрубок.

Ключевые слова: силиконовый композит; углеродные нанотрубки; электромагнитное излучение.

В настоящее время интерес к исследованию и применению новых полимерных нанокомпозиционных материалов, эффективных для экранирования электромагнитного излучения (ЭИ) [1], необычайно высок.Такие исследования активно ведутся во многих мировых научных центрах и лабораториях. В качестве функциональных компонентов в полимерные матрицы вводят углеродные наноматериалы. Одними из наиболееперспективных являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) [2 – 4].Среди полимерных матриц следует выделить силиконовые материалы, поскольку они обладают хорошими механическими свойствами и химической стойкостью, но они практически прозрачны для электромагнитного излучения. Повысить экранирующие свойства силиконов можно, используя углеродные наноматериалы. Более того, экранирующие свойства силиконовых композитов на сегодняшний день остаются малоизученными, а имеющаяся информация является достаточно скудной.

Поэтому в настоящей работе в качестве объекта исследований электромагнитных свойств были выбраны нанокомпозиционные силиконовые материалы с различной концентрацией МУНТ.

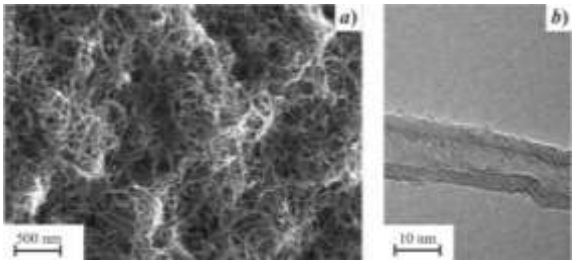


*Рис 1.*а) СЭМиb) ТЭМ-изображенияМУНТ «Таунит-М».

В работе были использованы МУНТ «Таунит-М», рис. 1,полученные методом каталитического пиролиза природного газа с использованием Ni/Mg катализатора при атмосферном давлении и температуре 620^0С в ООО "НаноТехЦентр"(г. Тамбов). В качестве полимерной основы использована силиконовая смесь холодной вулканизации марки Эластомол д 115.

Получение материалов осуществлялось следующим образом. В полимерную основу вносилось необходимое количество МУНТ. Далее смесь перемешивалась на механической мешалке в течение 10 мин, после чего полученный материал равномерно наносится на полиэтиленовую подложку и выдержи-

вается при комнатной температуре до полного отверждения.

Данным способом были получены композиты, содержащие от 2 до 10 масс.% МУНТ.

Потери мощности электромагнитного излучения при прохождении через материал возникают в результате следующих явлений: отражения (и/или многократных отражений) и поглощения [1]. Сумма всех потерь ЭИ называется эффективностью экранирования (*SE*).

На рис.2 изображены частотные зависимости эффективности экранированияSEдля материалов с различным компонентным составом.

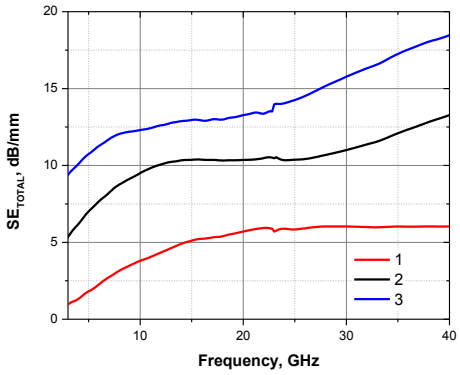


Рис. 2. Показатели эффективности экранирования электромагнитного излучения полученных материалов, номера образов соответствуют: 1) 2 масс.%, 2) 5 масс.%, 3) 10 масс.%.

Получены полимерные нанокомпозиционные материалы, содержащие многостенные углеродные нанотрубки. Исследованы концентрационные зависимости радиофизических свойств материалов в частотном диапазоне от 3 до 40 ГГц.Максимальное значение эффективности экранирования составило 12.3 дБ в диапазоне от 8 до 12 ГГц при концентрации МУНТ10масс. %.

Список используемых источников

1. From black nesstoin visibility – Carbon nanotubes roleint heat tenuation of and shielding from radiowavesfor *stealth* technology / A. Kolanowska, D. Janas, A. P. Herman, R. G. Jedrysiak, T. Gizewski, S. Boncel // Carbon, 2018, Vol. 126, pp. 31 - 52.

2. Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotubes-reinforced EMA nanocomposites / U. Basuli, S. Chattopadhyay, C. Nah, T. K. Chaki // Pol. Comp., 2012, Vol. 33, pp. 897-903.

3. Lightweight and Anisotropic Porous MWCNT/WPU Composites for Ultrahigh Performance Electromagnetic Interference Shielding / Z. Zeng, H. Jin, M. Chen, W. Li, L. Zhou, Z. Zhang // Advanced Functional Materials, 2016, Vol. 26, pp. 303-310.

4. Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced polyurethane composites as electromagnetic interference shielding materials / T. K. Gupta, B. P. Singh, S. Teotia, V. Katyal, S. R. Dhakate, R. B. Mathur // J. of Pol. Res., 2013, Vol. 20, pp.169-176.

COMPOSITES BASED ON A SILICONE MIXTURE MODIFIED BY MULTI-WALL CARBON NANOTUBES FOR ELECTROMAGNETIC RADIATION SCREENING

ABSTRACT

Based on the silicone mixture of cold vulcanization, nanocomposite materials modified with multi-walled carbon nanotubes were obtained. A study is made of the effect of modifier concentration on the radiophysical properties of materials. It has been established that materials containing 10 wt.% nanotubes have the greatest efficiency of shielding electromagnetic radiation of the radio frequency range.

Key words: silicone composite, carbon nanotubes, electromagnetic radiation.

МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОДОМ

Столяров Роман Александрович*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., заведующий кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Бурмистров Игорь Николаевич
д.т.н., профессор,
СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов
Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Блохин Александр Николаевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
stolyarovra@mail.ru

Roman Stolyarov*
PhD. associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Aleksey Tkachev
DSc of technology, head of the Department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
Igor Burmistrov
DSc of technology., Professor,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russia
Tatyana Pasko
PhD. associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alexander Blokhin
PhD. associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
stolyarovra@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Модификация МУНТ проводилась при высокотемпературном отжиге в присутствии йода. Было обнаружено изменение в структуре и электропроводности ансамблей модифицированных многостенных углеродных нанотрубк.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; галогены; модификация; структура; электропроводность.

В работе были использованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) «Таунит-М» промышленно производимые в ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов). В данной работе модификацию структуры многостенных углеродных нанотрубок осуществляли посредством высокотемпературной обработки в присутствии йода. Для характеризации структуры нанотрубок использованы методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS). Измерение электропроводности ансамблей МУНТ проводили с помощью метода импедансной спектроскопии (IS).

СЭМ и ПЭМ-изображения модифицированных МУНТ представлены на рис. 1.

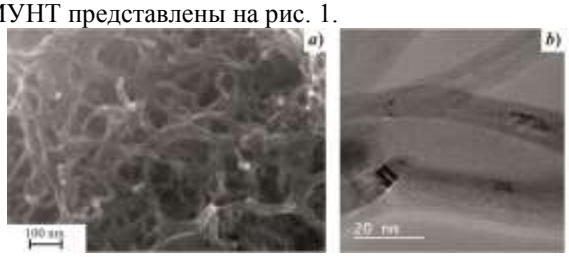


Рис 1. a) СЭМ и *b*) ПЭМ-изображения модифицированных МУНТ.

В результате модификации йодом происходит деформация структуры МУНТ и разрушение их внешних слоев вплоть до образования вместо них деструктурированной углеродной пленки (рис. 2,*b*). Также в процессе модификации образуются соединения отдельных, близко расположенных нанотрубок посредством деструктурированных внешних слоев (рис. 2,*a*). Механизм деформации нанотрубок при термической модификации схематически изображен на рис. 3.

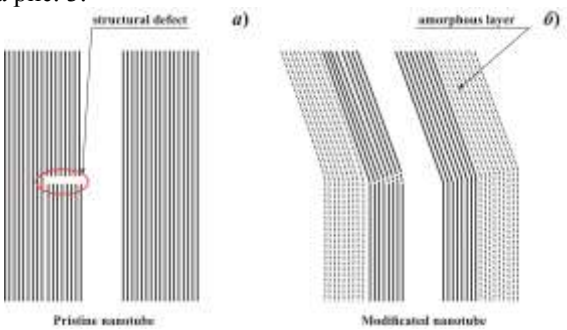


Рис 2. Механизм деформации нанотрубок при термической модификации.

На представленных изображениях (рис. 2) отчетливо видны соединения отдельных нанотрубок в единый монолит. Агломераты углеродных нанотрубок представляют обычно объекты размером от единиц до сотен микрометров. МУНТ в них спутаны и соединяются друг с другом посредством простого контакта. В термически модифицированных агломератах отдельные нанотрубки прочно соединены между собой деструктурированными внешними слоями и образуют единую электропроводящую структуру.

На рис. 3 представлены зависимости электропроводности от частоты модифицированных и исходных нанотрубок.

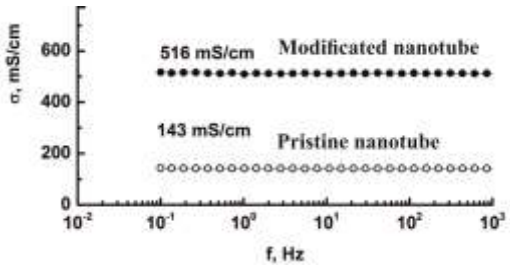


Рис 3. Частотная зависимость электропроводности модифицированных МУНТ.

Увеличение электропроводности модифицированных нанотрубок по сравнению с контрольными можно объяснить несколькими известными механизмами: интеркалированием или адсорбированием йода, кислорода, или изменением структуры МУНТ. Адсорбция кислорода или йода должна вызывать увеличение проводимости и сильное p-легирование МУНТ. Увеличение проводимости за счет модификации кислородом и йодом МУНТ не может превышать десятков процентов. Кроме того, их высокого содержания в наших образцах зафиксировано не было.

Таким образом, ПЭМ и СЭМ исследования показали, что нанотрубки в результате высокотемпературной модификации в присутствии йода соединились между собой. Механические электропроводящие контакты в данной структуре возможны лишь между отдельными агломератами. В результате соединения нанотрубок общее количество "свободных" контактов уменьшается в разы, и как следствие, происходит увеличение электропроводности модифицированного материала практически в 4 раза.

MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES MODIFIED BY IODINE

ABSTRACT

The modification of MWCNTs was carried out during high-temperature annealing in the presence of iodine. A change was found in the structure and electrical conductivity of ensembles of modified multi-walled carbon nanotubes.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, halogens, modification, structure, electrical conductivity.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ag/МУНТ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Столяров Роман Александрович*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Литовка Юрий Владимирович
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Дьяков Игорь Алексеевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Коренков Виктор Васильевич
к.ф.-м.н., ведущий специалист,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов
Дудин Алексей Олегович
магистрант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
stolyarovra@mail.ru

Roman Stolyarov*
PhD., associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia ***Yuri Litovka***
DSc of technology, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Igor Dyakov
PhD., head of the Department,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Victor Korenkov
PhD., Leading Specialist,
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia
Alexey Dudin
master student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
**Corresponding (participant) author:*
stolyarovra@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе подробно рассмотрена технология получения серебряных электрохимических покрытий, содержащих многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Определены и описаны основные параметры электроосаждения и характеристики серебряных покрытий, влияющие на их износостойкость и переходное электрическое сопротивление. Проведено исследование воздействия МУНТ на шероховатость, структуру, трибологические и электромеханические свойства серебряных покрытий, полученных при добавлении нанотрубок в электролит в диапазоне концентраций от 0 до 80 мг/л.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; износ; коэффициент трения; переходное электрическое сопротивление; серебро; многостенные углеродные нанотрубки; наноиндентирование.

На сегодняшний день множество методов повышения износостойкости и снижения переходного сопротивления основаны на технологиях нанесения различного рода покрытий толщиной до нескольких микрометров, обладающих высокой микротвердостью, низким коэффициентом трения, низкой шероховатостью и содержащих такие компоненты, как нанотрубки. Одним из таких методов является нанесение гальванических покрытий из электролитов с добавлением наноматериалов.

Целью работы является получение серебряных гальванических покрытий с улучшенными качественными показателями из электролита с добавлением МУНТ.

Исследования поверхности образцов показали, что добавление в раствор, использующийся при нанесении покрытия, нанотрубок приводит к уменьшению шероховатости поверхности на 15 – 20 % (при внесении 60 мг МУНТ на литр раствора). Снижение шероховатости нанокомпозиционных покрытий при концентрациях МУНТ > 60 мг/л косвенно подтверждает равномерное распределение нанотрубок в металлической матрице и будет способствовать снижению ее износа. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными в работе [9].

Для исследования трибологических характеристик (коэффициент трения и ширина царапины (параметр характеризующий износ)) образцы наномодифицированных покрытий дополнительно отполировывались, поскольку параметр R_q должен составлять < 100 нм.

Пористость оценивалась по СЭМ-изображениям механически отполированной поверхности (R_q < 100 нм) образцов серебряных покрытий. В расчет брались поры размерами > 0.5 мкм. Зависимость поверхностной концентрации пор C_P от C_{MCNT} представлена на рис. 1.

Наличие пор на поверхности покрытий увеличивают их шероховатость и снижают коррозионную стойкость. Поры размерами > 0.5 мкм на образцах покрытий, полученных при C_{CNT} = 40 – 80 мг/л, полностью отсутствовали. Добавление в электролит МУНТ в диапазоне концентрации 40 – 80 мг/л будет способствовать повышению износостойкости и долговечности нанокомпозиционного покрытия.

На рис. 2 приведены размеры кристаллитов и относительная деформация зерен, как функции от концентрации нанотрубок в электролите. Показанные значения и погрешности рассчитаны при помощи метода Ритвельда по данным, полученным по трем образцам для каждой концентрации УНТ.

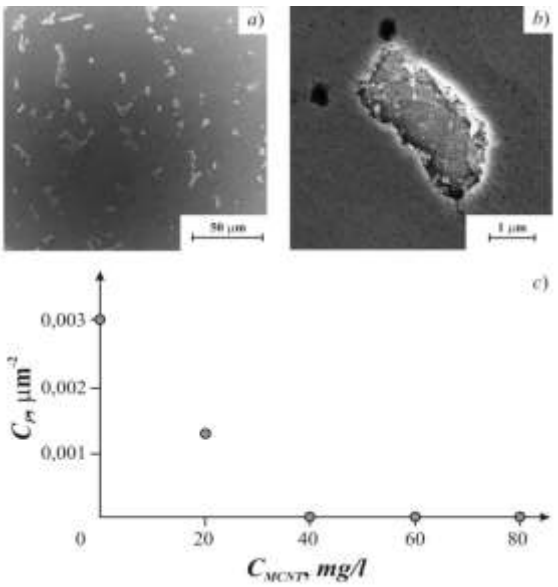


Рис 1. a), b) СЭМ-изображения пор на контрольном покрытии при различных увеличениях. *c)* Зависимость поверхностной концентрации пор от различных концентраций МУНТ в электролите.

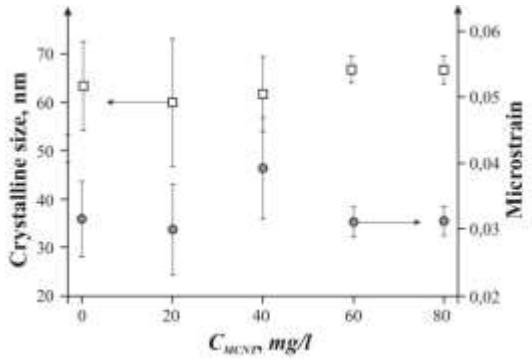


Рис.2. Зависимость размера кристаллитов и относительной деформации зерен от концентрации МУНТ в электролите.

Полученная информация о размерах кристаллитов и величинах относительных деформаций зерен указывает на то, что внесение малых концентраций (десятки мг/л) нанотрубок “Таунит” не вызывает заметного изменения размеров кристаллитов. Относительная деформация зерен во всех рассмотренных покрытиях мала (сотые доли процента) и практически не меняется при варьировании концентрации нанотрубок.

Наименьший износ и наибольшая микротвердость были достигнуты на образцах, полученных при C_{MCNT} = 40 мг/л, а наименьший коэффициент трения при C_{MCNT} = 60 мг/л. Введение углеродных нанотрубок в электролит приводит к упрочнению покрытия, а так же к снижению его коэффициента трения.

Микротвердость *H* модифицированного покрытия выше на 40 – 50 %, чем контрольного. Анализ электронно-микроскопических изображений показывает, что пористость модифицированных и контрольных покрытий сильно отличается (рис. 2). Аддитивный вклад МУНТ наблюдаемой концентрации в величину *H* полученных покрытий может составить 25 %, если принять прочность трубок, близкой к теоретической (~100 ГПа). Однако нанотрубки, используемые в работе, учитывая их дефектность, имеют прочность намного ниже 10 ГПа. Соответственно, аддитивный вклад МУНТ в твердость не может превышать 1 – 2 %. Размер кристаллитов и внутренние напряжения в нанокомпозиционных и контрольных покрытиях практически не отличаются (рис. 2). Следовательно, упрочнение нанокомпозиционного покрытия происходит за счет уменьшения его пористости, обусловленного добавлением углеродных нанотрубок в электролит.

Таким образом, разработанная технология позволила увеличить износостойкость и уменьшить переходное сопротивление покрытий. При этом найдены концентрации CMCNT = 40 мг/л и CMCNT = 60 мг/л, при которых достигаются наилучшие качественные показатели покрытий.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Ag / MWCS OF COMPOSITE COATINGS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION METHOD

ABSTRACT

The paper describes the technology of producing silver electrochemical coatings containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Identifies and describes the main parameters of electro deposition and characteristics of silver coatings affecting their wear resistance. A study on the impact of MWCNTs on the roughness, structure and tribological properties of silver coatings obtained with the addition of nanotubes in the electrolyte in the low concentration range from 0 to 80 mg/L.

Keywords: electrochemical deposition, wear, friction coefficient, transient electrical resistance, argent, multi-wall corbon nanotubes, nanoindentation.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ ОКСИД МЕДИ – УГЛЕРОДНОЕ НАНОВОЛОКНО

Фошин Вадим Анатольевич*
студент,
ФГБОУ ВО «ВГТУ»,
Россия, г. Воронеж
Калинин Юрий Егорович
д.ф.-м.н., профессор каф. ФТТ,
ФГБОУ ВО «ВГТУ»,
Россия, г. Воронеж
Каширин Максим Александрович
МНС НИСа каф. ФТТ,
ФГБОУ ВО «ВГТУ»,
Россия, г. Воронеж
Макагонов Владимир Анатольевич
к.ф.-м.н., МНС НИСа каф. ФТТ,
ФГБОУ ВО «ВГТУ»,
Россия, г. Воронеж
Панков Сергей Юрьевич
аспирант,
ФГБОУ ВО «ВГТУ»,
Россия, г. Воронеж
**Автор-корреспондент (участник):*
vadim.foshin@yandex.ru

Vadim Foshin*
student,
VSTU,
Voronezh, Russia
Yuri Kalinin
Dr.Sc. Phys.-Math.,
Professor at the Dept of the Solid State Physics, VSTU,
Voronezh, Russia
Maxim Kashirin
Junior Researcher, Research Sector,
Dept of Solid State Physics, VSTU,
Voronezh, Russia
Vladimir Makagonov
Cand.Sc.Phys.-Math., Junior Researcher,
Research Sector, Dept of Solid State Physics, VSTU,
Voronezh, Russia
Sergei Pankov
post graduate student,
VSTU,
Voronezh, Russia
**Corresponding (participant) author*
vadim.foshin@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследовалось влияние углеродного нановолокна на электрическое сопротивление и термоэдс объемных композитов на основе оксида меди CuO, полученных по керамической технологии методом горячего прессования. Установлено, что зависимости удельного электрического сопротивления от концентрации нановолокна характеризуются S-образными кривыми, типичными для перколяционных систем, при этом величина удельного электрического сопротивления убывает сильнее с увеличением содержания углерода по сравнению с уменьшением значения термоэдс, что сопровождается наличием максимума фактора термоэлектрической мощности в области порога протекания.

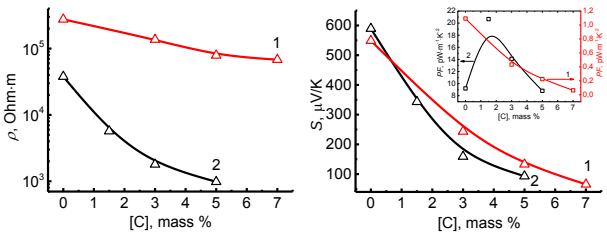
Ключевые слова: оксид меди; углеродное нановолокно; композит; термоэлектричество

Оксиды меди являются перспективными термоэлектрическими материалами, обладающими высоким коэффициентом Зеебека (S ~ 1000 мкВ/К) но низкой электропроводностью, что отрицательно сказывается на термоэлектрической добротности материала. Увеличение электрической проводимости при введении в оксиды меди проводящих наполнителей позволит повысить добротность таких систем. Настоящая работа посвящена изучению влияния углеродного нановолокна (УНВ) на термоэдс и электрическую проводимость объемных композитов на основе оксидов меди.

Образцы композитов оксид меди – углеродное нановолокно (CuO-УНВ) были получены по керамической технологии методом горячего одностороннего прессования на воздухе при давлении 500 МРа и температуре 375 ºС. В качестве материала матрицы использовался наноразмерный порошок оксида меди CuO, полученный методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере кислорода (ООО «Передовые порошковые технологии» г. Томск). Активным наполнителем служили углеродные нановолокна «ТАУНИТ» (УНВ), синтезированные газопиролитическим методом [1].

Смешивание исходных компонентов осуществлялось двумя способами: в энергонапряженной планетарной мельнице АГО-3 «мокрым» способом (WBM) и ультразвуковым диспергированием (USM) в этиловом спирте технической чистоты.

Фазовый состав оксидной матрицы композитов CuO-УНВ зависел от способа смешивания исходных компонентов, что выражалось в увеличении количества фазы Cu_2O до 23.8 масс. % при использовании энергонапряженной планетарной мельницы и может объясняться восстановлением оксида меди CuO этанолом в процессе механоактивированного диспергирования. Корреляция между фазовым составом оксидной матрицы и содержанием углеродного наполнителя отсутствовала.



а) б)

Рис. 1. Зависимости удельного электрического сопротивления (а) и термоэдс (b) от содержания углеродного нановолокна для композитов $(CuO\text{-УНВ})_{WBM}$ (кривые 1) и $(CuO\text{-УНВ})_{USM}$ (кривые 2). На вставке показаны зависимости фактора термоэлектрической мощности от содержания углеродного нановолокна.

На рис. 1 приведены зависимости удельного электрического сопротивления (ρ) (рис. 1,a) и термоэдс (S) (рис. 1,b) от содержания углеродного нановолокна для исследованных композитов. Полученные зависимости были измерены при комнатной температуре и имеют S-образный вид, характерный для перколяционных систем [2, 3]: ρ и S уменьшаются с увеличением содержания более электропроводящей фазы – углеродного наполнителя. Знак термоэдс для всех композитов положительный, что указывает на дырочный тип проводимости полученных композитов.

В системе $(CuO\text{-УНВ})_{WBM}$ с увеличением концентрации электропроводящих углеродных нановолокон [C] от 0 до 7 масс. % порог протекания не наблюдается, на что указывает относительно небольшое изменение удельного электросопротивления с $1.37 \cdot 10^5$ до $6.7 \cdot 10^4$ Ом·м. Данный эффект может являться следствием измельчения и частичной деструкции УНВ в процессе смешивания шихты в энергонапряженной мельнице. Чтобы избежать размола УНВ при диспергировании, был применен метод ультразвукового смешивания. Кроме того, подобный способ приготовления образцов позволяет избежать механохимического воздействия на оксидную матрицу, которое заключается прежде всего в изменении соотношения между фазами CuO, Cu_2O и Cu.

При использовании ультразвукового диспергирования значения термоэдс в сравнении с полученными при механическом смешивании практически не изменились (кривые 1 и 2, рис. 1,b), однако при этом были получены меньшие значения удельного электрического сопротивления (кривая 2, рис. 1,a), что позволило получить на порядок большие значения фактора термоэлектрической мощности, определяемого как $PF = S^2/\rho$ (где S – значение термоэлектродвижущей силы, ρ – удельное электрическое сопротивление материала). Порог протекания, определенный как середина участка наиболее значительного уменьшения ρ и S с ростом содержания УНВ, для композитов $(CuO\text{-УНВ})_{USM}$ составил ~ 1.5 масс. % УНВ. Величина удельного электрического сопротивления композитов $(CuO\text{-УНВ})_{USM}$ убывает сильнее с увеличением содержания углерода по сравнению с уменьшением значения термоэдс. Такая закономерность приводит к тому, что при концентрации УНВ вблизи порога протекания фактор термоэлектрической мощности имеет ярко выраженный максимум (вставка на рис. 1,b).

Полученные значения фактора термоэлектрической мощности для всех исследованных композитов CuO-УНВ, к сожалению, даже при оптимальном содержании УНВ, являются на порядок ниже соответствующей величины, реализуемой в традиционных термоэлектрических материалах [4], однако сам подход к модифицированию термоэлектрических свойств материала с большим значением термоэдс электропроводящими углеродными наночастицами выглядит весьма перспективным. Для этого необходимо добиться равномерного распределения УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-48-360010 р_а).

Список используемых источников

1. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев // М.: Машиностроение, 2008. 320 с.

2. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич // М.: УРСС, 2002. 112 с.

3. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней // М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 352 с.

4. Термоэлектрическая энергетика / Б. С. Поздняков, Е. А. Коптелов // М.: Атомиздат, 1974. 264 с.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF COPPER OXIDE – CARBON NANOFIBER BULK COMPOSITES

ABSTRACT

The effect of carbon nanofibers on the electrical resistance and thermoelectric power of bulk composites based on copper oxide CuO obtained by ceramic technology was studied. It was found that the dependences of the electrical resistivity on the nanofiber concentration are characterized by typical for percolation systems S-shaped curves. The electrical resistivity decreases more strongly with increasing carbon content compared with a decrease in the thermoelectric power, which is accompanied by a maximum value of thermoelectric power factor near the percolation threshold.

Keywords: copper oxide, carbon nanofiber, composite, thermoelectricity

ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Хамизов Руслан Хажсетович*
д.х.н., главный научный сотрудник,
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, АО «НПП «Радий»,
Россия, г. Москва
Бахия Тамуна
аспирант, научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова, АО «НПП «Радий»,
Россия, г. Москва
Бавижев Заур Рамазанович
научный сотрудник,АО «НПП «Радий»,
Россия, г. Москва
Курносов Дмитрий Александрович
аспирант, научный сотрудник,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г, Тамбов
Бавижев Мухамед Данильевич
д.ф.-м.н., проф., вице-президент,
АО «НПП «Радий»,
Россия, г. Москва
Ткачев Алексей Григорьевич.
д.т.н., зав. кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г, Тамбов
Конов Магомет Абубекирович
Президент АО «НПП «Радий»,
Россия, г. Москва
**Автор-корреспондент (участник):*
khamiz@mail.ru

Ruslan Khamizov*
Dr.Sci.Chem, Chief Researcher,
Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
n.a. V.I. Vernadsky (GEOCHI) RAS,
JSC Scientific Production Enterprise "Radiy"
Moscow, Russia
Tamuna Bakhia
Postgraduate, researcher,
Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty,
JSC «SPE «Radiy»,
Moscow, Russia
Zaur Bavizhev
Researcher,
JSC «SPE «Radiy»,
Moscow, Russia
Dmitry Kurnosov
Postgraduate, researcher,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
Alexander Burakov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Mukhamed Bavizhev
Dr.Sci., (PhysMath)., Prof., Vice President,
JSC «SPE «Radiy»,
Moscow, Russia
Aleksey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
Magomet Konov
President, JSC «SPE «Radiy»,
Moscow, Russia
**Corresponding (participant) author:*
khamiz@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны новые методики синтеза монолитных высокопористых аэрогелей (гидрогелей) из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (АО «НПП «Радий»), а также графен-содержащих композитов на основе мезопористого углерода и различных связующих (кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ») с получением новых электродных материалов для емкостной деионизацииводы (ЕДВ). Полученные материалы исследованы и апробированы в электрохимических ячейках.

Ключевые слова: графен; аэрогель; мезопористый углерод; композит; емкостная деионизация.

Графен-содержащие мезопористые композиты являются весьма перспективными материалами для реализации новых электрохимических технологий. 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 многообещающих 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.

Проведение физико-химического и математического моделирования процессов ЕДВ позволяет проводить численные эксперименты и предсказать весь комплекс необходимых свойств перспективных материалов для электродов.

Одними из наиболее перспективных высокопористых электропроводящих материалов являются композитные аэрогели из графена (ГР) и углеродных нанотрубок (НТУ) – ГР-НТУ, в которых графеновые листы служат каркасом, а нанотрубки – ребрами жесткости на этих листах. Однако существующие

методы синтеза ориентированы на получение гидрофобных сорбционных материалов, предназначенных, в основном, для сбора нефти и нефтепродуктов [2]. Кроме того, такие методы требуют применения токсичных химических веществ.

Предложен новый более экологичный и доступный способ получения композитного аэрогеля [3], позволяющий использовать в качестве исходного сырья графит и многослойные углеродные нанотрубки и включающий 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. Новая методика обеспечивает гидрофильность получаемого продукта наряду с его электропроводностью.

Другим перспективным направлением для создания электродов для емкостной деионизации воды является использование мезопористого порошка, получаемого в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) по способу, изложенному в [4]. Этот способ основан на высокотемпературной обработке смеси водорастворимой фенолформальдегидной смолы, углевода и графеновых нанопластинок. Авторами разработана методика получения композитного монолитного материала, неразрушающегося в воде, с использованием различных связующих материалов.

На рис. 1 представлены результаты испытания электродного материала из графен-содержащего мезопористого углерода с фторопластом в качестве связующего.

В настоящее время проводятся практические испытания созданных материалов с использованием специальных ячеек для емкостной деионизации соленых вод.

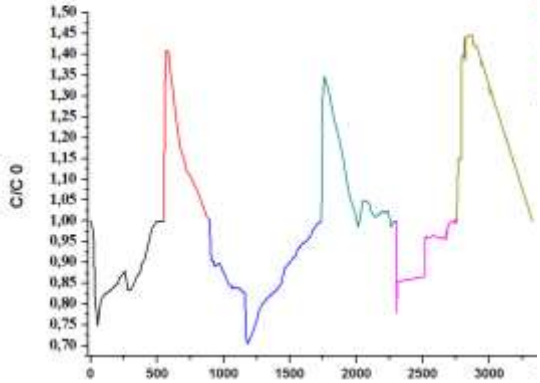


Рис. 1. Выходные кривые электросорбции и десорбции в трех последовательных циклах емкостной деионизации раствора хлорида натрия с исходной концентрацией 1 г/л.

Список используемых источников

1. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review) / Y. Oren // Desalination, 2008, Vol. 228, no. 1-3, pp. 10-29.

2. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes / W. Wan, R. Zhang, W. Li, H. Liu, Y. Lin, L. Lid, Y. Zhou // Environ. Sci.: Nano, 2016, Vol. 3, no. 1, pp. 107-113.

3. Способ получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок / Б. Тамуна, Р. Х. Хамизов, М. А. Конов, М. Д. Бавижев // Патент РФ 2 662 484. Опубл. 26.07.2018, Бюл. № 21.

4. Способ получения мезопористого углерода / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, Г. В. Соломахо // Патент РФ 2 620 404. Опубл. 25.05.2017. Бюл. № 15.

GRAPHEN-CONTAINING POROUS MATERIALS FOR ELECTROSORPTION AND CAPACITIVE DEIONIZATION OF WATER

ABSTRACT

New techniques have been developed for the synthesis of monolithic highly porous aerogels (hydrogels) from chemically reduced graphene oxide and carbon nanotubes (NPP Radiy JSC), as well as graphene-containing composites based on mesoporous carbon and various binders (Nano-Center, TSU) with the obtainment of new electrode materials for capacitive deionization of water (EDV). The obtained materials were investigated and tested in electrochemical cells.

Keywords: graphene; aerogel, mesoporous carbon, composite, capacitive deionization.

АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Щегольков Александр Викторович*
к.т.н., доцент,
кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Труфанов Борис Сергеевич
к.т.н., доцент,
«Кафедра технологических процессов и техносферной безопасности»,
ФГБОУ ВО Мичуринский ГАУ,
Россия, г. Мичуринск
**Автор-корреспондент (участник):*
Energynano@yandex.ru

Alexandr Shchegolkov*
PhD, associate of professor,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Russia, Tambov
Boris Trufanov
Ph.D., Associate Professor,
Department of Technological Processes and Technosphere Safety,
FSBEI HE Michurinsky GAU,
Rossiya, Michurinsk
**Corresponding (participant) author:*
Energynano@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В статье представлены подходы, связанные с получением наномодифицированных теплоаккумулирующих материалов. В качестве материала, обладающего эффектом накопления энергии в фазовом переходе, использован парафин. Для модифицирования парафина применены многослойные углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: теплоаккумулирующий материал; углеродные нанотрубки; фазовый переход.

Создание «умных» материалов, обладающих особыми функциональными свойствами, является приоритетным направлением современного материаловедения. Функциональные свойства позволяют адаптироваться под различные условия окружающей среды и режимы технологического оборудования. Особое значение в иерархии создания «умных» материалов могут занять материалы, способные сочетать в себе функции теплоносителя и накопителя тепловой энергии. Теплоаккумулирующие материалы (ТМ) могут найти широкое применение в технологиях химической промышленности и различных сферах бытового назначения.

Способность к поглощению тепловой энергии для ТМ является следствием накопления теплоты в результате фазового перехода. ТМ активно используются, как базовые элементы в различных сферах промышленного применения[1 – 4]. Практическое применение ТМ представлено в работе [5]. Невысокая эффективность ТМ связана с их низкой теплопроводностью. Повысить теплопроводность можно за счет применения порошков металлов. Однако такой способ имеет существенные недостатки, связанные с выпадением металлов в осадок за счет большей плотности. Лучшую эффективность показывают углеродные наноструктуры, которые, с одной стороны, позволяет добиться увеличения теплопроводности, а с другой стороны, использовать ТМ в качестве теплоносителя.

Для реализации поставленной задачи была использована технология направленного синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Введение МУНТ в парафин производилось с помощью ультразвукового излучения и воздействия магнитными полями (до 1500 млТл). МУНТ синтезированы на катализаторе Ni-MgO. Для обеспечения максимальной магнитной восприимчивости МУНТ механически активировали с никель-цинковым ферритом 400ННNi$_{1-x}$Zn$_x$Fe$_2$O$_4$ с предварительным измельчением до 2 – 4 мкм в шаровой мельнице в течение 60 минут.

Следующая стадия – модификация парафина П-2 (ОАО Лукоил, Россия). Модификация происходит во время фазового перехода парафина, когда он переходит в жидкое состояние при температуре, при которой достигается порог его термического разложения, что позволяет реакционной способности МУНТ с парафиновыми молекулами инициировать этот процесс. Применение ультразвукового излучения (мощностью 2 кВт) позволило создать кавитацию в объеме жидкого парафина (при температуре 90 – 95 °С). Далее материал был помещен в смеситель, где перемешивается в течение 10 минут. После этого полученный материал гранулировали в прессовальном грануляторе с получением гранул в диапазоне от 0.5 до 1 мм. На следующей стадии гранулы помещали в жидкость-носитель. Жидкость-носитель представляла собой синтетическое моторное масло ZIC X9 5W-40 (Корея). Полученную густую суспензию разбавляли жидкостью-носителем и механически перемешивали до получения коллоидного раствора. В итоге жидкая фаза (моторное масло) составляла 30%, а твердая фаза (наномодифицированный композит) – 70%.

Способность перераспределять температуру в ТМ под действием магнитного поля показана на рис. 1 (термограмма получена с помощью тепловизораFlir 9).

Полученный теплоаккумулирующий материал может быть использован для термостабилизации элементов электротехники, силовой электроники, а также использован в экипировке персонала, работающего в условиях высоких температур. Теплоаккумулирующий материал может также использоваться в качестве теплоносителя в системах отопления, где требуется высокая эффективность при низких затратах энергии на транспортировку тепловой энергии.

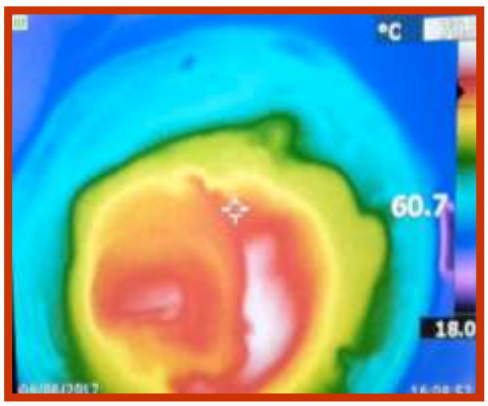


Рис. 1. Распределение температурного поля в ТМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Тамбовской области в рамках научного проекта № 18-43-680012.

Список используемых источников

1. Internal cooling of a lithium-ion battery using electrolyte as coolant through microchannels embedded inside the electrodes / S. K. Mohammadian, Y. He, Y. Zhang // Journal of Power Sources, 2015, Vol. 293, pp. 458–466.

2. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage / J. D. Renteria, D. L. Nika, A. A. Balandin // Applied sciences, 2014, Vol. 4, pp. 525-547.

3. Experimental study on the thermal performance of grapheneandexfoliated graphite sheet for thermal energy storage phase changematerial / X. Liu, Z. Rao // Thermochimicaacta, 2017, Vol. 647, pp. 15–21.

4. Теплоаккумулирующие материалы на основе наномодифицированного парафина, контролируемые магнитным полем / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков, В. С. Ягубов, А. С. Зорин, А. В. Кобелев // Известия Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2018, Vol. 80, no. 4, pp. 344-348.

5. Исследование термической устойчивости наномодифицированных теплоаккумулирующих материалов / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент Материалы IX Международной научно-инновационной молодёжной конференции, 2017. 189-191 с.

ASPECTS OF IMPROVING EFFICIENCY OF NANOMODIFIED HEAT-ACCUMULATING MATERIALS

ABSTRACT

The article presents approaches related to the production of nanomodified heat storage materials. Paraffin was used as a material with the effect of energy storage in the phase transition. Carbon nanotubes were used to modify paraffin.

Keywords: grapheat storage material, carbon nanotubes, phase transition.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Щегольков Александр Викторович*
к.т.н., доцент,
кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов
Боровских Павел Олегович
аспирант,
Галле-Виттенбергский университет им. Мартина Лютера,
Германия
**Автор-корреспондент (участник):*
Energynano@yandex.ru

Alexandr Shchegolkov*
PhD, associate of professor,
Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing,
Tambov, Russia
Pavel Borovskikh
graduate student,
Halle-Wittenberg University Martin Luther, Germany
**Corresponding (participant) author:*
Energynano@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В статье представлено применение углеродных нанотрубок в качестве модификаторов – материалов для защиты от электромагнитного излучения и электродов суперконденсаторов. Проведенные исследования показали, что существует линейная зависимость коэффициента отражения от частоты для композитов, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками на основе катализатора Ni/0.16MgO. Композиты, содержащие многослойные углеродные нанотрубки на основе Ni/0.16MgO, позволяют достичь низких значений коэффициента отражения и независимости коэффициента отражения от частоты. Применение углеродных наноструктур в электродах для суперконденсаторов позволяет улучшить электропроводность электродного материала.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; электромагнитное излучение; композитный материал; экранирование.

Современное состояние научных исследований в сфере радиопоглощающих покрытий показывает, что улучшение их характеристик может быть достигнуто путем создания новых композиционных материалов с использованием наночастиц [1]. В последние несколько лет большое внимание уделялось функциональным материалам с иерархической структурой, поскольку именно такое структурирование позволяет создавать новые материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками [2].

Для создания нового типа композиционного материала с уменьшенными массогабаритными параметрами в качестве наполнителя могут быть использованы углеродные наноструктурные материалы (фуллерен, нанотрубки, графен и т.д.) [1]. Благодаря применению углеродных нанотрубок возможно создание суперконденсаторов (СК) с улучшенными свойствами [3], в частности, с болеевысокой электропроводностью [5, 6].

В качестве катализатора для синтеза МУНТ (многослойных углеродных нанотрубок) была выбрана каталитическая система Ni/MgO, полученная термическим разложением. Синтезированные МУНТ распределяются в полимерной матрице – полиуретане (двухкомпонентное полиуретановое соединение Silagerm).

Для модификации полиуретана использовалась 4 % массовая концентрация МУНТ. Определение коэффициентов взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) СВЧ-диапазона с композитными материалами проводилось с использование манализатора скалярной сети на основе генератора качающейся частоты, измерительного канала прямоугольного волновода, блок анализатора и системы обработки сигналов. Измерения проводились в четырех полосах частот: 8–12 ГГц, 12–18 ГГц, 18–26 ГГц, 26–40 ГГц. Исследуемые образцы композитов были разрезаны в форме параллелепипеда с размерами 23×10×2 мм, 16×8×2 мм, 11×5.5×2 мм, 7.2×3.4×2 мм.

Для получения электродного материала суперконденсатора использовали технологию механического смешивания трех основных компонентов. Компонент с высокой удельной поверхностью – активированный уголь. Компонент, обеспечивающий связку и компактирование отдельных составляющих – фторопластовая эмульсия. Компонент, улучшающий электропроводность – МУНТ.

На рис.1 показаны оптические микрофотографии модифицированного полиуретана с 4% МУНТ.

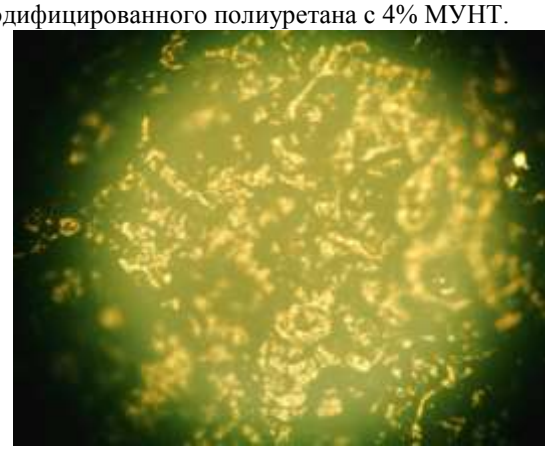


Рис. 1. Оптические микрофотографии (100 мкм) модифицированного полиуретана с 4% на Ni/0.16MgO.

Из рис. 1 следует, что МУНТ равномерно распределены в полимерной матрице, что является результатом воздействия ультразвуком.

Частотная зависимость пропускания электромагнитного излучения композиционными материалами с углеродными нанотрубками, выращенными в присутствии катализатора Ni/0.16MgO, показана на рис. 2.

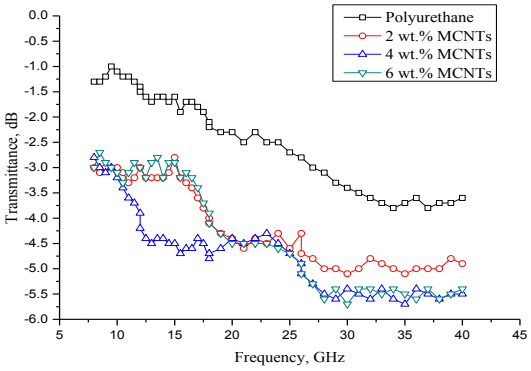
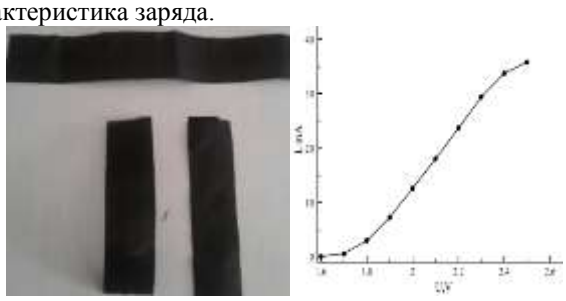


Рис.2. Частотная зависимость коэффициента пропускания композитных материалов ЭМИ с МУНТ (Ni/0.16MgO).

Практически для всех образцов композиционных материалов с МУНТ (Ni/0.16MgO), наблюдается аналогичная частотная зависимость и аналогичные значения коэффициентов пропускания ЭМИ – снижение с 55% до 35% в диапазоне частот от 8 до 40 ГГц. Исключением является образец с 4 масс.%, в котором в диапазоне частот от 10 до 18 ГГц наблюдается более резкое снижение исследуемой величины по сравнению с образцами, содержащими 2 и 6 масс.% МУНТ.

На рис. 3 показаны электродные ленты СК и характеристика заряда.



а) б)

Рис.3. а) внешней вид электродных лент; б) кривая заряда СК.

Применение МУНТ в качестве электропроводящей добавки в меньшей степени снижает емкость СК в сравнении с электропроводящей сажей, так как МУНТ обладают собственной емкостью при накоплении заряда в условиях двойного электрического слоя. Повышение электропроводности может возрастать до 20%, что связано с более равномерным распределением в активированном угле, а также улучшением адгезии к поверхности токосъемного материала.

Проведенные исследования показали, что существует линейная зависимость коэффициента отражения от частоты для композитов, модифицированных МУНТNi/0.16MgO. Для композитов, модифицированных МУНТNi/0.16MgO, коэффициент отражения практически не зависит от частоты и составляет ~ 30–35% в диапазоне от 8 до 40 ГГц. Значения коэффициентов передачи для первой и второй систем монотонно уменьшаются с 65% до 35% и с 55% до 35% соответственно в исследуемом диапазоне частот. Композиты, модифицированные МУНТ на основе Ni/0.16MgO, позволяют достичь более низких значений коэффициента отражения и независимости коэффициента отражения от частоты. Применение углеродных наноструктур в суперконденсаторах позволяет улучшить электропроводность электродного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел_а.

Список используемых источников

1. Radar absorbing properties of carbon nanotubes/polymer composites in the V-band / E. Zakharychev, E. Razov, Y. Semchikov, N. Zakharycheva, M. Kabina, L. Bakina, & V. Zefirov // Bulletin of Materials Science, 2016, Vol. 39, no. 2, pp. 451–456.

2. Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure / E. Abrashova, I. Gracheva, & V. Moshnikov// Journal of Physics: Conference Series, 2013, Vol. 461, no. 1, article id. 012019.

3. Highly compressible supercapacitor based on carbon nanotubes-reinforced sponge electrode / H. Wang, X. Liu, B. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, R. Yue, Z. Wang // Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol. 786, pp. 995-1004.

ASPECTS OF IMPROVING EFFICIENCY OF NANOMODIFIED HEAT-ACCUMULATING MATERIALS

ABSTRACT

The article presents studies of the interaction of nanomodified polyurethane with electromagnetic radiation. Studies have shown that there is a linear dependence of the reflection coefficient on frequency for composites modified with multilayer carbon nanotubkin-based catalyst Ni/0.16MgO. For composites modified with Ni/0.16MgO multilayer carbon nanotubes, the reflection coefficient is practically independent of the frequency and amounts to ~ 30–35% in the range from 8 to 40 GHz. The values of the transmission coefficients for the first and second systems monotonously decrease from 65% to 35% and from 55% to 35%, respectively, in the studied frequency range. Composites containing multilayer carbon nanotubkins based on Ni / 0.16MgO can achieve lower values of the reflection coefficient and the independence of the reflection coefficient from increasing frequency.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, electromagnetic radiation, composite material, shielding.

СЕКЦИЯ 4.
МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ

ОЦЕНКА КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ

Попов Андрей Иванович*
к.п.н., доцент,
Поляков Дмитрий Вадимович
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник):*
olimp_popov@mail.ru

Andrei Popov*
PhD in Pedagogical, associate Professor,
Dmitrij Polyakov
PhD in Technical, associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author:*
olimp_popov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Проанализированы тенденции формирующейся инновационной экономики и показана ведущая роль нанотехнологий. Выявлены проблемы становления наноиндустрии и обоснована необходимость разработки различных механизмов оценки качества полученных наноматериалов и статистического прогнозирования их поведения при дальнейшем использовании. Предложен подход к оценке качественного состава наноматериалов с использованием математического аппарата теории нечётких множеств.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; логико-лингвистическая модель оценки качества; моделирование технологических процессов.

Темпы формирования инновационной экономики и активное внедрение передовых научных достижений в производственный сектор определяют уровень экономической безопасности страны и качество жизни её населения. Становление шестого технологического уклада обуславливает необходимость структурных сдвигов в народном хозяйстве на основе использования результатов научных исследований в нанотехнологиях [1, 2].

Можно выделить ряд проблемных моментов развития наноиндустрии:

- недостаточная теоретическая основа проектирования процессов на наноуровне, как при получении материалов, так и при их использовании в промышленности; как следствие – преимущественно эмпирический путь получения новых знаний;
- трудность в получении данных о свойствах отдельных наночастиц и описания совокупных свойств всей системы.

Становление наноиндустрии и активное использование наноматериалов для повышения качества продукции требует, в том числе, и развития методов и средств измерений, поиска адекватных методик оценки качественного состава продукции такого рода. Необходимость разработки новых подходов к оцениванию наноматериалов обусловлена как их особыми свойствами, так и значительным разбросом по параметрам отдельных компонентов, и, соответственно, невозможностью полностью применять к данным материалам норм, регулирующих использование химических веществ.

Значительный интерес представляют наноструктурированные материалы на основе углерода, и, самые производимые в настоящее время, углеродные нанотрубки (УНТ). Получаемые в реакторах в промышленных масштабах, УНТ являются многокомпонентной смесью, содержащей однослойные, двухслойные и многослойные УНТ различной длины и диаметра в достаточно широком диапазоне. Одним из перспективных направлений промышленного выпуска УНТ является получение многослойных нанотрубок с преимущественно конической формой графеновых слоев под торговой маркой «Таунит».

Актуальной является задача описания качественного состава УНТ на основе известных характеристик: длина L, диаметр и количество слоёв. Для построения соответствующей модели, необходимо объединить мнения экспертов, представленные на естественном языке [3], и результаты экспериментов с конкретными значениями данных характеристик.

Одним из известных и широко себя зарекомендовавших подходов к построению такой модели является использование математического аппарата теории нечётких множеств [4]. Для формализации экспертного мнения в рамках выбранной теории используются лингвистические переменные.

Для этого введём в рассмотрение несколько лингвистических переменных. Например, $L = <l, Tl, R, Gl, Ml>$ – лингвистическая переменная, формализующая длину трубок материала, где:

l = «*длина трубки*» – имя лингвистической переменной L;

Tl = {«*короткая*», «*средняя*», «*длинная*»} – терм-множество значений L;

Gl – синтаксическое правило, порождающее новые значения переменной L;

Ml – правило, задающее семантику для новых, порождённых посредством Gl, утверждений.

В процессе моделирования строится функции принадлежности μ_Y для Y= «*короткая*» и Y= «*длинная*». Для этого необходимо уточнить у эксперта 4 размера: a_1, b_1, a_2, b_2, где a_1 нанометров – это размер очень короткой или, даже, крайне короткой трубки; b_1 нанометров – это минимальный размер трубки, который ни при каких условиях нельзя назвать коротким; a_2 нанометров – это размер очень длинной или, даже, крайне длинной трубки; при этом b_2 нанометров – это максимальный размер трубки, при

котором ни при каких условиях нельзя назвать трубку длинной.

Пусть $FL = \{f{:}R \rightarrow R \mid f(x) \downarrow$ на R, $f(a_1) = 1$, $f(b_1) = 0\}$, а $FR = \{f{:}R \rightarrow R \mid f(x) \uparrow$ на R, $f(a_2) = 1$, $f(b_2) = 0\}$.

Тогда соответствующие функции принадлежности можно построить относительно некоторого элемента FL и FR соответственно. Например, для FL:

$$\mu_{\text{короткая}}(x) = \min\{1, \max\{0, f(x)\}\} \forall x \in R,$$

где $f \in FL$,

Выбор конкретной функции из заданного широкого класса осуществляется на заключительном этапе построения модели. Функция принадлежности будет равна 1 для всех значений x меньше a_1, 0 для всех x больше b_1 и непрерывно убывать между ними.

Разработаем модель поведения смеси УНТ в последующих химических реакциях на основе теории нечетких множеств.

Правила сформулированные экспертами будут двух видов:

1) «*если V, то скорость реакции приемлемая*» (правило $Y(V)$),

2) «*если V, то скорость реакции не достаточная*» (правило $X(V)$),

где V – это некоторое выражение, составленное из значений лингвистических переменных L, D и S, связанных модификаторами Sv.

Например, пусть V = «*длина трубки короткая и диаметр трубки маленький или средний и количество слоёв в трубке много*». Тогда $Y(V)$ = «*если длина трубки короткая и диаметр трубки маленький или средний и количество слоёв в трубке много, то скорость реакции приемлемая*», а $X(V)$ = «*если длина трубки короткая и диаметр трубки маленький или средний и количество слоёв в трубке много, то скорость реакции не достаточная*». Заметим, что благодаря заданию семантических правил для каждой переменной, а также формализации связок «*и*» и «*или*» между переменными, можем поставить данному выражению V в соответствие функцию принадлежности вида:

$$\mu_V(x,y,z) = T\left(\mu^L_{\text{короткая}}(x), T\left(S\left(\mu^D_{\text{маленький}}(y), T\left(n\left(\mu^D_{\text{короткая}}(y)\right), n\left(\mu^D_{\text{длинная}}(y)\right)\right)\right), \mu^S_{\text{много}}(z)\right)\right),$$

где x, y, z – длина трубок, их диаметр и количество слоёв соответственно.

Полученная функция принадлежности является многомерной [5], так как область её определения R^3.

Таким же способом можно составить функцию принадлежности, задающую семантику произвольного выражения V, созданного посредством элементов терм-множеств лингвистических переменных, синтаксических связок и модификаторов.

Разработана математическая модель оценки качества углеродных материалов, учитывающая разброс ключевых параметров (диаметра, длины и количество слоев), и предложены концептуальные подходы к прогнозированию поведения УНТ при проведении реакции на основе теории нечетких множеств. Предложенная модель объединяет в себе два похода: агрегирует мнения экспертов, путём формализации составленных с помощью лингвистических переменных правил, и настраивается посредством выбора ряда параметров с учётом результатов экспериментов.

Список используемых источников

1. Наноматериалы: способы получения, методы диагностики, области применения: учебное пособие / Е. А. Буракова, Т. П. Дьячкова, А. В. Рухов, Е. Н. Туголуков, А. И. Попов // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2018. 80 с.

2. Особенности построения затратной модели управления качеством в наноиндустрии / А. В. Романенко, А. И. Попов // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. - 2012. - №4. - С. 136-139.

3. Оценка семантической значимости нечётких коллокаций на основе обобщённой векторно-пространственной модели текстовой коллекции / Д. В. Поляков, А. И. Попов, А. С. Матвеева, П. И. Карасев, Д. А. Балюков // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. - 2016. - № 1 (33). - С. 10-25.

4. Понятие лингвистической переменной и её приближение к принятию приближённых решений / Л. Заде // М: МИР, 1973. 167с.

EVALUATION OF THE QUALITATIVE COMPOSITION OF CARBON NANOMATERIALS AND PREDICTION OF THEIR BEHAVIOR IN PROCESSES BASED ON THE THEORY OF FUZZY SETS

ABSTRACT

In the present paper, trends in the emerging innovative economy are analyzed, and the leading role of nanotechnology is shown. Moreover, the problems of nanoindustry formation are revealed, and the need for developing various mechanisms to assess the quality of nanomaterials obtained and statistically predict their behavior with further use is substantiated. An approach is proposed for assessing the qualitative composition of the nanomaterials implementing the mathematical apparatus of the theory of fuzzy sets.

Keywords: carbon nanomaterials, logical-linguistic model of quality assessment, modeling of technological processes.

МЕТОДОЛОГИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРОДВИЖЕНИЯ ИННОВАЦИЙ В НАНОИНДУСТРИИ

Попов Андрей Иванович
к.п.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
olimp_popov@mail.ru

Andrei Popov
PhD in Pedagogical, associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
olimp_popov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Выявлена специфика наноиндустрии, обуславливающая корректировку и развитие методологии научного исследования и инновационной деятельности. Показана необходимость совершенствования подсистемы подготовки кадров инновационной инфраструктуры. Определены направления адаптивного управления творческим саморазвитием персонала на основе цифрового компетентностного профиля.

Ключевые слова: наноиндустрия; инновационная инфраструктура; цифровизация; творческое развитие; адаптивное управление.

Востребованность инновационных преобразований в экономике и формирование основных компонентов шестого технологического уклада в контексте обеспечения национальной безопасности предполагает интенсификацию всех этапов становления наноиндустрии, как ключевой отрасли народного хозяйства, и, прежде всего, этапов прикладных научных исследований и организации производства нового продукта. Можно выделить ряд специфических моментов, обуславливающих корректировку и развитие методологии научного исследования [1] и инновационной деятельности:

– междисциплинарный характер нанотехнологий и «размытое» проблемное поле научных исследований, детерминирующее на начальных этапах отсутствие единой концепции и теоретической основы поиска;

– необходимость создавать смешанные научные коллективы из специалистов нескольких областей, ориентирующихся на различные методологические подходы и инструментальные средства получения нового знания;

– необходимость значительных инвестиций и слабая поддержка прикладных исследований со стороны промышленных предприятий;

– востребованность математического мышления нового типа, характеризующегося креативным уровнем интеллектуальной активности и готовностью к творческому саморазвитию как учёных – генераторов идей, так и рядовых участников инновационных процессов;

– актуальность корреляции проводимых исследований с глобальными экономическими процессами;

– цифровизация всех сфер деятельности, в том числе и разработки и продвижения инноваций, управления предприятиями наноиндустрии [2];

– значительная психологическая инерция потенциальных потребителей продукции наноиндустрии – как физических лиц, так и предприятий-партнёров.

Одним из ключевых компонентов инновационной инфраструктуры, обеспечивающих эффективность научных исследований и интенсивное продвижение достижений в области нанотехнологий к конечному потребителю, является подсистема совершенствования кадров наноиндустрии и обеспечения для каждого участника научного коллектива прохождения персональной траектории творческого развития [3, 4]. Актуальность решения данной задачи обусловлена еще и необходимостью для каждого ученого постоянно получать новые знания и умения из новых областей, совмещая самообразовательную деятельность с активным участием в реализации уже начатых инновационных проектов.

В условиях цифровизации необходимо обеспечить корректировку творческого саморазвития на основе цифрового компетентностного профиля, в котором аккумулируются продукты и формальные результаты инновационной деятельности, а также характеристики (время, периодичность, активность и т.д.) процесса деятельности исследователя, позволяющие увидеть в динамике его профессиональный рост.

В цифровом компетентностном профиле, позволяющем вносить коррективы и в структуру, и в содержание информального образования, и в используемые технологии саморазвития, выделим ключевые блоки.

1. Общие интеллектуальные и креативные способности (оцениваются по выполнению научных исследований и этапов инновационных проектов как в абсолютном выражении, так относительно других специалистов, работающих на этой проблемой).
2. Владение фундаментальными знаниями в областях техники и технологий, являющихся базисом для нанотехнологий.
3. Компетентность в исследовательской деятельности.
4. Психологическая готовность к деятельности в условиях стресса и психологического напряжения (в условиях ограничений по времени получения конкурентоспособного научного результата).
5. Уровень сформированности правового сознания, позволяющий в рамках правового поля осуществлять коммерциализацию интеллектуальной собственности.
6. Готовность технических специалистов к экономическому сопровождению деятельности (от проведения маркетинговых исследований и определения объёма необходимых инвестиций до управления фи-

нансовыми потоками при организации выпуска продукции).

7. Готовность к использованию возможностей цифровой среды для повышения результативности научных изысканий в условиях глобализации экономики.

8. Способность к самообразованию. В данном блоке аккумулируется информация по активности ученого в поиске в цифровой среде информации, выходящей за пределы поставленных исследовательских задач; освоение новых компетенций на открытых цифровых платформах.

Адаптивное управление развитием члена исследовательского коллектива на основе цифрового компетентностного профиля будет обеспечивать соответствие его профессиональных знаний и умений текущему этапу становления наноиндустрии, а также повысит эффективность самих научных исследований посредством оптимального использования потенциала каждого участника инновационной деятельности.

Возможность вследствие гармоничного развития ученых в области наноиндустрии и формирования у них экономико-правовых знаний совмещения исследовательских и коммерческих трудовых функций создаёт предпосылки для сокращения времени от появления новой идеи до получения потребителем готовой продукции.

Список используемых источников

1. Методология системного исследования / В. В. Кондратьев // Методология системного исследования // Казань: РИЦ «Школа», 2007. 236 с.

2. Об информационных основах принятия решений при управлении хозяйствующим субъектом / А. В. Романенко, А. И. Попов, В. Л. Пархоменко // Наука и бизнес: пути развития. - 2013. - № 8. - С. 134-136.

3. Организация подготовки инженерных кадров к инновационной деятельности / Н. В. Молоткова, А. И. Попов // Alma mater: Вестник высшей школы. - 2019. - №4. - С.9-14.

4. Пропедевтика профессиональной деятельности в области нанотехнологий / А. И. Попов, Е. А. Буракова, Ю. А. Хан // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. - 2018. - №1 (67). - С.146-155.

THE METHODOLOGY OF SCIENTIFIC RESEARCH AND PROMOTION OF INNOVATION IN THE NANOTECHNOLOGY INDUSTRY

ABSTRACT

The specificity of the nanotech industry, which causes the correction and development of the methodology of scientific research and innovative activity, is revealed. The necessity of improving the subsystem of training of innovative infrastructure is shown. Directions of adaptive management of creative self-development of personnel on the basis of digital competence profile are defined.

Keywords: the nanotech industry and innovation infrastructure, digitalization, creative development, adaptive management.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Абрамов Геннадий Владимирович
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Воронежский государственный университет
Россия, г. Воронеж
Авцинов Игорь Алексеевич
д.т.н., профессор,
Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Россия, г. Воронеж
Гаврилов Александр Николаевич*
д.т.н., доцент,
Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Россия, г. Воронеж
Суханова Наталья Валентиновна
к.т.н., доцент,
Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Россия, г. Воронеж
**Автор-корреспондент (участник):*
ganinvrn@yandex.ru

Gennady Abramov
DScTech, Full Professor, Chair Head
Voronezh State University,
Voronezh, Russia
Igor Avcinov
DScTech, Full Professor,
Voronezh State University of Engineering Technologies,
Voronezh, Russia
Aleksandr Gavrilov*
DScTech,Associate Professor,
Voronezh State University of Engineering Technologies,
Voronezh, Russia
Natalia Sukhanova
PhD in Engineering, Associate Professor
Voronezh State University of Engineering Technologies,
Voronezh, Russia
**Corresponding (participant) author:*
ganinvrn@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен метод расчёта температурного поля при синтезе углеродных наноструктур плазмой электродугового разряда. Рассмотрен алгоритм построения дискретной модели численного решения задачи теплообмена методом конечных элементов в среде мультифизического моделирования COMSOL Multiphysics. Определены рациональные параметры дискретизации расчетной области рассматриваемой системы.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры; плазма; синтез; теплообмен; метод конечных элементов.

Углеродные наноструктуры (УНС), обладающие уникальными физико-химическими свойствами, представляют значительный интерес для различных отраслей современной промышленности [1]. Однако широкое их использование сдерживает высокая стоимость и низкая производительность существующих методов синтеза, что связано с недостаточной изученностью особенностей процессов формирования конечного продукта.

Одним из направлений, позволяющих получать качественный наноструктурированный углеродный материал в достаточно больших объемах, являются различные вариации плазменной возгонки графитового сырья с последующим осаждением синтезируемого продукта на охлаждаемой поверхности. Наиболее известной разновидностью таких технологий является электродуговой синтез УНС в среде инертного газа [2] с использованием катализатора.

Процессы, идущие при плазменном синтезе, можно отнести к высокотемпературным технологическим процессам. Температура плазмы, нагрев и охлаждение графитовых электродов оказывают непосредственное влияние на качество конечного продукта [3]. Поэтому целью данной работы является разработка методики моделирования процесса теплообмена в рассматриваемой системе, позволяющей учитывать влияния температурных полей на испарение анода и формирование конечных углеродных фракций в депозитном осадке и на стенках рабочей камеры.

При построении модели был принят ряд допущений: теплофизические параметры компонент системы постоянны; плазму межэлектродного пространства считаем оптически тонкой и взаимодействие излучения с плазмой не рассматривается вследствие незначительного влияния на процесс [4]; механизм передачи тепла в аноде, катоде, осадке – конвективная теплопроводность, в буферном газе – теплопроводность, в низкотемпературной плазме – конвективная теплопроводность с объемным источником тепла; электроды в процессе синтеза сохраняют постоянство плотности и однородность.

Предложенная математическая модель теплообмена отличается учетом суммарной мощности теплового потока в уравнении теплопроводности буферной среды и подвижных границ системы анод–плазма–катод.

Система полученных нестационарных дифференциальных уравнений, описывающих процесс теплообмена в рассматриваемой системе с учетом граничных условий и изменяющихся границ системы, представляет собой сложную математическую задачу, нахождение точного аналитического решения которой крайне затруднено. Поэтому для получения численного решения был использован метод конечных элементов.

Для реализации решения рассматриваемой задачи была использована среда мультифизического моделирования COMSOL Multiphysics [5]. В выбранной среде моделирования даннаязадача решается с ис-

пользованием адаптивной сетки. Проведенный анализ показал, что для численного решения разработанной модели рациональней использовать четырехузловые конечные элементы с высотой 1/5 R и со сгущением в области с наибольшим градиентом температуры плазмы до 1/10 R (R – радиус электродов).

Основным результатом проведенной работы стала разработкаматематической модели процесса теплообмена при электродуговом синтезе УНС, учитывающей суммарную мощность теплового потока в уравнении теплопроводности буферной среды и подвижные границы системы анод–плазма–катод, позволяющей рассчитать динамику температурного поля системы с учетом изменяющейся конфигурации рабочей зоны. Это даёт возможность исследовать влияние технологических параметров синтеза на формирование конечных углеродных фракций.

Список используемых источников

1. Исследование структуры и стандартизация углеродных нанотрубок / А. Н. Гаврилов // Вестн. ВГТА. Сер. Информ. технологии, моделирование и управление. – 2009. – № 2 (40). – С.94-99.

2. Анализ методов синтеза и промышленное производство углеродных нанотрубок. / А. Н. Гаврилов, Е. А. Пологно, А. Н. Рязанов // ФЭС: Финансы. Экономика. Стратегия. Сер. Инновационная экономика: человеческое измерение. – 2010. – № 6. – С. 14-19.

3. Formation of clusters of carbon structures in plasma under thermal destruction of graphite / G. V. Abramov, A. N. Gavrilov, I. S. Tolstova, A. L. Ivashin // Nanotechnologies in Russia, 2017, Vol. 12, no. 3, pp. 139–146.

4. Исследование распределения температуры по графитовому аноду в плазме дугового разряда при получении углеродных нанотрубок / Г. В. Абрамов, А. Н. Гаврилов, Е. А. Пологно // Вестн. ВГТА. Сер. Информ. технологии, моделирование и управление. – 2009. – № 2 (40). – С. 4-8.

5. Multiphysics Modeling Using COMSOL: A First Principles Approach / R. W. Pryor // Jones and Bartlett Publishers, 2011, pp. 872.

MODELING OF HEAT TRANSFER IN PLASMA SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

Proposed the method for calculating the temperature field in the synthesis of carbon nanostructures by arc discharge plasma. An algorithm for constructing a discrete model of the numerical solution of the heat transfer problem by the finite element method in the environment of multiphysical modeling COMSOL Multiphysics is considered. The rational parameters of the discretization of the computational domain of the considered system are determined.

Keywords: carbon nanostructures; plasma; synthesis; heat transfer; finite element method.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОПЛАСТИН В ЖИДКИХ ДИСПЕРСИЯХ

Сапронова Наталья Игоревна*
инженер 1-ой категории,
ЦИФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Иванов Виктор Владимирович
д.ф.-м.н., профессор,
член-корреспондент РАН,
Директор ФЭФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Лошкарев Александр Александрович
научный сотрудник,
ЦИФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Токунов Юрий Матвеевич
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник,
ЦИФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Авдеенко Павел Владимирович
инженер,
ЦИФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Керечанина Мария Федоровна
инженер 1-ой категории,
ЦИФМ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
**Автор-корреспондент (участник):*
Sapronova@phystech.edu

Natalia Sapronova*
1st category engineer,
FMTC MIPT,
Russia, Dolgoprudny
Victor Ivanov
Dr.Sci. (Phys.- Math.), Professor,
Corresponding member RAS,
Head of SEP MP MIPT,
Russia, Dolgoprudny
Alexander Loshkarev
Researcher,
FMTC MIPT,
Russia, Dolgoprudny
Yuri Tokunov
Ph.D., Leading Researcher
FMTC MIPT,
Russia, Dolgoprudny
Pavel Avdeenko
engineer,
FMTC MIPT,
Russia, Dolgoprudny
Maria Kerechanina
1st category engineer,
FMTC MIPT,
Russia, Dolgoprudny
**Corresponding (participant) author:*
Sapronova@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

На основе модифицированного метода акустической спектроскопии были проведены эксперименты по определению диаметрананопластин монтмориллонита. Применимость метода определялась сравнением экспериментальных данных, полученных на акустическом спектрометре, с данными растровой электронной и атомной силовой спектроскопий.

Ключевые слова: нанопластины; монтмориллонит; акустическая спекстроскопия; толщина и диаметр; жидкие дисперсии.

В ряду современных наноматериалов наблюдается нарастающий интерес к фундаментальным исследованиям несферических наноразмерных объектов в форме нанопластин из-за их функциональных применений в фотонике, электронике, материаловедении, химии, медицине и других отраслях науки и техники. К множеству нанопластин, в частности, относятся графен, разнообразные двуслойные графеноподобные материалы, слоистые силикаты минерального (монтмориллонита и др.) и искусственного (лапонит) происхождения. Эти пластинчатые нанообъекты имеют большое аспектное отношение эквивалентного диаметра к толщине (порядка 10 – 1000), что придает получаемым из них материалам или изделиям значительно улучшенные функциональные свойства (электрические, оптические, магнитные, конструкционные, защитные, барьерные и другие).

Применение нанопластин преимущественно реализуются с использованием жидких дисперсий. При создании стабильных нанодисперсий важнейшим является вопрос прямых измерений достигнутых размеров нанообъектов (степени диспергирования) и их устойчивости к агломерированию, который для нанопластин пока не решен. При этом важно измерять непосредственно в составе нанодисперсий такие параметры нанопластин, как толщина и эквивалентный диаметр.

В этой связи, одной из приоритетных проблем в исследовании жидких дисперсий с нанопластинами является создание научного метода, позволяющего проводить экспериментальные измерения геометрических параметров непосредственно в жидкой дисперсии.

Для определения параметров нанопластин был выбран модифицированный метод акустической спектроскопии (АС). Данный метод применялся ранее для определения диаметра и длины цилиндрических нанообъектов [1]. Разработанная экспериментальная установка позволяет ориентировать нанообъекты в измерительной ячейке посредством создания ускоренного или замедленного течения дисперсии. Спектры затухания ультразвука в водной дисперсии несферических нанообъектов, измеренные этим инструментом при преимущественной параллельной ориентации и перпендикулярной ориентации по отношению к направлению волны, значительно отличаются по форме и амплитуде. Различие двух спектров несет информацию о геометрических размерах несферических нанообъектов в дисперсии.

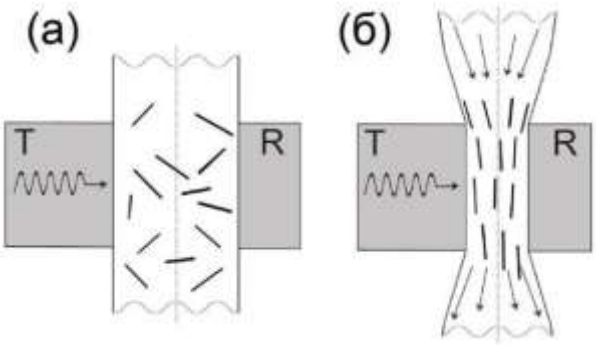


Рис. 1. (а) – нанообъекты ориентированы хаотически в покоящемся образце жидкой дисперсии в измерительной ячейке; (б) – нанообъекты выстраиваются вдоль направления потока дисперсии в сужающемся сечении контура, в месте расположения измерительной ячейки.

Тестовым образцом для определения параметров нанопластин была выбрана жидкая дисперсия монтмориллонита. Размерные параметры частиц монтмориллонита в водной дисперсии характеризовали методом растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

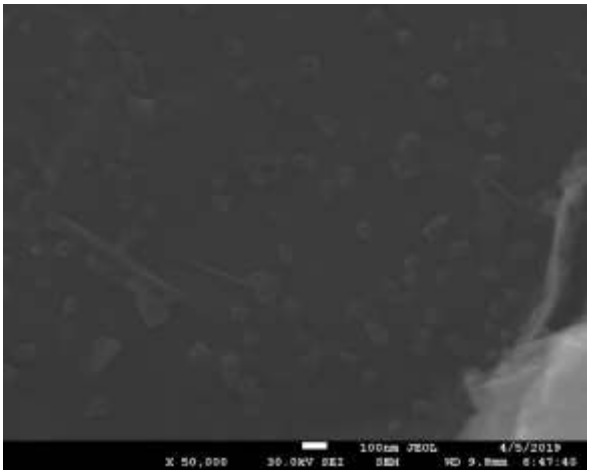


*Рис. 2.*Изображение РЭМ нанопластинмонтмориллонита.

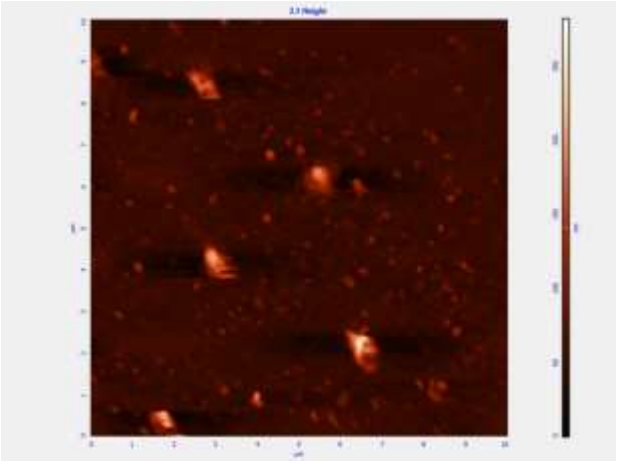


Рис. 3. Изображение АСМ нанопластин монтмориллонита.

Пробы для микроскопических исследований готовили путем разбавления дисперсий примерно в 200 раз и наносили их на атомно-гладкие подложки из монокристального кремния для АСМ измерений. Для каждого образца по полученным микроскопией изображениям производили измерения диаметра и толщины для выборки не менее чем 400 нанообъектов. Среднечисленное значение эквивалентного диаметра частиц монтмориллонита составило 57±10 нм, среднее значение толщины нанопластин составило 6.3±1.4 нм.

На рис.4 представлены спектры затухания ультразвука в дисперсии монтмориллонита, вклад воды исключен. В области высоких частот выше 50 МГцнаблюдается закономерное более высокое положение спектров для изотропного состояния $\alpha_o(\nu)$ по сравнению со спектрами для перпендикулярно ориентированного состояния нанообъектов$\alpha_\perp(\nu)$. Такое расположение спектров качественно согласуется с теоретическими расчетами аналогичных спектров для сфероидов [2].

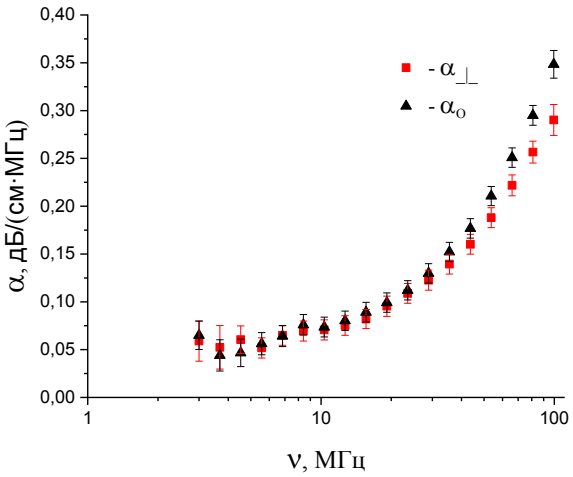


*Рис.4.*Спектры затухания ультразвука в водной дисперсии монтмориллонита при хаотической ориентации нанопластин (треугольники), и при преимущественной ориентации нанопластин перпендикулярно направлению распространения акустической волны (квадраты).

В этой области частот выше 50 МГц различия между экспериментальными спектрами изотропного и ориентированного состояний превышают погрешности измерений, что позволяет их анализировать для получения данных о размерах нанообъектов.

Таким образом, показана возможность применимости метода акустической спектроскопии для определения параметров наноразмерных пластин.

Список используемых источников

1. Acoustic spectroscopy for evaluating dimensions of cylindrical carbon nano-objects in colloidal systems / V. V. Ivanov, A. A. Loshkarev, M. F. Vlasova, N. I. Sapronova,Yu. M. Tokunov // COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, 2017, Vol. 520, pp. 640-648.

2. Sound attenuation by small spheroidal particles due to visco-inertial coupling / F. Babick, A. Richter // J. Acoust. Soc. Am, 2006, Vol. 119, no. 3, pp.1441-1448.

APPLICATION OF ACOUSTIC SPECTROSCOPY METHOD FOR DETERMINATION OF GEOMETRICAL PARAMETERS OF NANOPARTICLES IN LIQUID DISPERSIONS

ABSTRACT

Based on the modified method of acoustic spectroscopy experiments were carried out by determination of the diameter of montmorillonite nanoplates. The applicability of the method was determined by comparing the experimental data obtained on the acoustic spectrometer with the data of scanning electron and atomic force spectroscopy.

Keywords: nanoplates, montmorillonite, acoustic spectroscopy, thickness and diameter, liquid dispersions.

МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Дивин Александр Георгиевич*
д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Мехатроника и технологические измерения», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Пономарев Сергей Васильевич
д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Петрашева Мария Александровна
к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Любимова Дарья Александровна
к.т.н., инженер, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Мозгова Галина Владимировна
к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов
Беляев Павел Сергеевич
инженер, ООО «ПХМ-инжиниринг», Россия, г. Тамбов
**Автор-корреспондент (участник), agdv@yandex.ru*

Alexander Divin*
Doctor of Technical Sciences, associate Professor, head of the Department "Mechatronics and technological measurements" Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Sergey Ponomarev
Doctor of Technical Sciences, Professor Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Maria Petrasheva
Ph. D., associate Professor Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Daria Lyubimova
Ph. D., engineer Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Galina Mozgova
Ph. D., associate Professor Tambov State Technical University, Russia, Tambov
Pavel Belyaev
Engineer, "PHM -engineering», Russia, Tambov
**Corresponding (participant) author: agdv@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены новый метод и устройство для измерения эффективных теплофизических характеристик исследуемой жидкости в условиях сдвигового течения при фиксированной скорости сдвига в зазоре между коаксиальными цилиндрами. Сдвиговое течение обеспечивается вращением наружного цилиндра при неподвижном внутреннем цилиндре. Рассматриваемая измерительная установка имеет возможность измерения комплекса реологических и теплофизических характеристик наножидкостей за время, не превышающее 30 мин.

Ключевые слова: наножидкости; сдвиговое течение; теплофизические характеристики.

В докладе рассматриваются метод и устройство, отличием которых от известных аналогов [1 – 6] является возможность измерения не только теплопроводности, коэффициента температуропроводности и теплоемкости жидкостей при сдвиговом течении, но и их реологических характеристик.

На рис. 1 представлена схема измерительного устройства, представляющая собой два соосных цилиндра, между которыми находится исследуемая жидкость. В целях обеспечения измерений в условиях высоких температур, внутренний цилиндр изготовлен из термостойкого материала – полиэфирэфиркетона. Он выдерживает длительное температурное воздействие (до 250 °С), сохраняя при этом свои механические свойства, имеет устойчивость к термоокислительной деструкции, химически нейтрален, легко формуется и обрабатывается [5, 6].

Цилиндр 1 имеет основной и охранные нагреватели, а его конструкция обеспечивает возможность измерения температур указанных нагревателей [7]. Размещение нагревателей во внутреннем неподвижном цилиндре, позволяет стабилизировать режим течения исследуемой жидкости в зазоре между цилиндрами, при этом они защищены от возможного воздействия со стороны исследуемой жидкости гильзой из теплопроводного материала (алюминия) [8]. Следует отметить, что в слоях основного и охранного нагревателей расположены термопреобразователи сопротивления, способные регистрировать их температуры во времени.

Измерение теплофизических характеристик вязкой жидкости, содержащей наночастицы (далее наножидкости) включает в себя несколько этапов (см. рис. 2).

После установления температурного поля, возникающего за счет диссипативного разогрева слоя наножидкости при сдвиговом течении (первый этап), включается основной нагреватель, создающий температурное поле в измерительном устройстве, которое накладывается на имеющееся (второй этап) (рис. 2) [7]. Целесообразно разделять во времени моменты начала действия данных источников тепла, применив принцип наложения температурных полей (суперпозиции) [9, 10, 11].

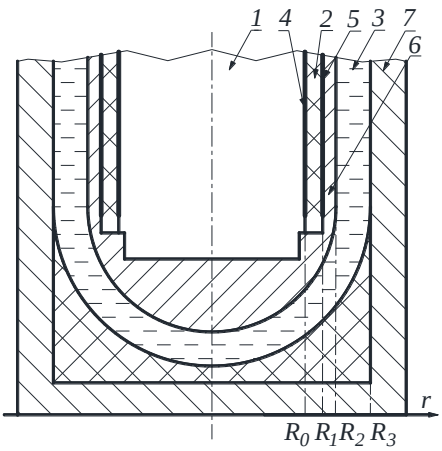


Рис 1. Схема измерительного устройства.
1 – внутренний цилиндр; 2, 6 – защитные гильзы; 3 – исследуемая вязкая жидкость; содержащая наночастицы; 4 – охранный нагреватель; 5 – основной нагреватель; 7 – внешний (вращающийся) цилиндр.

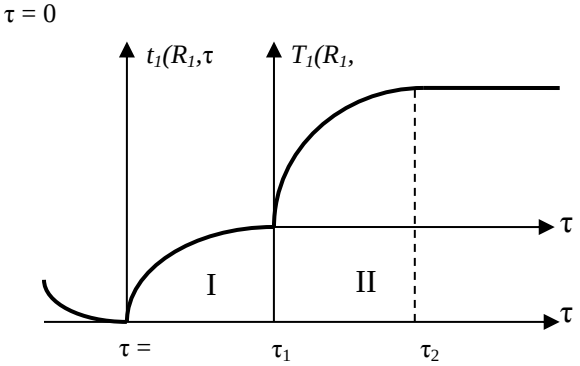


Рис. 2. Температурное поле в измерительном устройстве в процессе эксперимента.

На подготовительном этапе измерения за счет вращения наружного цилиндра с известной угловой скоростью Ω, обеспечивается задание скорости сдвига:

$$\gamma \approx \frac{\Omega \cdot R_3}{R_3 - R_2}.$$

Для каждого из этапов предложены математические модели температурного поля в слоях измерительного устройства и исследуемой жидкости, учитывающие неньютоновских характер течения в потоке жидкого материала. С использованием данных моделей, а также дополнительных условий, заключающихся в знании температуры в заданных точках измерительного устройства, получены расчетные зависимости для коэффициентов теплопроводности и температуропроводности. Реологические характеристики определяются по кривой течения – зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига.

Разработаны метод и устройство, которые позволяют измерять с погрешностью не более 10 % эффективные теплофизические и реологические характеристики материалов в жидкой фазе и суспензий в условиях сдвигового течения. В докладе представлены экспериментальные данные для 10 % раствора полиоксиэтилена, содержащего добавки углеродного наноматерила «Таунит», а также без них.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют об увеличении эффективных значений теплопроводности и коэффициента температуропроводности при сдвиговом течении и при наличии наночастиц в слое жидкости.

Представленные метод и измерительное устройство актуальны для предприятий, технологические процессы которых включают в себя неизотермические течения жидких материалов с нестабильной структурой по каналам различной формы. Знание теплофизических характеристик перерабатываемых материалов поможет оптимизировать данные процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание. Проект 8.13393.2019/13.1)

Список используемых источников

1. Shear rate dependent thermal conductivity measurement of two fruit juice concentrates / S. X. Q. Li // Journal of Food Engineering, 2003, no. 57, pp. 217 – 224.
2. Measuring of critical density of heat flow during boiling of nanoliquids on a cylindrical heater / A. V. Minakov, A. S. Lobasov, V. Y. Rudyak, D. V. Guzei, M. I. Pryazhnikov // Technical Physics Letters, 2014, Vol. 40 (7), pp. 562-564, **doi:**10.1134/S1063785014070062.
3. Study on pool boiling heat transfer of nanoparticle suspensions on platesurface / M. H. Shi, M. Q. Shuai, Z. Q. Chen, Q. Li, Y. Xuan // Journal of Enhanced Heat Transfer, 2007, Vol. 14 (3), pp. 223-231. **doi:**10.1615/JEnhHeatTransf.v14.i3.40.
4. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions / S.U. S. Choi, Z. G. Zhang, W. Yu, F. E. Lockwood, E. A. Grulke // Applied Physics Letters, 2001, Vol. 79 (14), pp. 2252-2254. **doi:**10.1063/1.1408272.
5. The application of polyetheretherketone (PEEK) implants in cranioplasty / J. Zhang, W. Tian, J. Chen, J. Yu, J. Zhang, J. Chen // Brain Research Bulletin, 2019, Vol. 153, pp. 143-149. **doi:**10.1016/j.brainresbull.2019.08.010.
6. Измерительная установка для исследования теплофизических и реологических характеристик неньютоновских жидкостей / А. Г. Дивин, С. В. Пономарев, П. С. Беляев, М. А. Петрашева, Д. А. Любимова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 293-295.
7. Rheological behaviour of functionalized graphene nanoplatelet nanofluids based on water and propylene glycol:Water mixtures. International Communications in / J. P. Vallejo, G. Żyła, J. Fernández-Seara, L. Lugo // Heat and Mass Transfer, 2018, no. 99, pp. 43-53. **doi:**10.1016/j.icheatmasstransfer.2018.10.001.
8. An automated measurement setup for studying the dependences of the thermal conductivity and rheological characteristics of non-newtonian fluids on the shear rate / A. G. Divin, S. V. Mishchenko, S. V. Ponomarev, G. V.

Mozgova, A. G. Tkachev // Instruments and Experimental Techniques, 2008, Vol. 51, no. 3, pp. 480-488.

9. Метод определения теплофизических характеристик неньютоновских жидких материалов при сдвиговом течении с учетом диссипации механической энергии вязкого трения / А. Г. Дивин, С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. И. Урусов, М. А. Петрашева, Д. А. Дивина // Вестник Тамбов. гос. тех. ун-та. – 2010. – Т. 16. – №. 2. – С. 246-252.

10. The temperature field study on the three-dimensional surface moving heat source model in involute gear form grinding / J. Yi, T. Jin, Z. Deng // International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, Vol. 103 (5-8), pp. 3097-3108. **doi:**10.1007/s00170-019-03752-9.

11. Теплофизические измерения. Справочное пособие по методам расчета полей, характеристик тепломассопереноса и автоматизации измерений / В. В. Власов // Тамбов, 1975. 256 с.

12. Optimal Operating Parameters for Measuring the Solvent Diffusion / V. P. Belyaev, S. V. Mishchenko, P. S. Belyaev // Selecting Coefficient in Non-Destructive Testing of Products Made from Capillary-Porous Materials MEASUREMENT TECHNIQUES, 2015, Vol. 58, no. 5, pp. 574-579.

13. Специальные функции (формулы, графики, таблицы) / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш // - М.: Наука, 1964. 344 с.

METHOD AND DEVICE FOR MEASURING THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF NANOFLUIDS

ABSTRACT

A new method and device for measuring the effective thermophysical characteristics of the investigated fluid under shear flow conditions at a fixed shear rate in the gap between coaxial cylinders are considered. Shear flow is provided by the rotation of the outer cylinder when the inner cylinder is stationary. The considered measuring unit has the ability to measure the complex of rheological and thermophysical characteristics of nanofluids for a time not exceeding 30 minutes.

Key words: nanofluids; shear flow; thermophysical characteristics.

Научное издание

**«ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ:
СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»
(GRS-2019)**

Материалы
III Международной научно-практической конференции
13-15 ноября 2019 г.

Издательство ИП Чеснокова А.В.

392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. (4752) 53-60-84.

Подписано в печать 31.10.2019 г. Формат 60x84[1]/8.
Объем – 16,2 усл. печ. л. Тираж 130 экз. Заказ № 734.