Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский фонд фундаментальных исследований
Управление образования и науки Тамбовской области
ООО «УК «Роснано»
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
АО «НИИграфит»
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»
(ТИСНУМ)
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

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

Материалы
I Международной научно-практической конференции
11-13 ноября 2015 г.

Тамбов 2015

УДК 620.3
ББК Ж60-3я4

Конференция проводилась при поддержке РФФИ (проект №15-03-20912 Г).

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

Г-78 «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ»: материалы I Международной научно-практической конференции: 11 - 13 ноября 2015. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2015. – 258 с.

ISBN 978-5-905724-56-5

В сборнике материалов опубликованы доклады I 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 620.3
ББК Ж60-3я4

© Авторы публикаций, 2015
© ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015
© Оформление Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2015

ISBN 978-5-905724-56-5

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Бузник Вячеслав Михайлович	- академик РАН, д.х.н., профессор, начальник лаборатории «Материалы для арктического климата» ВИАМ, г.Москва, Россия;
Мясоедов Борис Федорович	- академик РАН, Советник при Президиуме РАН, Россия;
Краснянский Михаил Николаевич	- д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия.

Программный комитет:

Бейлина Наталия Юрьевна	- д.т.н., начальник управления научно-технического развития АО «НИИграфит», г.Москва, Россия;
Генералов Михаил Борисович	- д.т.н., профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, академик Российской инженерной академии, зав.кафедрой ПТМКХП, ФГБОУ ВПО «МГМУ» (МАМИ), г.Москва, Россия;
Головин Юрий Иванович	- д.ф.-м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, директор НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им.Г.Р.Державина, г.Тамбов, Россия;
Гороховский Александр Владиленович	- д.х.н., профессор ФГБОУ ВПО «СГТУ», г.Саратов, Россия;
Дворецкий Станислав Иванович	д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Долматов Валерий Юрьевич	- д.х.н., генеральный директор ЗАО «Алмазный центр», г.С.-Петербург, Россия;
Калинин Юрий Егорович	- д.ф.-м.н., профессор, зав.кафедрой физики твердого тела, ФГБОУ ВПО «ВГТУ», г.Воронеж, Россия;
Кузнецов Денис Валерьевич	- к.т.н., доцент, зав.кафедрой ФНСиВТМ, НИТУ «МИСиС», г.Москва, Россия;
Литовка Юрий Владимирович	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Мордкович Владимир Зальманович	- д.х.н., зав.отделом ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ТИСНУМ), г. Троицк, Россия;

Мищенко Сергей Владимирович	- д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Муромцев Дмитрий Юрьевич	- д.т.н., профессор, проректор по научно-инновационной деятельности ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Мухин Виктор Михайлович	- д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И.Менделеева, ЗАО «Бюро новых технологий», г.Москва. Россия;
Першин Владимир Федорович	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Рухов Артем Викторович	- д.т.н., доцент, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Столин Александр Моисеевич	- д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией пластического деформирования материалов, руководитель НОЦ, ИСМАН, г.Черноголовка, Россия;
Теруков Евгений Иванович	- д.т.н., профессор, зам. генерального директора по научной работе НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им.А.Ф.Иоффе, г.С.-Петербург, Россия;
Ткачев Алексей Григорьевич	- д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Ткачук Юрий Григорьевич	- руководитель дирекции стандартизации Фонда инфраструктурных и образовательных программ, ООО, «УК «Роснано», г.Москва, Россия;
Туголуков Евгений Николаевич	д.т.н., профессор, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Тыщенко Владимир Александрович	- д.т.н., генеральный директор ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепере-работке», г. Новокуйбышевск, Самарская область, Россия;
Фефелов Петр Александрович	- к.т.н., зам. генерального директора, директор департамента нефтехимии, ООО «ЗАВКОМ-ИНЖИНИРИНГ», г.Тамбов, Россия;
Харитонов Александр Павлович	- д.ф.-м.н., вед.н.с., Филиал ФГБУН «Институт энергетических проблем химической физики им.В.Л.Тальрозе РАН, г.Черноголовка, Россия;

Шешин Евгений Павлович	- д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (технический университет) - МФТИ, г.Долгопрудный, Московская область, Россия;
Jaroslav Stejskal	- PhD, Research Fellow, Head of the Departament of Supramolecular Polymer Systems, Institute of Macromolecular Chemistry of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic;
Jesús Iniesta Valcárcel	- PhD, Professor, Department of Physical Chemistry, University of Alicante, Alicante, Spain;
Kazuko Matsumoto	- PhD, Senior General Manager and Professor, Vision Development Co. Ltd. and Sophia University (Department of Materials and Life Science), Tokyo, Japan;
Комаров Фадей Фадеевич	- чл.-корр. НАН Беларуси, лауреат Госпремии РБ, д.т.н., профессор, зав.кафедрой электроники и нанотехнологий, зав.лабораторией элионики,, Институт прикладных физических проблем им.А.Н.Севченко, Белорусский государственный университет, г.Минск, Белоруссия;
Монтаев Сарсенбек Алиакбарулы	- чл.-корр. НИА РК, д.т.н., профессор, директор НИИ инжиниринга и ресурсосбережения Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жангир хана, г.Уральск, Казахстан.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Краснянский Михаил Николаевич	- д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия, - **председатель**;
Ткачев Алексей Григорьевич	- д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия – **зам.председателя**;
Муромцев Дмитрий Юрьевич	- д.т.н., профессор, проректор по научно-инновационной деятельности ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Молоткова Наталия Вячеславовна	- д.п.н., профессор, первый проректор ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;

Майстренко Александр Владимирович	- к.т.н., доцент, проректор по управлению имущественным комплексом и инфраструктурному развитию ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Блинов Сергей Валентинович	- к.т.н., доцент, зам.директора Технологического института ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Завражин Дмитрий Олегович	- к.т.н., начальник отдела научно-технических программ ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Пасько Татьяна Владимировна	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Меметов Нариман Рустемович	- к.т.н., доцент, ФГБОУ ВПО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия - **ученый секретарь Конференции**.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ……... 15

Leticia García-Cruz, A. Gomis-Berenguer, Naiara Hernández-Ibáñez, Ariadna Brotons, Conchi O. Ania, Jesús Iniesta
A GLANCE AT THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF GRAPHENE COMPOSITE MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS…… 16

Алексеев Н.И.
ЧТО МОЖЕТ ДАТЬ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУБЛИМАЦИОННОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР?…… 18

Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н., Бланк В.Д., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ В АЛМАЗНОЙ КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ…… 21

Лебедев А.А.
ГРАФЕН НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ: ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.…… 23

Мележик А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ…… 25

Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю., Губин С.П.
ГРАФЕН, ПОЛУЧЕННЫЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМОКСИДА ГРАФЕНА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ…….. 27

Инсепов З.А., Тыныштыкбаев К.Б., Кононенко О.В., Рощупкин Д.В.
ГРАФЕНОВЫЙ УСИЛИТЕЛЬ ПАВ С ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ…… 30

Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Каблов Е.Н.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ…… 32

Кузнецов В.Л.
УГЛЕРОДНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ…… 35

KazukoMatsumoto
EFFECT OF NANODIAMOND ON REMOVAL OF CESIUM IN SOILS BY POTTASIUM FERROCYANIDE……..... 39

Воропаева Н.Л., Ткачев А.Г., Мухин В.М., Гусев А.А., Коновалова А.И., Карпачев В.В.
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА…….. 40

Головин Ю.И.
ТЕРАНОСТИКА И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ……... 43

Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ОКСИД ГРАФЕНА, УГЛЕВОЛОКНО) С ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ $CA_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ…… 45

Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Ткачев А.Г., Сигейкин Г.И., Мясоедов Б.Ф.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА…… 47
Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Munoz E., Мильчанин О.В., Кривошеев Р.М. Пархоменко И.Н., Жуковский П.
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ЭЛЕКТРОМАГНИТНУЮ ЭКРАНИРОВКУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ…….. 50
Ткачев А.Г.
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ИЗДЕЛИЯХ РЕАЛЬНОГО СЕКТОРА ЭКОНОМИКИ….. 53
Kharitonov A.P.,Tkachev A.G., Blohin A.N., D'yachkova T.P., Maksimkin A.V., Chusov D.I.
REINFORCEMENT OF EPOXY RESIN AND ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE COMPOSITES WITH FLUORINATED CARBON NANOTUBES AND MULTILAYER GRAPHENE…. 57
Савилов С.В., Добровольский Ю.А., Алдошин С.М., Лунин В.В., ШенЗексиан
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ К СТРУКТУРИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ……... 59

СЕКЦИЯ 1. «ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ»…….. 62

Александров Г.Н., Капитонов А.Н., Смагулова С.А., Васильева Ф.Д.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ ОКСИДА ГРАФЕНА…….. 63
Борунова А.Б., Стрелецкий А.Н., Радциг Виктор Александрович
РОЛЬ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ SP2 УГЛЕРОДОВ……. 65
Варежников А.С., Липатов А., Синицкий А., Бурмистров И.Н., Колмаков А., Сысоев В.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ГРАФЕНОВОГО СЛОЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРОВ АЦЕТОНА…….. 68
Vinokurov P.V., Smagulova S.A.
GRAPHENE OXIDE FILMS REDUCED BY DVD-LASER IRRADIATION…….. 72
Воробьев А.В., Демин С.А., Жукова С.А.
РАЗРАБОТКА ТЕРМОИНТЕРФЕЙСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА…… 74
Галашев А.Е., Рахманова О.Р.
КОМПЬЮТЕРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ НА ГРАФЕНЕ…… 78
Бржезинская М., Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Иржак А.В., Иржак Д.В., Канг Тае-Вон, Панин Г.Н., Рощупкин Д.В., Вяткин А.Ф.
СИНТЕЗ ГРАФЕНА НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ…..... 80
Гусев А.А., Захарова О.В.
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА…… 83

Неустроев Е.П., Ноговицына М.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ AR/SF6 НА СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА…… 85
Николаева А.В., Пономарева Д.В., Данилов Е.А., Самойлов В.М.
ЭКОЛОГИЧНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ…… 87
Пасько Т.В.
АНАЛИЗ ПАТЕНТНОЙ АКТИВНОСТИ В ОБЛАСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК…… 90
Галашев А.Е., Рахманова О.Р.
УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ГРАФЕНА. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ…… 93
Хорьков К.С., Абрамов Д.В., Кочуев Д.А., Аракелян С.М., Прокошев В.Г.
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ…… 95

СЕКЦИЯ 2. «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА»…… 98

Филиппов А.К.
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ…… 99
Баранов А.А., Пасько А.А.
РЕАКТОР СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПАКТИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА…… 102
Борунова А.Б., Перменов Д.Г.
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК…… 104
Буракова Е.А., Бесперстова Г.С., Углова Е.С., ГалунинЕ.В., РуховА.В.
ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК…… 106
Громов С.В.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МУНТ….. 108
Казакова Т.А., Арабова З.М., Корсакова Н.В., Дедков Ю.М.
СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНАЛИТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ (УНТ) МАРКИ «ТАУНИТ».БОР И РОДИЙ…… 110
Дьячкова Т.П., ГалунинЕ.В.
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ…… 113
Жукова Е.А., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З.
ПОКРЫТИЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК…… 116
Ильин Е.С., Безродный А.Е., Предтеченский М.Р.
TUBALL™. ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ…… 118
Колосько А.Г., Филиппов С.В., Попов Е.О., Теруков Е.И.
ГИСТЕРЕЗИС ВАХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛЕВЫХ ЭМИТТЕРОВ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПИТАНИЯ…… 120
Комаров Ф.Ф., Кривошеев Р.М., Ткачев А.Г.
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ПРОВОДИМОСТЬ БУМАГИ ИЗ УНТ…… 122

Бурмистров И.Н., Ильиных И.А., Кузнецов Д.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ…..... 124
Кумсков А.С., Киселев Н.А., Елисеев А.А., Жигалина В.Г., Васильев А.Л.
СТРУКТУРА МЕТАНАНОТРУБОК 1DCuI@ОСУНТ ПО ДАННЫМ ВРЭМ И ПРЭМ…….. 126
Левшов Д.И.
СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА…….. 128
Рухов А.В.
ВОПРОСЫ ПЛАНИРОВАНИЯ РАБОТ ПО РАЗРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК……. 130
Слепов Д.С.
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ» В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ТРАДИЦИОННЫМ АНТИДЕТОНАЦИОННЫМ ДОБАВКАМ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ.…… 132
Туголуков Е.Н.,Дьячкова Т.П.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ АППАРАТА ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК…… 134
Kharitonov A.P., Dubois M., Zha Jinlong, Peyroux J.
TUNABLE HYDROPHYLICITY/HYDROPHOBICITY OF FLUORINATED CARBON NANOTUBES AND NANOFIBERS VIA GAS-PHASE GRAFTING OF MONOMERS…….. 137

СЕКЦИЯ 3. «НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ»…….. 139

Mehrdad Yazdani-Pedram, Héctor Aguilar-Bolados, Francis Avilés Cetina
PIEZORESISTIVE AND ELECTRICALLY CONDUCTING NATURAL RUBBER / THERMALLY REDUCED GRAPHITE OXIDE NANOCOMPOSITES……. 140
Бейлина Н.Ю., Насибулин А.В., Петров А.В.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ…… 144
Ботин А.С., Попова Т.С., Буравцев В.Н.
ПРОЦЕССЫ ЭНТЕРОСОРБЦИИ И ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИГРАФЕНА В ДОКЛИНИЧЕСКИХ ТЕСТАХ…..... 146
Буравцев В.Н., Николаев А.В., Катруха Г.С., Баратова Л.А., Тимофеева А.В., Полетаев А.И., Ботин А.С.
УСЛОВИЯ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ-ГЛИКОПЕПТИДОВ НА ОКИСЛЕННОМ ОЛИГОГРАФЕНЕ…… 149
Богданович Н.И., Архилин М.А., Кузнецова Л.Н., Канарский А.В., Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Карпачев В.В.
МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)…… 153

Бурмистров И.Н., Панова Л.Г.,Гороховский А.В.
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ…….. 156
Буравцев В.Н., Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Баратова Л.А., Тимофеева А.В., Полетаев А.И., Ботин А.С., Николаев А.В.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИРУСОВ ГРИППА С ОКИСЛЕННЫМ ОЛИГОГРАФЕНОМ……. 159
Ревина А.А., Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Бусев С.А., Чекмарь Д., Карпачев В.В.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ (НАНО)ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЖЕЛЕЗА АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ…….. 164
Щегольков А.В., Щегольков А.В., Иконников В.С.
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНФРАКРАСНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ……. 167
Чайка М.Ю., Ермакова А.С., Кравченко Т.А.
ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ И СТРУКТУРНАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ…… 170
Khantimerov S., Suleimanov N.
DOPANTS BASED ON CARBON NANOTUBES WITH CONTROLLABLE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES……. 173
Уразов М.Н., Лизунова А.В., Волков И.А., Иванов В.В., Хрустов В.Р., Никонов А.В.
ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОУГЛЕРОДНОЙ БУМАГИ НА ОСНОВЕ УНТ «ТАУНИТ-М»……. 175
Вермель В.Д., Титов С.А., Корнев Ю.В., Никитина Е.А.
О ПРИМЕНЕНИИ НАНОМАТЕРИАЛА «ТАУНИТ» ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И РЕСУРСА СОЕДИНЕНИЙ В КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ПКМ….. 179
Савин В.В., Чесноков А.В., Трензенок С.О.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ…… 183
Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Финаенов А.И., Неверная О.Г.
АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ……. 185
Полетаев А.И., Ботин А.С., Буравцев В.Н., Николаев А.В.
ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ОЛИГОГРАФЕНАВ КАЧЕСТВЕ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ ОСНОВЫ ДЛЯДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД……. 187
Петров И.Л.
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАНОАЛМАЗОВ……. 191
Новик А.А.
УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИСТЕМЫ.... 194
Кишибаев К.К., Ефремов С.А., НечипуренкоС.В., ТасибековХ.С., Наурызбаев М.К., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РЕАКТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ (НАНО)СТРУКТУРИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ..... 196

Щегольков А.В.
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПАРАФИНА ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ И РЕКУПЕРАТИВНЫХ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ…… 198
Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Кривошеев Р.М., Мильчанин О.В.
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК…… 200
Мамулат С.Л., Аншин С.М.., Кузнецов Д.В.
РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ» ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРБИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА…… 203
Литовка Ю.В., Ткачёв А.Г., Дьяков И.А., Симагин Д.Н.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ…… 206
Леус З.Г., Редкозубова Е.П., Ткачев А.Г.
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МАРКИ «ТАУНИТ»…… 208
Кузнецова Н.Ю., Финаенов А.И., Яковлев А.В.
ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ЦЕЛЬЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ…… 211
Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Ситников А.В.
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ТЕРМОЭДС И ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$…… 213
Усольцева Н.В., Смирнова М.В., Смирнова А.И., Казак А.В., Гвоздев А.А., Рожкова Н.Н.
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ…… 215
Захарычев Е.А.
РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КРАЙНЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ…… 219
Завражин Д.О.
ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЭВП…… 222
Данилаев М.П., Богослов Е.А., Морозов О.Г., Польский Ю.Е., Насыбуллин А.Р., Пашин Д.М.
О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ДЕНДРИТОВ…… 225
Громаковский Д.Г.
РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН…… 228
Горшков Н.В., Гороховский А.В., Смирнова О.А., Гоффман В.Г.
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ – НАНОУГЛЕРОД И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ…… 231
Краснянский М.Н., Ткачев А.Г., Гладышев Н.Ф.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА…… 233

Высоцкая М.А., Шеховцова С.Ю., Беляев Д.В.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ В АСФАЛЬТОБЕТОНАХ…… 235
Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Никитюк Т.В., Бурмистров И.Н.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЛИЧНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НАНОУГЛЕРОДА…… 237
Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Воропаева Н.Л.
УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ КАК НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ…..... 240

СЕКЦИЯ 4. «МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ»…….. 243

Абуткина Е.Н.
ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ «НКЦ «ЛАБТЕСТ» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ…….. 244
Беляев П.С., Петрашева М.А., Дивин А.Г., Захаров Ю.А.
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ СДВИГА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЖИДКОСТЕЙ…….. 246
Пухаренко Ю.В., Летенко Д.Г.
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ…….. 251
Головин Ю.И., Самодуров А.А., Тюрин А.И., Пирожкова Т.С., Макеева М.А.
НОВАЯ МЕТОДИКА И КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ СЫПУЧИХ УГЛЕРОДНЫХ И ДРУГИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ…… 253

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

A GLANCE AT THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF GRAPHENE COMPOSITE MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS

Leticia García-Cruz[1], A. Gomis-Berenguer[2], Naiara Hernández-Ibáñez[1], Ariadna Brotons[1], Conchi O. Ania[2] ***Jesús Iniesta[1]****

PhD in Chemistry, Associate Professor,

[1]Instituto de Electroquímica, Universidad Alicante, Alicante and[2] Instituto nacional del Carbón, INCAR, CSIC, Oviedo

Spain

**E-mail: jesus iniesta@ua.es*

ABSTRACT

Graphenes are emerging as highly promising materials for a wide number of applications where technological fields benefit from the use of grapheme materials, for example, for the fabrication and improvement of electrochemical sensors and biosensors, high performance energy conversion and storage devices, supporting materials for catalysts and electrocatalysts, and the enhancement of physico-chemical properties of polymeric membranes, among others. The purpose of this communication aims to shed light on the electrochemical performance of graphenes composite materials and their advantageous applications in electrochemistry.

Keywords: graphene; grapheme oxides; reduced grapheme oxides; synthesis; electrochemistry; sensors; alcohol oxidation; hybrid polymeric membrane.

The use of graphene materials have contributed to the enhancement of specific technological fields with numerous reports detailing the beneficial implementation of graphene in electrochemistry. One of the main examples of that applicability corresponds to the fabrication of enhanced electroanalytical (bio)sensors. Note however, that although there are many optimistic reports concerning the electrochemical benefits of grapheme materials, some others report that graphene might not always provide a significant advantage over other materials.

The most widely used approaches in the fabrication of graphene-based electrochemical sensors include the casting of chemically synthesized graphene, chemical vapour deposition (CVD), grown grapheme and mechanical exfoliation layers from Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG). Textural and structural properties of the carbon material, the chemical functionalization and electron transfer rates are dominated by the synthesis approach chosen. This presentation addresses a critical viewpoint of the use of graphene materials in inks formulation for the development of screen-printed electrodes (SPE). There is a wide potential scope for the implementation of mass producible graphene based SPE sensors in areas such as medicine, food and environmental science. However, given the known benefits and widespread electrochemical exploration of both graphene and SPEs, there have been very few reports of its direct application for fabrication and use of disposable graphene-based SPE (SPGrE). The first part of this communications will deal with the utilization of SPGrE and

screen-printed graphite electrodes (SPGE) for the preparation of electrochemical biosensors based on the immobilization of enzymes. Particularly, the preparation of lactate electrochemical biosensors has been centered at the adsorption of the enzyme lactate oxidase on different carbonaceous materials such as carbon nanotubes, graphenes or nanofibers materials. Despite the applicability of the lactate electrochemical biosensors is ample and well established for the monitoring of lactate in food, beverages or blood samples, lactate determination in cell culture media used in human embryo development is also of great importance to be addressed Another area of research regards the use of electrochemical sensors based on carbonaceous materials conducted to the identification and quantification of the methylation degree of DNA as a biomarker associated with pathophysiological dysfunctions, cancer diseases or infertility. Graphene materials are also taking an important role in the enhanced electrochemical response of methylated nucleic bases and its derivatives compared to others carbonaceous materials.

The second part of this communication explores the use of graphene materials in electrosynthesis and electrocatalysis. We will summarize how some of the carbonaceous electrode materials, e.g., nanoporous carbons or graphenes, are appropriate supporting substrates for the formulation of catalytic inks. In this regard, nickel and cooper nanoperticulated systems, to mention a few examples, exhibit good electrocatalytic properties for the electro-oxidation of alcohols in alkaline media. Hence, we will show the preparation of the carbon/catalyst materials, its physico-chemical characterization and electro-oxidation response of model alcohol molecules using a Polymer Electrolyte Membrane Electrochemical Reactor (PEMER) configuration.

Enhancement of the physico-chemical characteristics and performance of anionic alkaline exchange membranes to be used in alkaline fuel cells is mandatory to increase the mechanical and chemical stability of the membranes as well as to ameliorate the ionic conductivity. Therefore, the final part of this communication is dedicated to the facile and ecofriendly synthesis of polymers based on chitosan and polyvinyl alcohol blends doped with graphene oxides. We will provide an extensive characterization of the hybrid membrane and its performance will be demonstrated for the electrooxidation of alcohols in alkaline media using a PEMER configuration.

ЧТО МОЖЕТ ДАТЬ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУБЛИМАЦИОННОГО СИНТЕЗА ГРАФЕНА НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР?

Алексеев Николай Игоревич
д.ф.-м.н., доцент
С.-Петербургский электротехнический университет ЛЭТИ
Россия, г. С.-Петербург
e-mail: NAlekseyev@yandex.ru

WHAT CAN BE EXPECTED FROM SIMULATING THE SUBLIMATION GRAPHENE FORMATION ONTO SILICON CARBIDE FOR OBTAINING NEW GRAPHENE-BASED NANOSTRUCTURES?

Nikolay Alekseyev
DScPhys&Math
Saint Petersburg Electrotechnical University
Saint Peterburg, Russia
e-mail: NAlekseyev@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются результаты моделирования процесса формирования графена на карбиде кремния SiC на сингулярных гранях – кремниевой и углеродной, и их обобщение на случай вицинальных граней. Расчёт даёт возможность организовать синтез монослойный либо многослойной графеновой структур с заданными свойствами – запрещенной зоной или необходимым чередованием проводящих свойств в сформировавшейся периодической наноленточной структуре

ABSTRACT

The results of simulating the graphene formation on the singular faces (silicon face (0001) and the carbon face(000−1)) of silicon carbide SiC are extended for the case of vicinal faces. The simulation enables the synthesis of monolayered- or multikayered graphene structure with preset properties– with the bandgap width or with necessary alternating of conducting properties in the periodic nanoribbon structure to be formed.

Ключевые слова: моделирование формирования графена; карбид кремния.
Keywords: simulating the graphene formation; silicon carbide.

Получение графена сублимацией кремниевой составляющей SiC – единственный технологичный метод, известный на сегодняшний день.

Мы стремились к аналитическому описанию, базирующемуся на методе гриновских функций и базовых формулах химической кинетики, в комбинации с полуэмпирическими методами квантовой химии (quantum chemistry QC). Оно позволяет получить физически наглядное решение, не перекладывая его на плохо контролируемые программные пакеты, и в то же время определять необходимые константы процессов (энергии активации и статсуммы) из визуально наглядного

интерфейса, разработанного под методы QC. Кроме того, этот интерфейс в ряде случаев сам указывает и корректирует направление перестроения системы.

Моделирование сублимации SiC начинается с умозрительного повреждения сингулярных поверхностей SiC (0001) (Si− грань) и (000−1) (C− грань) – удаления атома Si или начала дрейфа углеродного атома по поверхности. Тогда дальнейшая эволюция поверхности определяется такими последующими шагами, при которых уменьшение энергии связи системы минимально либо близко к минимальному.

Такое моделирование позволило нам впервые показать единственность череды реконструкций на пути от карбида к графену, в частности, для Si−грани моделирование даёт сначала систему графеновых островков с размерами и ориентацией, подпадающих под реконструкцию $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^0$ – covalently stretched graphene. При этом плотность расположения островков соответствует плотности расположения узлов более сложной и также наблюдаемой в эксперименте надструктуры − $(6\sqrt{3}x6\sqrt{3})R30^0$. При деструкции более глубоко расположенных слоёв SiC эта реконструкция проявляется в полной мере и в расчёте.

Моделирование на углеродной грани SiC позволяет увидеть другую череду реконструкций: (2x2) → (3x3) → графен. При этом схема расположения атомов Si и C внутри элементарных ячеек надструктуры определяется в ходе моделирования [1], и это полезно, так как экспериментальные методы дают возможность получить лишь формулу реконструкции, но не детали расположения атомов в ней.

Ценность синтеза графена на C− грани состоит в возможности получить систему графеновых слоёв, нетривиально развёрнутых по отношению друг к другу, так что слои электрически разделены и идентичны монослойному графену, но реализуется такая система лишь внутри участков размером менее 1 μm.

Мы проанализировали преобразование на грани SiC, скошенной по отношению к сингулярным Si− и C− граням. При этом уже́ исходная для возникновения графена поверхность SiC представляет собой фасетированную поверхность, состоящую из чередующихся фрагментов сингулярной грани и фрагментов другой (по отношению к исходной) вицинальной грани. SiC.

До сих пор попытки вырастить графен на такой структуре приводили к резкому увеличению пространственного периода структуры. Она наследует недостатки бесконечного графена, но не предлагает новых свойств. Причина неудач понятна. Чтобы образовать непрерывный слой графена над кромкой ступени фасетирования SiC, требуется разрушить большее число слоёв атомов SiC, чем для формирования графена над центральными областями частей ступени. В результате кромки ступеней могут вообще исчезать, и тогда поверхность SiC под графеном подвергается новому фасетированию, и возникает новый период.

Наше моделирование показывает, однако, что пространственным периодом

графеновой структуры и формой карбидной поверхности, остающейся под графеном, можно управлять, меняя температуру процесса

Ясно, однако, что если на скошенном участке ступени успевает сформироваться единственный графеновый островок, а на участке (0001) – ни одного, фактор гигантского увеличения периода не успевает сказаться.

Формируется система графеновых нанолент, разделённых изолирующими полосками SiC.

Если увеличить время сублимации и позволить сформироваться значительному числу графеновых слоёв, период структуры увеличивается, но возникает чередование участков с большим и меньшим числом графеновых слоёв. Обе ситуации интересны для приложений. Первая ситуация интересна для получения графена с достаточно заметной шириной запрещённой зоны $BG \neq 0$.

BG появляется за счет периодического возмущения, вносимого складками графена, возникающими над кромками и основаниями ступеней поверхности SiC. Возмущение оценивается из уменьшения энергии связи в нанотрубке с радиусом, равным длине Ван-дер-Ваальсовой связи углерод-кремний по сравнению с невозмущённым графеном. BG тем больше, чем меньше период фасетирования SiC, однако реально период не должен быть шире, чем примерно 30 nm – в противном случае он оказывается нестабильным. С учётом различных факторов формирования исходного фасетирования SiC, получается $BG \approx 0.2$ eV.

Вторая ситуация – широкий период графеновой структуры – интересна тем, что возникает чередование графеновых нанолент с разным числом слоёв и, соответственно, разными проводимостями. При регулируемом периоде структуры это даёт возможность усиления ТГц излучения аналогично тому, как это усиление происходит в системе чередующихся графеновых и металлических нанолент [2].

Таким образом, моделирование графена на вицинальных гранях SiC позволяет рассматривать и заранее оценивать разнообразные физические идеи.

Список литературы

1. Алексеев. Н.И. Моделирование формирования углеродных наноматериалов. Графен, нанотрубки, фуллерены / Н.И. Алексеев. – СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. – 292 с.

2. Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities / Popov V.V. et al. // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – pp. 195437.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ В АЛМАЗНОЙ КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Кульницкий Борис Арнольдович
д.ф.-м.н., зав. лабораторией,
e-mail: boris@tisnum.ru
Кириченко Алексей Николаевич
к.х.н., старший научный сотрудник,
e-mail: akir73@mail.ru
Бланк Владимир Давыдович
д.ф.-м.н., профессор, директор,
e-mail: vblank@tisnum.ru
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Россия, Троицк, Москва
Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, Тамбов,

PECULIARITIES OF STRUCTURES, FORMED IN THE DIAMOND ANVIL HIGH PRESSURE CELL FROM GRAPHENE NANOPLATELETS

Boris Kulnitskiy
DScPhys&Math, Head of laboratory,
Alexey Kirichenko
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Vladimir Blank
DScPhys&Math, Professor, Director,
Technological institute for superhard and novel carbon materials,
Troitsk, Moscow, Russia

Nariman Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Alexey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Целью работы были структурные исследования наночастиц графена после обработки в алмазной камере высокого давления. В качестве исходного материала использовали частицы размером в несколько микрон, содержащие до десяти графеновых слоев. Полученный после обработки материал исследовали методами электронной микроскопии. Показано, что были получены онионы и нанотрубки типа свертки. Обнаружить алмаз не удалось.

ABSTRACT

This study aimed to investigate nanoplatelets of graphene after the treatment in the diamond anvil high pressure cell. Nanoparticles of some microns in size, consisted of not more than ten graphene layers, were used as an initial material. TEM methods were used for the studying as-formed material. It is shown that carbon onions and scroll-like nanotubes were formed. No diamond fragments were found.

Ключевые слова: алмазные наковальни; онион; нанотрубка; графен.

Keywords: diamond anvils; onion; nanotube; grapheme.

Обработка углеродных материалов в алмазной камере высокого давления приводит к появлению разных углеродных структур. В [1] было показано, что обработка графита может приводить к образованию онионов. В настоящей работе мы обрабатывали в алмазных наковальнях графен. В качестве исходного графена использовали частицы размером порядка нескольких микрон, содержащие не более десяти слоев. Полученный после обработки материал исследовали методами электронной микроскопии.

Исследуемый материал был получен методом ультразвукового расслоения расширенного графита, метод получения которого описан в [2]. В исходных образцах кроме обычного гексагонального графита встречалась правильная упаковка ромбоэдрического графита, а также политипы графита. Материал обрабатывали в сдвиговой камере высокого давления типа алмазных наковален. Давление обработки не превышало 57 ГПа. После достижения определенного давления осуществляли 4-5 циклов сдвига, каждый из которых не превышал 20º. Сдвиг достигался вращением одной из алмазных наковален относительно другой. Были обнаружены нанотрубки, образованные в результате закручивания одного или нескольких верхних слоев графеновой пачки. Такая трубка называется сверткой. Ее сечение, перпендикулярное оси, имеет форму спирали. Также были обнаружены онионы, число слоев в которых варьировалось в широких пределах от 2-3 до 73.

Список литературы:

1. High pressure transformation of single-crystal graphite to form molecular carbon-onions / Blank V.D. et al. // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – pp. 345601.

2. Melezhyk, A.V. Synthesis of grapheme nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds / A.V. Melezhyk, A.G. Tkachev // Nanosystems, physics, chemistry, mathematics. – 2014/ Vol. 5(2). – pp. 294-306.

ГРАФЕН НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ: ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Лебедев Александр Александрович
д.ф.-м.н., профессор, рук. отделения
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. С.-Петербург
e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

GAPHENE ON SILICON CARBIDE: OBTAINED RESULTS AND PROSPECTS

Alexandr Lebedev
DScPhys&Math, Professor,
Head of department of Ioffe Institute,
St. Petersburg, Russia

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе сделан краткий обзор работ, посвященных получению графена термодеструкцией поверхности карбида кремния (SiC) и исследованию свойств полученных плёнок. Сделан вывод, что данная технология имеет большие перспективы для электроники будущего.

ABSTRACT

In this paper, a short review of works devoted to the production of graphene by thermal degradation of silicon carbide (SiC) surface and study properties of the obtained films. It is concluded that this technology holds great promise for future electronics.

Ключевые слова: графен; карбид кремния; термодеструкция; приборы.
Keywords: grapheme; silicon carbide; thermodestruction; devices.

Открытие способности углерода к формированию двумерной модификации (графена) привело к взрывному росту публикаций по исследованию свойств этого материала и его возможному применению в электронике [1-3]. Известно, что графен, как двумерный материал, обладает уникальных набором электрофизических свойств: высокой подвижностью носителей заряда в сочетании с их малой концентрацией; максимально возможным отношением площади к объёму; низким уровнем шумов; высокой механической прочностью; высокой теплопроводностью.

Данные слои обладают высокой проводимостью, стабильны при комнатной температуре на воздухе и могут быть использованы для создания нано-транзисторов и других типов приборов. «Нобелевские» работы по исследованию свойств графена, доказавшие, что это действительно двумерный материал, были выполнены на основе графена, полученного методом механического отшелушивания (exfoliation) чешуек графена от кристаллического графита. В настоящее время графен в основном получают осаждением слоев графита на поверхности различных диэлектриков или металлов. Отшелушенные пленки графена до сих пор обладают лучшим структурным совершенством, однако имеют

малые размеры и неправильную форму, что делает неперспективной данную технологию для промышленного производства. На втором месте по структурному совершенству находится графен, полученный термодеструкцией поверхности карбида кремния. Известно, что при нагреве карбида кремния (SiC) происходит преимущественное испарение атомов Si и образование на поверхности полупроводника пленок графита [4]. Основным достоинством метода термического разложения карбида кремния являются размеры выращиваемого графена, которые ограничиваются только размерами исходной подложки SiC. На сегодняшний день коммерчески доступными являются подложки SiC размером 6 дюймов (150мм). Еще одним достоинством SiC является то, что нелегированный карбид кремния – это фактически диэлектрик с высоким сопротивлением, поэтому для исследования транспортных свойств графена его не надо переносить на диэлектрическую подложку. Несмотря на большое число технологий, используемых для получения графена, только на графене, полученном «отшелушиванием» и термодеструкцией SiC, наблюдался квантовый эффект Холла [5]. В настоящее время свойства графена на Sic исследованы достаточно подробно [6-7], и, в частности, сделан вывод о возможности создания на основе структур Gr/SiC баллистических транзисторов. В [8] была продемонстрирована возможность создания сверхчувствительного газового сенсора на основе пленок графена, полученных по этой технологии.

Список литературы:

1. Electric field effect in Atomically Thin Carbon Films / Novoselov K.S. et al. // Science. – 2004. – Vol. 306. – pp. 666-669.

2. Wu, Y.H. Two-dimensional carbon nanostructures: fundamental properties, synthesis, characterization, and potential application / Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – pp. 071301.

3. Electronic transport in two dimensional graphene / Das Sarma S. et al. // Reviews of Modern Physics. – 2011. – Vol. 83 (2). – pp. 407-470.

4. Badami, D.V. X-ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide / D.V. Badami // Carbon. – 1965. – Vol. 3. – pp. 53-57.

5. Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001) / Shen T. et al. // Apll. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – pp. 172105.

6. Haas, J. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene / J. Haas, W.A. de Heer, E.H. Conrad // J. Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. –pp. 323202.

7. Epitaxial Graphene / de Heer W.A. et al. // Solid State Communications. – 2007. – Vol. 143 (1). – pp. 92-100.

8. Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO_2 detection / Pearce R. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol. 155 (2). – pp. 451–455.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мележик Александр Васильевич
к.х.н., с.н.с.,
e-mail: nanocarbon@rambler.ru
Мемето́в Нариман Рустемович
к.т.н., доцент,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

METHODS OF SYNTHESIS OF GRAPHENE MATERIALS

Alexandr V. Melezhyk
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
e-mail: nanocarbon@rambler.ru
Nariman R. Memetov
PhD in Engineering, Associate Professor,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Alexey G. Tkachev
DScTech, Professor
e-mail: nanotam@yandex.ru
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены методы синтеза графеновых материалов, в частности, графеновых нанопластинок (ГНП), получаемых восстановлением окиси графита; ультразвуковая эксфолиация различных графитовых материалов в органических растворителях, водных растворах ПАВ, ионных жидкостях; электрохимическая эксфолиация графита; механохимические методы; сверхкритические технологии; гидротермальные методы. Экспериментально исследована ультразвуковая и механохимическая эксфолиация расширенных соединений графита. Рассмотрены проблемы масштабирования процесса получения ГНП до опытного производства.

ABSTRACT

Methods of synthesis of graphene materials, particularly graphene nanoplatelets (GNP) are studied. These methods include reduction of graphite oxide, ultrasonic exfoliation of different graphite materials in organic solvents, aqueous solutions of surfactants, ionic liquids, electrochemical exfoliation of graphite, mechanochemical methods, supercritical technologies, hydrothermal methods. Ultrasonic and mechanochemical exfoliation of expanded graphite compounds is investigated experimentally. The problems of scaling GNPs production up to pilot plant are examined.

Ключевые слова: графен; графеновые нанопластинки; синтез; производство.
Keywords: graphene; graphene nanoplatelets; synthesis; manufacturing.

Графеновые материалы, в частности графеновые нанопластинки (ГНП), являются перспективными для применения в составе композиционных материалов, химических источников тока, радиопоглощающих материалов, сенсоров, адсорбентов, катализаторов, а также в других областях. Известны различные методы синтеза ГНП. Химическое восстановление, термическое, фотохимическое или микроволновое разложение окиси графита дают графен с малоупорядоченной структурой, пригодный для получения нанопористых углеродных материалов и различных накокомпозитов. Ультразвуковая (УЗ) эксфолиация графита, расширенного графита или интеркалированных соединений графита, позволяют синтезировать ГНП с упорядоченной структурой, которые, в то же время, не способны к химической активации. УЗ эксфолиация различных графитовых материалов может быть проведена в органических растворителях, водных растворах ПАВ, ионных жидкостях. Известны также электрохимические методы эксфолиации графита. Кроме УЗ методов известны также механохимические методы эксфолиации графита, включающие высокоэнергетичную обработку графитовых материалов в жидкостях или в твердом виде в присутствии веществ, способствующих расслоению графеновых слоев и стабилизирующих их за счет адсорбции на поверхности графена. Весьма перспективными являются методы эксфолиации графита в сверхкритических жидкостях, а также, методы синтеза графеноподобных материалов путем гидротермальных превращений органических веществ.

Нами разработан процесс получения ГНП путем УЗ или механохимической эксфолиации расширенных соединений графита, образующихся при интеркалировании графита пероксосульфатными соединениями. В зависимости от метода деинтеркалирования и обработки, получаются ГНП, содержащие или не содержащие окисные группы. Синтезированы ГНП различной толщины – малослойные (<10 графеновых слоев) и многослойные (>10 слоев). В настоящее время в ООО НаноТехЦентр создается опытное производство графеновых материалов. При масштабировании процесса получения ГНП возникает необходимость оптимизации режимов ультразвуковой или механохимической обработки, необходимой для приемлемой производительности процесса. Разработаны оптические методы контроля качества графеновых продуктов.

ГРАФЕН, ПОЛУЧЕННЫЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

Ткачев Сергей Викторович
старший научный сотрудник,
e-mail: tkachev_svmsu@mail.ru
Корнилов Денис Юрьевич
заведующий лабораторией,
e-mail: kornilovdenis@rambler.ru
Губин Сергей Павлович
научный руководитель,
e-mail:gubin@igic.ras.ru
ООО «АкКо Лаб»,
Россия, г. Москва

SYNTHESIS OF GRAPHENE BY REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE IN THE PRESENCE OF SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

Sergey Tkachev
Senior Researcher,
e-mail: tkachev_svmsu@mail.ru
Denis Kornilov
Head of the Laboratory,
e-mail: kornilovdenis@rambler.ru
Sergey Gubin
Research Supervisor,
e-mail: gubin@igic.ras.ru
AkKoLab LLC,
Russia, Moscow

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения графена в граммовых количествах. Суть метода заключается в восстановлении оксида графена сверхкритическим изопропанолом в автоклаве. Синтез не требует использования токсичных реагентов и жестких условий проведения реакции.

ABSTRACT

It was developed the method for producing of graphene in gram quantities. The essence of method is the reduction of graphene oxide by supercritical isopropanol in an autoclave. The synthesis not requires the using of toxic reagents and harsh reaction conditions.

Ключевые слова: графен; оксид графена; сверхкритический изопропанол.
Keywords: grapehene; graphene oxide; supercritical isopropanol.

Графен обладает уникальным сочетанием электрических, оптических, тепловых, механических свойств [1]. Такого сочетания свойств нет ни у одного другого вещества или материала, это и делает графен поистине выдающимся. Графен – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец, атомы в которых соединены sp^2 связями в гексагональную двумерную решетку. Графен уже начинает находить свое применение в различных отраслях индустрии: литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, солнечные батареи, принтерная электроника, ЖК-дисплеи. Однако, следует отметить, что вопрос получения графена в необходимых промышленных количествах еще не решен.

В данной работе разработан уникальный метод получения графена в ощутимых количествах (граммы) посредством восстановления оксида графена изопропанолом, находящимся в сверхкритическом состоянии [2]. Оксид графена синтезировали по известной методике Хаммерса, заключающейся в следующем: природный графит окисляли в течение нескольких часов сильными окислителями до оксида графита, далее, под действием мощной ультразвуковой обработки получали оксид графена из оксида графита [3]. Ниже на рис. 1 представлена краткая схема получения восстановленного оксида графена. На рис. 2 представлено СЭМ изображение чешуек графена.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методики получения графена в граммовых количествах в автоклаве в присутствии сверхкритического изопропанола. Синтез не требует использования токсичных реагентов и жестких условий проведения реакции. Предложены методики получения дисперсий графена и оксида графена в различных растворителях. Все образцы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа и изучены.

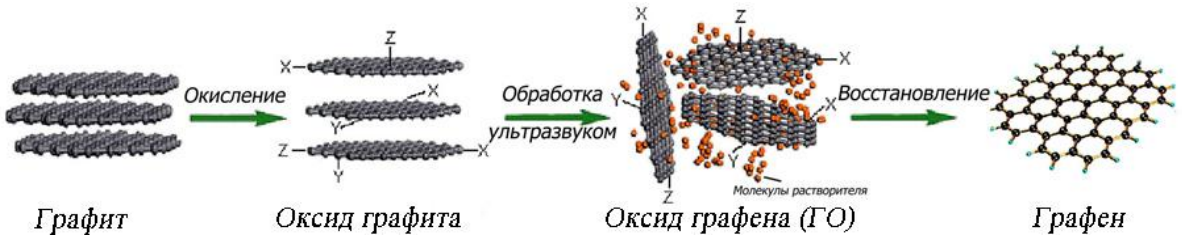


Рисунок 1 – Схема получения графена через промежуточное образование оксида графита (где *X*, *Y*, *Z* – кислородсодержащие группы)

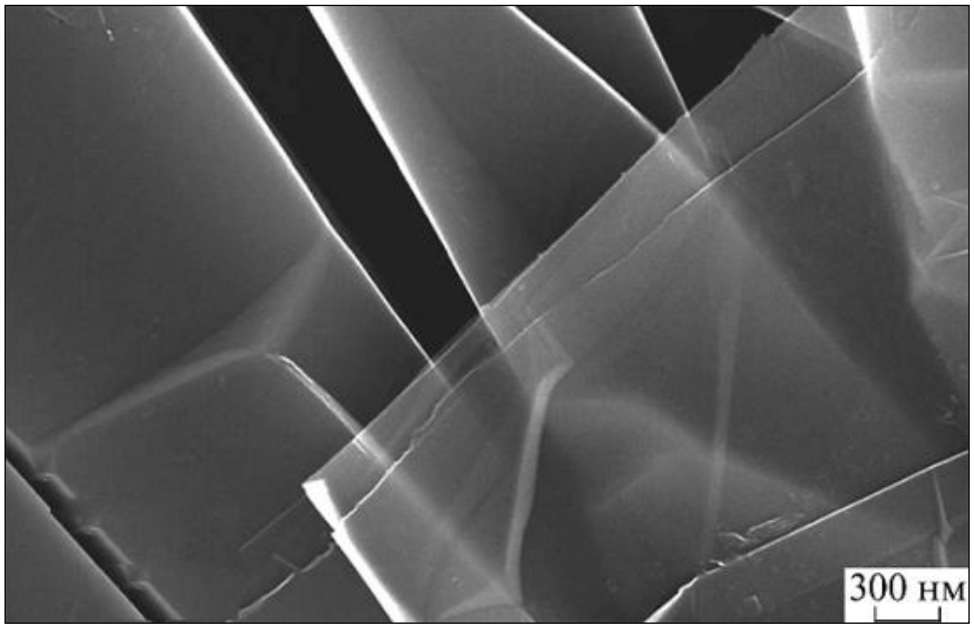


Рисунок 2 – Изображение СЭМ чешуек графена из его дисперсии в хлороформе

Список литературы:

1. Губин, С.П. Графен и родственные наноформы углерода / С.П. Губин, С.В. Ткачев. – М.: ЛЕНАНД, 2015. – 112 с.

2. Графен, полученный восстановлением оксида графена / С.В. Ткачев, Е.Ю. Буслаева, А.В. Наумкин и др. // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 8. – С.909-915.

3. Preparation of Bulk ^{13}C-Enriched Graphene Materials / L. Tian, X. Wang, L. Cao et al. // J. Nanomaterials. – 2010. – Vol. 2010. – 5 p.

ГРАФЕНОВЫЙ УСИЛИТЕЛЬ ПАВ С ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Инсепов Зинетула Алпысович
Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович
Назарбаев университет, НУРИС,
Казахстан, г. Астана
e-mail: ktynyshtykbayev@nu.edu.kz, kt011@mail.ru
Кононенко Олег Викторович
Рощупкин Дмитрий Валентинович
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Россия, Москва, Черноголовка
e-mail: dmitry.roshchupkin@iptm.ru

GRAPHENE SAW AMPLIFIER SURFACTANTS WITH AN EXTERNAL ELECTRIC FIELD

Zinetula A. Insepov
Kurbangali B. Tynyshtykbaev
Nazarbayev University, NURIS
Astana, Kazakhstan
e-mail: ktynyshtykbayev@nu.edu.kz, kt011@mail.ru
Oleg V. Kononenko
Dmitry V. Roshupkin
Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS,
Moscow, Chernogolovka, Russia
e-mail: dmitry.roshchupkin@iptm.ru

АННОТАЦИЯ

На основе эффекта усиления амплитуды ПАВ при приложении внешнего электрического смещения на графеновую пленку, находящуюся на поверхности пьезоэлектрического кристалла $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ (кальций-тантал-галло-силикат КТГС) [1, 2], был создан демонстрационный макет ПАВ-прибора с графеном. Графен был выращен CVD-методом из ацетилена [3], а затем размещен между встречно-штыревыми преобразователями (ВШП) источника ПАВ на поверхность образца КТГС. При приложении внешнего напряжения на электрические контакты графена наблюдается усиление амплитуды ПАВ и, как следствие, усиление деформационных сателлитов на кривых качания акустически промодулированных спектров X-Ray дифракции *Y* – среза кристалла КТГС [1, 4]. Усиление резонансной амплитуды ПАВ, возбужденной на частоте f = 471 МГц, достигает 33,2 dB/см для m = +1 дифракционного сателлита и 13,8 dB/см для m = +2 сателлита при напряжении смещения U = +10В. Усиление ПАВ наблюдается при значительно меньших величинах напряженности электрического поля, чем в аналогичных ПАВ-устройствах, использующих объемные полупроводники [5].

Возможность управлять ПАВ с помощью внешнего электрического поля имеет практическое значение.

ABSTRACT

On the basis of the effect of the amplification of the SAW by applying of an external electric bias on the graphene film on the surface of the piezoelectric crystal Ca3TaGa3Si2O14 (calcium-tantalum-gallo-silicate CTGS) [1, 2], was created a demonstration model of the SAW device with graphene. Graphene was grown CVD-method from acetylene [3], and then placed between the interdigital transducers (IDT) of the source of SAW on the surface of the sample CTGS. When an external voltage on the electrical contacts of graphene has been increasing the amplitude of the SAW and as a consequence of deformation strengthening of the satellites in the rocking curve modulated acoustic spectra of X-Ray diffraction Y –cut a crystal CTGS [1, 4]. Strengthening resonance (471 MHz), the amplitude of the SAW reaches 33,2 dB/ cm for the satellite with a period of m = +1 and 13,8 dB / cm for m = +2 at a voltage V = + 10V. Strengthening SAW observed at significantly lower values of the electric field than in a similar SAW systems, using bulk semiconductors [5].

The ability to manage a surfactant with an external electric field is of practical importance.

Ключевые слова: графен; поверхностная акустическая волна; напряжение смещения; акустоэлектрический ток; ПАВ-прибор.

Keywords: graphene; surface acoustic wave; the biast voltage; acousto-electric current; SAW device.

Список литературы:

1. Surface acoustic wave amplification by direct current-voltage supplied to graphene film / Insepov Z. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. –pp. 023505.

2. Пат. 89299 Республика Казахстан, МПК G01J 1/58, G01T 1/04, H01J 40/14. Способ усиления поверхностной акустической волны / Емелин Е.Е., Инсепов З.А., Кононенко О.В., Рощупкин Д.В., Тыныштыкбаев К.Б.; заявитель и патентообладатель Частное учреждение «Nazarbayev University Research and Innovation System». –№ 2014/0431.1; заявл. 04.04.14; опубл. 17.08.15, Бюл. № 8. –3 с.

3. Пат. 2500616 Российская Федерация, МПК C01B31/02, B82B3/00, B82Y40/00. Способ получения графеновой пленки / Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Левашов В.И., Волков В.Т., Капитанова О.О.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской Академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН). – № 2011144413/05; заявл. 03.11.11; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. – 11 с.: ил.

4. Surface acoustic wave propagation in graphene film / Roshchupkin D. et al. // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 118. – pp. 104901.

5. Gulyaev, Y.V. Amplification of surface acoustic waves by transverse electric current in piezoelectric semiconductors / Y.V. Gulyaev // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 24. – pp. 405.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ

Кондрашов Станислав Владимирович
к.ф.-м.н.,
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Россия, г. Москва
e-mail: stasru_59@mail.ru
Юрков Глеб Юрьевич
д.т.н.,
Фонд перспективных исследований,
Россия, г. Москва
Бузник Вячеслав Михайлович
академик РАН,
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Россия, г. Москва
Каблов Евгений Николаевич
академик РАН,
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
Россия, г. Москва

USEOF CARBON NANOTUBES SELF-ORGANIZATION PROCESSES FOR IMPROVING POLYMER COMPOSITES FUNCTIONAL PROPERTIES

Stanislav V. Kondrashov
PhD in Phys&Math,
All-Russsian Scientific Research Institute of Aviation materials,
Moscow, Russia
Gleb Yu. Yurkov
DScTech,
Foundation for Advanced Studies,
Moscow, Russia
Vyacheslav M. Buznik
Academician,
All-Russsian Scientific Research Institute of Aviation materials,
Moskow, Russia
Evgeny N. Kablov
Academician,
All-Russsian Scientific Research Institute of Aviation materials,
Moskow, Russia

АННОТАЦИЯ

В работе представлены данные по нековалентной модификации углеродных нанотрубок фторсодержащими компатибилазаторами. Показано, что введение в полимерные композиционные материалы нековалентно модифицированных углеродных нанотрубок позволяет добиться высоких значений электропроводности без ухудшения физико-механических свойств.

ABSTRACT

This paper presents data on thenon-covalent modification of carbon nanotubes by fluorinated kompatibilazator. It has been shown that the introduction in polymer composites such noncovalently modified carbon nanotubes allows to achieve high values of electrical conductivity without reducing the physical and mechanical properties of composites.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; углеродные нанотрубки; компатибилизатор; электропроводность.

Keywords: polymer composites; carbon nanotubes; kompatibilizator; electro conductivity.

Придание полимерным композиционным материалам (ПКМ) функциональных свойств (электропроводность, экранирование и поглощение электромагнитных волн в радиодиапазоне, увеличение стойкости к электродинамическому воздействию молниевого разряда, гидрофобность) является одной из важных задач авиационного материаловедения. В докладе показана возможность использования процессов самоорганизации углеродных нанотрубок (УНТ) для регулирования функциональных свойств гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), в которых совместно с традиционными армирующими материалами используется дополнительное армирование нековалентнофункционализированными УНТ, совмещенных с полимерной матрицей связующего.

Совмещение УНТ с полимерной матрицей связующего путем нековалентной модификации УНТ с использованием олигомеров различного типа (компатибилизаторов) имеет ряд преимуществ по сравнению с ковалентной модификацией УНТ:

- нековалентная функционализация, за счет изменения соотношения между функциональными блоками, входящими в состав олигомера, позволяет точно регулировать энергию взаимодействия УНТ друг с другом и с полимерной матрицей и таким образом целенаправленно изменять протекание процессов самоорганизации;

- хотя взаимодействие между каждым звеном компатибилизатора и поверхностью УНТ является более слабым, чем ковалентное взаимодействие между функциональной группой и УНТ, большое количество звеньев, входящих в состав олигомера, обеспечит прочное его закрепление на поверхности нанотрубки;

- нековалентная функционализация сохраняет структуру и не ухудшает транспортных свойств углеродных нанотрубок.

Показано, что нековалентная функционализация УНТ марки «Таунит М» теломером тетрафторэтилена «Черфлон» позволяет получать электропроводящие стеклопластики с величиной поверхностного сопротивления не более 50 Ом/кв и придавать поверхности пластика гидрофобные свойства (угол смачивания 136º).

Использование в качестве агента функционализации кремний фтор органического блоксополимера марки МС-51, который за счет аминных групп обеспечивает более сильное, по сравнению с Черфлоном, взаимодействие с эпоксидной матрицей, позволяет получить функциональные электропроводящие стеклопластики с удельным сопротивлением 51, 3 Ом·см и 940 Ом·см в направлениях вдоль и перпендикулярно плоскости укладки наполнителя соответственно. При этом физико-механические свойства ГПКМ остаются практически неизменными.

Величина трансверсальной проводимости углекомпозита, модифицированного УНТ нековалентнофункционализированных МС-51, увеличивается в 75 раз и повышает устойчивость материала к электродинамическому воздействия молниевого разряда.

Показано, что сотопласт модифицированный УНТ с компатибилизатором МС-51 обладает существенно большим поглощением электромагитных волн в радиодиапазоне, по сравнению с известными нанокомпозитами с углеродными нанотрубками.

Таким образом, управление процессами самоорганизации УНТ является одним из наиболее перспективных способов придания конструкционным ПКМ различных функциональных свойств.

УГЛЕРОДНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Кузнецов Владимир Львович
к.х.н., доцент,
Институт катализа СО РАН
Россия, Новосибирск
e-mail: kuznet@catalysis.ru

MULTILAYER CARBON NANOTUBES: SYNTHESIS AND OTIMIZATION OF PROPERTIES FOR PRACTICAL APLICATIONS

Vladimir Kuznetsov
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russia
e-mail: kuznet@catalysis.ru

АННОТАЦИЯ

В докладе приведен анализ процесса формирования активных компонентов моно- и биметаллических Fe, Co, Fe-Co и Co-Mn катализаторов непосредственно в условиях роста МУНТ. Этот анализ основан на результатах исследования катализаторов в ходе их активации и условиях стационарной работы методами *in situ* РФА, *ex situ* ПЭМ, *ex situ* твердотельного ЯМР в собственном поле ядер 59Co, *in situ* РФЭС, которые позволяют развить кинетическую модель и провести оптимизацию условий синтеза МУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем.

ABSTRACT

The report provides the analysis concerning the formation of active components of mono - and bimetallic Fe, Co, Fe-Co and Co-Mn catalysts directly under the conditions of the in MWCNTs growth. This analysis is based on the results of the study on those catalysts during their activation under stationary operating conditions through *in situ* powder x-ray diffraction, *ex situ* TEM, *ex situ* solid-state NMR in the own field of ^{59}Co nuclei, and *in situ* XPS techniques which make it possible to develop a kinetic model and to optimize the conditions of the MWCNTs synthesis in a fluidized-bed reactor.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; псевдоожиженный слой.
Keywords: multilayer carbon nanotubes; fluidized bed.

Ввиду уникальности механических, химических и электрофизических свойств, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), становятся одним из наиболее перспективных компонентов новых композиционных материалов (КМ) на основе полимерных, металлических и керамических матриц. Для успешного создания таких КМ необходимо обеспечение равномерного распределения МУНТ в объеме материала с образованием прочных интерфейсов между поверхностью нанотрубки

и матрицей композита. В силу этого, для каждого конкретного типа композита, создаваемого для определённых приложений, требуются МУНТ с заданным для данного материала набором свойств. В тоже время свойства МУНТ значительным образом зависят от их структуры, в частности, от распределения нанотрубок по диаметру и длине, числа графеновых слоев, их дефектности, морфологии агломератов трубок, концентрации примесей (аморфного углерода и остатков катализатора). Структура МУНТ, в свою очередь, зависит от способа их получения. Для каталитических процессов синтеза МУНТ наиболее важными факторами являются набор реакционных параметров его проведения (температура, состав и давление газовой смеси, наличие промоторов) и природа катализатора (химический и фазовый состав, способ приготовления). Таким образом, задача получения МУНТ с заданными свойствами является ключевой при разработке композиционных материалов нового поколения.

В данном докладе будет приведен анализ, касающийся формирования активных компонентов моно- и биметаллических Fe, Co, Fe-Co и Co-Mn катализаторов непосредственно в условиях роста МУНТ. Этот анализ основан на результатах исследования катализаторов в ходе их активации и условиях стационарной работы методами *in situ* РФА, *ex situ* ПЭМ, *ex situ* твердотельного ЯМР в собственном поле ядер 59Co, *in situ* РФЭС, которые позволяют развить кинетическую модель и провести оптимизацию условий синтеза МУНТ в реакторе с псевдоожиженным слоем. Впервые мы получили данные, подтверждающие ступенчатое образование Fe-Co биметаллического сплава. Было обнаружено, что частицы кобальта образуются на первой стадии восстановления катализатора. Эти первичные частицы способствуют восстановлению Fe с последующим образованием Fe-Co сплава. Одно-компонентные Fe катализаторы демонстрируют образование стабильных карбидов железа. В случае бикомпонентных катализаторов образования карбидов не было обнаружено. Отсутствие стабильных карбидов в ходе роста трубок обеспечивает более высокую скорость диффузии углерода через активные металлические частицы, что, в конечном счете, определяет гораздо более высокую активность биметаллических Fe-Co катализаторов по сравнению с монометаллическими.

Кроме этого, в докладе рассматривается влияние различных факторов, определяющих свойства МУНТ как в ходе синтеза, так и в процессах их постобработок. В частности, рассмотрены возможности функционализации МУНТ, а также термических обработок. Показано, что комбинация различных подходов позволяет варьировать свойства МУНТ в широких пределах, что в конечном итоге сказывается на свойствах получаемых композитов на их основе.

Результаты, полученные в Институте катализа СО РАН, частично представлены в приведенных ниже работах.

Список литературы:

1. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of single-wall carbon nanotubes / Kuznetsov V.L. et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, No. 23. – pp. 5401-5408.

2. Кузнецов, В.Л. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов. I. Термодинамический анализ стадии зародышеобразования. / В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, Ю.В. Бутенко // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 791-800.

3. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis / Usoltseva A. et al. // Physica Status Solidi (b). -2007. – Vol. 244, No. 11. – pp. 3920-3924.

4. Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдоожиженном слое / Рабинович О.С. [и др.] // Теоретические основы химической технологию. -2014. – Т. 48, № 1. – С. 3-14.

5. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe–Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis/ Kuznetsov V.L. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2012. – Vol. 249, No. 12. – pp. 2390-2394.

6. Исследование состояния активного компонента Fe–Co катализаторов роста многослойных углеродных нанотрубок методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении / Красников Д.В. [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 177-180.

7. Multi-walled carbon nanotubes with ppm level of impurities / Kuznetsov V.L. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – Vol. 247. – pp. 2695-2699.

8. Raman diagnostics of multi-wall carbon nanotubes with a small wall number / Bokova S.N. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – Vol. 247. – pp. 2827-2830.

9. Electrocorrosion properties of multiwall carbon nanotubes / Cherstiouk O.V. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – Vol. 247. – pp. 2738-2742.

10. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / Mazov I. et al. // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – pp. 6272-6280.

11. Influence of the curvature of Graphene layers of multywalled carbon nanotubes on electrical properties / Romanenko AI. et al. // International Journal of Nanoscience. – 2009. – Vol. 8, № 3. – pp. 19-22.

12. Electrophysical properties of multiwalled carbon nanotubes with various diameters / Romanenko A.I. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2009. – Vol. 246. – pp. 2641-2644.

13. Influence of surface layer conditions of multiwall carbon nanotubes on their electrophysical properties / A.I. Romanenko et al. // Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – pp. 964-967.

14. Electrophysical and Electromagnetic Properties of Pure MWNTs and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure / Mazov I.N. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – Vol. 18 (4). – pp. 505-515.

15. Influence of surface layer conditions of multiwall carbon nanotubes on their electrophysical properties / Romanenko A.I. et al. // Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – pp. 964-967.

16. Composites and Their Properties. Chapter 3: Properties of MWNT-Containing Polymer Composite Materials Depending on Their Structure / Mazov I. et al.; ed. Ning Hu. – InTech, 2012. – pp. 37-60.

17. Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology / Mazov, I.N. et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 586. – pp. S440-S442.

18. Диагностика алюмоуглеродных композитов, получаемых механохимической активацией алюминия и углеродных нанотрубок / Селютин А.Г. [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 184-187.

19. Influence of carbon-nanotube diameters on composite dielectric properties / Macutkevic J. et al. // Phys. Status Solidi A. – 2013. – Vol. 210, No. 11. – pp. 2491-2498.

20. Multi-walled carbon nanotubes/PMMA composites for THz applications / Macutkevic J. et al. // Diamond & Related Materials. – 2012. – Vol. 25. – pp. 13-18.

21. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes / Kuznetsov V.L. et al. // Phys. Status Solidi B. – 2014. – Vol. 251, No. 12. – pp. 244-250.

EFFECT OF NANODIAMOND ON REMOVAL OF CESIUM IN SOILS BY POTTASIUM FERROCYANIDE

Kazuko Matsumoto
PhD in Science, Professor,
Sophia University, Tokyo, Japan
E-mail: kmatsu@yf6.so-net.ne.jp

Detonation nanodiamond is known to adsorb metal ions, owing to its surface groups such as carboxylate, phonolic OH, and others. Based on this property, nanodiamond was used as adsorbent and coagulant for removal of radio active Cs in sea water and contaminated soils of Fukushima prefecture. It was found that addition of nanodiamond alone did not effectively remove Cs, but addition of nanodiamond, cupper chloride, and potassium ferrocyanide in this sequence efficiently removed more than 99% of Cs from a originally 1 ppm solution. NoFe was detected in the supernatant, i.e., cyanide is not released into the supernatant.

Keywords: nanodiamond; decontamination; radio active cesium; sea water; Fukushima.

Reference:

1. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties, and applications / ed. by O.A. Shenderova, D.M. Gruen. – Norwich: William Andrew Pub., 2006. – 600 p.: ill.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н., профессор, академик МАНЭБ, главный научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Мухин Виктор Михайлович
Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный изобретатель РФ,
д.т.н., профессор, акад. МАНЭБ, заведующий отделом,
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
Россия, г. Электросталь
Гусев Александр Анатольевич
к.с.-х.н., доцент,
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Россия, г. Тамбов
Коновалова Анастасия Ивановна
магистр, младший научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Карпачев Владимир Владимирович
Заслуженный работник сельского хозяйства, д.с.-х.н., профессор,
академик МАНЭБ, директор,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

NANO-MODIFIED CARBON-CONTAINING MATERIALSFOR AGRICULTURE

Nadezda Voropaeva
DScChem, akad. MANEB,
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Alexei Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Viktor Mukhin
DScTech; distinguished Inventor of the Russian Federation,
Professor, akad. MANEB, Head of the laboratory
JSCo "Neorganica",
Elektrostal, Russia
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Alexander Gusev
PhD in Agricultural Sciences, Associate Professor,
Tambov State University after G.R. Derzhavin,
Tambov, Russia
Anastasia Konovalova
Undergraduate Student, Junior Scientist,
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Vladimir Karpachev
DSc of Agricultural Sciences, Akad. MANEB, Professor, Director
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние индукторов болезнеустойчивости на основе хитозана, органических кислот и других элиситоров в составе различных (нано)чипов (матрицы-носители: модифицированные природные минералы, водорастворимые полимеры, активные угли, нанотрубки, графен и др.) для предпосевной обработки семян и некорневых подкормок на рост, развитие, заболеваемость растений рапса, величину и качество его урожая.

ABSTRACT

We have studied the effect of disease resistance inducers based on chitosan, organic acids and other substances with elicitorтивныеугли activity, being part of (nano) chips of different composition (matrix carrier - modified natural minerals, activated carbons, nanotubes, graphene, etc.) for pre-sowing seed treatment and for foliar fertilizing. Active carbons obtained by recycling annually renewable plant wastes (the straw of various oilseed brassica crops).

Ключевые слова: (нано)матрицы; биогенные элиситоры; модифицированные природные минералы; водорастворимые полимеры; активные угли; нанотрубки; графен.

Keywords: (nano**)**matrix, biogenic elicitors, modified natural minerals, water-soluble derivatives of natural polymers; activated carbons; nanotubes; graphene.

Как известно, использование новых наноматериалов в агропромышленном комплексе для решения различных задач сельскохозяйственного производства является одним из приоритетных направлений современности. Модификация матриц-носителей различными биологически активными соединениями позволяет получать (нано)материалы с заданным комплексом свойств.

В данной работе изучено влияние различных по составу экологически безопасных (нано)чипов, полученных на основе многокомпонентных полифункциональных модифицированных (нано)систем, включающих сорбционноемкие матрицы-носители различной природы (производные водорастворимых природных полимеров, природных минералов, углеродсодержащих сорбентов (углеродныенанотрубки, графен, активные угли)), биогенные элиситоры - индукторы болезнеустойчивости природного происхождения (на основе хитозана, органических кислот и бактериальных культур), а также другие средства защиты растений и регуляции их роста и развития для предпосевной обработки семян и обработки растений по вегетации с помощью нанотехнологии на рост, развитие, урожайность и качество семян культуры рапса. Прибавка урожая при использовании (нано)чипов, в которых введены в качестве матриц-носителей нанотрубки, составила 14,4% - 74,0% в зависимости от их структуры; графен – 22,0%; активные угли РАУ, полученные переработкой соломы рапса, рыжика, и Агросорб – 16,1%, 55,8% 49,2% соответственно; производные минералов – 5,7% - 14,8% в зависимости от их состава; водорастворимые полимеры – 8,0% - 12,0% в зависимости от их природы.

ТЕРАНОСТИКА И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Головин Юрий Иванович
д.ф.-м.н., профессор,
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
Россия, г. Тамбов
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

THERANOSTICS AND CARBON NANOMATERIALS

Yuri Golovin
PhD, DScPhys&Math, Professor,
G.R. Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

АННОТАЦИЯ

В работе описана инновационная медицинская концепция – тераностика, объединяющая и комбинирующая функции диагностики и терапии в рамках одной технологической платформы. Представлены новейшие данные о синтезе и использовании функционализованных углеродных наночастиц и материалов в биомедицинских приложениях. Затронуты вопросы биобезопасности их применения в наномедицине.

ABSTRACT

This paper presents an innovative medical approach, namely, theranostics, combining the functions of diagnostics and therapy within one technology platform. Recent data on synthesis and use of functionalized carbon nanoparticles and materials for biomedical applications are introduced. The work touches upon the question of biosafety of the aforementioned materials use in nanomedicine.

Ключевые слова: тераностика; наномедицина; адресная доставка лекарств; углеродные наночастицы и материалы.

Keywords: theranostics; nanomedicines; addressed drug delivery; carbon nanoparticles and nanomaterials.

Стратегическая тенденция увеличения модальности и полифункциональности методов и средств, разрабатываемых для биомедицины с помощью различных нанотехнологий, становится все более очевидной в последнее время. В связи с этим около двух десятков лет назад возникла новая парадигма и стал активно использоваться соответствующий термин – тераностика [1], предполагающие объединение методов неинвазивной диагностики и терапии в единый последовательный или даже одновременный процесс [2-4]. Систематическое использование термина тераностика и развитие этой инновационной медицинской платформы началось менее десятилетия тому назад. Функционализованные углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, графены) начали

рассматриваться как потенциальные кандидаты на роль контейнеров или носителей терапевтических и диагностических агентов практически сразу же после их открытия. Однако требования к наночастицам, используемым для диагностики и адресной доставки лекарств, непрерывно возрастают и усложняются. В докладе рассматриваются последние достижения в области синтеза, функционализации и применения углеродных наночастиц в нанобиомедицине и тераностике.

В первой части доклада кратко описываются основные направления развития инновационной концепции тераностики и месте наноструктурных углеродных материалов в их реализации. Во второй части доклада приводятся сведения об углеродных наночастицах различной размерности (0D, 1D, 2D), методах их синтеза и функционализации для различных биомедицинских приложений [5-7]. В частности, рассмотрено применение их в качестве носителей контрастирующих веществ для магнито-резонансной томографии (в том числе средств последнего поколения на основе лантаноидов), управляемых магнитным полем наноконтейнеров для адресной доставки лекарств и их контролируемого выпуска, центров тепловыделения в магнитной гипертермии и др. Отдельное внимание уделено вопросам токсичности и биобезопасности углеродных материалов, предназначенных для применения в наномедицине.

Работа выполнена при поддержке грантов: РНФ – № 15-19-00181 – анализ комбинированных методов диагностики; РНФ – № 14-13-00731 – техника и анализ методов магнитной тераностики, Министерства образования и науки РФ К1-2014-022 (вопросы биобезопасности применения наночастиц в медицине).

Список литературы:

1. Warner, S. Diagnostics + therapy = theranostics / S. Warner // Scientist. – 2004. – Vol. 18 (16). – pp. 38-39.

2. Nanomaterials for theranostics: Recent advances and future challenges / Lim E.-K. et al. // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115 (1). – pp. 327-394.

3. Noninvasive imaging of nanomedicines and nanotheranostics: principles, progress, and prospects / Kunjachan S. et al. // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115 (19). – pp. 10907-10937.

4. Towards nanomedicines of the future: Remote magneto-mechanical actuation of nanomedicines by alternating magnetic fields / Golovin Y.I. et al. // Journal of Controlled Release. – 2015. – doi:10.1016/j.jconrel.2015.09.038.

5. Carbon nanotubes and graphene as emerging candidates in neuroregeneration and neurodrug delivery / John A.A. et al. // Int. J. Nanomedicine. – 2015. – Vol. 10. – pp. 4267-4277.

6. Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy / Hong G. et al. // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115 (19). – pp. 10816-10906.

7. Wu, S.-Y. Current applications of graphene oxide in nanomedicine / S.-Y. Wu, S.S.A. An, J. Hulme // Int. J. Nanomedicine. – 2015. – V. 10. – pp. 9-24.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ОКСИД ГРАФЕНА, УГЛЕВОЛОКНО) С ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Николай Алексеевич
д.ф.-м.н., гл.н.с.,
Институт общей и неорганической химии РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: zakharov@igic.ras.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: nanotam@yandex.ru
Кузнецов Николай Тимофеевич
академик РАН,
Институт общей и неорганической химии РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: ntkuz@igic.ras.ru

INTERACTION OF AND NANO- AND MICROSIZE CARBON MATERIALS (CARBON NANOTUBES (CNT), GRAPHENE OXYDE (GO), CARBON FIBERS (CF)) AND CALCIUM HYDROXYAPATITE $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) IN CONDITION OF COPRECEPITATION IN WATER SOLUTION

Nikolay Zakharov
DScPhys&Math, Principal Scientist
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,
Moscow, Russia
Aleksey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Nikolay Kuznetsov
Academician of RAS,
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе нано- и микроразмерных углеродных материалов (НУМ) (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ГО), углеродные микроволокна (УВ)) и гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) из водных растворов проведено моделирование взаимодействия

НУМ и аналога неорганической компоненты костной ткани – ГА. С использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ДТА, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию нанокристаллов ГА (НКГА). В условиях *in vitro* определена растворимость НКГА КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия НУМ с нативными тканями.

ABSTRACT

The interaction modeling of nano- and microsize carbon materials (NMM) (carbon nanotubes (CNT), graphene oxide (GO), carbon microfibers (CF)) and calcium hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) (a bone basic component) conducted in process of coprecipitation in water solution with formation of composite materials (CM). Estimation of influence of synthesis conditions and CM composition on dimensions and morphology HA nanocrystals (NCHA) with physical and chemical analysis (chemical, X-Ray, IR-spectroscopy, DTA, DTG, SEM, TEM) was conducted. The NCHA solubility in distilled water *in vitro* estimated and possible NMM and native tissue interactions was analysed.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид графена; углеродные микроволокна; гидроксиапатит кальция; композиционные материалы; синтез; свойства.

Keywords: carbon nanotubes; graphene oxide; carbon microfibers; calcium hydroxyapatite; composite materials; synthesis; properties.

Углеродные нано- и микроразмерные материалы (НУМ) (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ГО), углеродные микроволокна (УВ)) находят все более широкое применение в технике и медицине. Использование НУМ в качестве составляющих композиционных материалов (КМ) на основе гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) (основной неорганической компоненты костной ткани) представляет интерес для создания новых материалов костных имплантатов с повышенными прочностными характеристиками, улучшенными свойствами электрической проводимости и медико-биологической совместимости с живой тканью (пролиферация клеток, сокращение времени выздоровления и т.д.). Моделирование взаимодействия НУМ с нативными тканями и их аналогами важно с целью оценки токсикологических характеристик, определения возможности влияния НУМ на живые, в частности костные, ткани млекопитающих при преднамеренном либо случайном их взаимодействии.

С целью моделирования *in vitro* взаимодействия НУМ и ГА проведены модельные эксперименты по биоминерализации ГА в присутствии в растворах контаминантов в виде многостенных УНТ, ГО с различной степенью расщепления углеродных слоев, различных видов УВ (нити, дисперсные массы, ткани на основе УВ). Полученные КМ ГА/НУМ идентифицированы методами химического анализа, РФА, ИКС, ДТА, ТДГ, СЭМ, ПЭМ. Определены основные взаимосвязи состав – структура – дисперсность – свойства продуктов синтеза, растворимость (в воде, *in vitro*) ГА в составе КМ. Проведена оценка влияния НУМ в составе КМ ГА/НУМ на живые объекты в экспериментах *in vivo*. Высказаны предположения о перспективах и возможных направлениях использования разработанного направленного синтеза КМ ГА/НУМ для создания костных имплантатов и сделаны выводы о факторах, влияющих на свойства синтезированных КМ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Захарченко Елена Александровна
к.х.н., с.н.с.,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: e-zakharchenko@yandex.ru
Мясоедова Галина Владимировна
д.х.н., в.н.с.,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: polyorgs@mail.ru gvmyas@geokhi.ru
Молочникова Надежда Павловна
н.с.,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: molon40@mail.ru
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственый технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: nanotam@yandex.ru
Сигейкин Геннадий Иванович
д.х.н., научный советник,
Межведомственный центр аналитических исследований в области химии физики и биологии при Президиуме РАН,
Россия, г. Москва
eE-mail: mzairan@ipiran.ru
Мясоедов Борис Федорович
д.х.н., академик РАН,
Российская академия наук,
Россия, г. Москва
e-mail: bfmyas@mail.ru

APPLICATION OF CARBON NANOMATERIALS FOR RADIONUCLIDE RECOVERY FROM COMPLICATED SOLUTION

Elena A. Zakharchenko
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
Russia, Moscow
e-mail: e-zakharchenko@yandex.ru

Galina V. Myasoedova
DScChem, Leading Researcher,
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
Russia, Moscow
e-mail: gvmyas@geokhi.ru
Nadezhda P. Molochnikova
Research Associate,
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
Russia, Moscow
e-mail: molon40@mail.ru
Aleksey G. Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: nanotam@yandex.ru
Gennadiy I. Sigeykin
DScChem, Research Advisor,
Inter-Departmental Centre for Analytical Studies in Physics, Chemistry and Biology of the Presidium of the Russian Academy of Sciences,
Russia, Moscow
e-mail: mzairan@ipiran.ru
Boris F. Myasoedov
DScChem, Professor, Academician,
Russian Academy of Sciences,
Russia, Moscow
e-mail: bfmyas@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработка способов сорбционного извлечения радионуклидов из растворов сложного состава – актуальная задача радиохимии. Углеродные наноматериалы перспективны для получения твердофазных экстрагентов благодаря химической активности, устойчивости, способности к модифицированию лигандами, обеспечивающими селективность извлечения. Новые сорбционные материалы на основе «Таунита» и оксиграфена (г. Тамбов), полученные модифицированием лигандами, обладают высокой эффективностью, избирательностью извлечения радионуклидов из растворов сложного состава, в том числе из растворов переработки ядерных материалов.

ABSTRACT

Development of methods of radionuclide sorption recovery from complicated solutions is the actual task of radiochemistry. Carbon nanomaterials look promising for obtaining of solid-phase extractants thanks to their chemical activity, stability and ability to interact with ligands which provided extraction selectivity. Novel sorption materials on the base of Taunit CNT and oxigraphene (Tambov) prepared by ligand modification,

possess the high efficiency and extraction selectivity for radionuclides from complicated solutions including solutions of spent nuclear fuel reprocessing.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки «Таунит»; оксиграфен; твердофазные экстрагенты; сорбционное извлечение радионуклидов.

Keywords: carbon nanotubes Taunit; oxigraphene; solid-phase extractants; radionuclide sorption recovery.

В ГЕОХИ РАН в течение ряда лет ведутся совместные работы по использованию углеродных материалов для целей радиохимии. Получены новые твердофазные экстрагенты (ТФЭ) на основе «Таунита» и оксиграфена и экспериментальные данные по сорбционному выделению радионуклидов из нейтральных, азотнокислых и солевых растворов. На примере извлечения урана и других радионуклидов установлена возможность использования углеродных материалов для сорбционного извлечения радионуклидов [1].

С целью получения ТФЭ, обладающих способностью избирательного извлечения актинидов из сложных азотнокислых растворов, для модификации углеродных твердых носителей использовали ряд известных азот- и фосфорсодержащих лигандов. Установлено, что новые ТФЭ, полученные на основе «Таунита», обладают высокой устойчивостью и сорбционной способностью по отношению к U(VI), Pu(IV), Am(III) и Eu(III) в растворах с концентрацией кислоты до 5 моль/л. На основе новых ТФЭ разработаны способы сорбционного концентрирования актинидов из растворов 3 моль/л HNO_3 с использованием микроколонок [2], которые могут быть использованы для радиоаналитического определения радионуклидов в сложных многокомпонентных растворах.

Получены экспериментальные данные по сорбционной способности водной суспензии и модифицированных форм оксиграфена (типа ТФЭ) по отношению к актинидам в растворах разного состава. Определены условия выделения радионуклидов из нейтральных и азотнокислых растворов в виде компактной твердой фазы.

Список литературы:

1. Сорбционное концентрирование радионуклидов углеродным наноструктурным материалом «Таунит»/ Мясоедова Г.В. [и др.] // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 2. – С. 138-140.

2. Сорбционное выделение U(VI), Pu(IV), Am(III) из азотнокислых растворов твердофазными экстрагентами на основе углеродных нанотрубок Таунит и полистирольных носителей / Захарченко Е.А. [и др.] // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 26-29.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ЭЛЕКТРОМАГНИТНУЮ ЭКРАНИРОВКУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Комаров Фадей Фадеевич
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией элионики
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
e-mail: komarovF@bsu.by
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: nanotam@yandex.ru
Edgar Munoz
PhD,
Instituto de Carboquimica,
Zaragoza, Spain
e-mail: edgar@icb.csic.es
Мильчанин Олег Владимирович
с.н.с. лаб. элионики,
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
Кривошеев Роман Михайлович
м.н.с. лаборатории элионики,
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com
Пархоменко Ирина Николаевна
м.н.с. НИЛ материалов и приборных структур микро- и наноэлектроники,
Белорусский государственный университет,
Республика Беларусь, г. Минск
Жуковский Павел
профессор,
Lublin University of Technology,
Lublin, Poland

EFFECT OF FABRICATION PROCEDURE ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY, ELECTROMAGNETIC SHIELDING AND OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITES WITH CARBON NANOMATERIALS

Fadei Komarov
DScPhys&Math, Professor, Head of the Laboratory of Elionics
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
Alexey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Edgar Munoz
PhD,
Instituto de Carboquimica,
Zaragoza, Spain
E-mail: edgar@icb.csic.es
Oleg Milchanin
Senior Researcher of the Laboratory of Elionics,
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
Raman Kryvasheyeu
Junior Researcher of the Laboratory of Elionics,
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com
Irina Parhomenko
Junior Researcher of the Physical Electronics and Nanotechnology,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
Pavel Zhukovski
Professor,
Lublin University of Technology,
Lublin, Poland

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены различные способы изготовления плёнок (бумаги) из углеродных нанотрубок (УНТ) и композитов. Исследованы размеры, структурные и оптические характеристики исходных УНТ и плёнок, а также их электрофизичские свойства. Отмечено сильное, на уровне 41 дБ, ослабление плёнками из УНТ

электромагнитных излучений (ЭМИ) в диапазоне частот 37.5–78.33 ГГц. Полученные результаты показывают перспективу для использования таких материалов в качестве защиты чувствительных приборов и систем от ЭМИ.

ABSTRACT

Different procedures of carbon nanotube film fabrication as well as composites are discussed. The size, structural, and optical characteristics as well as electrophysical properties of initial nanotubes and the prepared buckypapers are studied. Strong attenuation of the electromagnetic radiation up to 41 dB in the range of 37.5–78.33GHz is observed. Such results render this material promising for protection against electromagnetic radiation in sensitive devices and systems.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полиуретан; электропроводность; защита от электромагнитных излучений; бумага из УНТ.

Keywords: carbon nanotubes; polyurethane; photoluminescence; electrical conductivity; electromagnetic shielding; buckypaper.

В настоящее время активно ведется разработка защитных материалов на основе полимеров с различными добавками. Одной из самых перспективных добавок являются углеродные наноматериалы. Такие материалы содержат различные типы включений: углеродные нанокластеры и фуллерены, находящиеся как на поверхности нанотрубок, так и внутри них, а также частицы металла-катализатора, и материала растворителя.

Информация, полученная из спектров КРС, свидетельствует о структурном совершенстве исходных ОУНТ.

Согласно спектрам рентгеновского микроанализа, снятым для наиболее крупных включений в плёнках из УНТ, основной компонентой этих частиц является железо с небольшой добавкой никеля и фоновой концентрацией атомов кремния. Сильная степень переплетения связок УНТ и отдельных УНТ обеспечивает достаточно высокую механическую прочность бумаги и возможность ее использования при изготовлении изделий электроники (силовые приборы, сенсоры, датчики и т.д.). В качестве параметров, характеризующих взаимодействие ЭМИ с бумагой, измерялись величина ослабления ЭМИ и коэффициент стоячей волны.

Следует отметить сложный характер зависимости электропроводности плёнок от дозы облучения электронами и температуры. При максимальном потоке электронов доминирует вклад создаваемых дефектов в электросопротивление.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ИЗДЕЛИЯХ РЕАЛЬНОГО СЕКТОРА ЭКОНОМИКИ

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

MAIN TRENDS IN USING CARBON NANOSTRUCTURES IN PRODUCTS OF THE REAL ECONOMY

Alexey G. Tkachev
DScTech, Professor,
Head of the Chair "Technology and Methods
of Nanoproducts Manufacturing",
Tambov State Technical University,
General Manager of "NanoTechCenter" LLC,
Tambov, Russia
e-mail: nanotam@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В статье приведены сведения об организации производства многостенных углеродных нанотрубок и графеновых нанопластинок на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет и акционерного общества «Тамбовский завод «Комсомолец» имени Н.С. Артемова», приведены результаты совместных исследований с различными организациями по применению углеродных наноструктур в материалах и изделиях.

ABSTRACT

The present paper provides information on organizing the production of multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets on the basis of Tambov State Technical University and JSC "ZAVKOM Industries" (all – Tambov, Russia) and reports the results of research activities performed in collaboration with various institutions on using these carbon nanostructures in materials and products.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, применение углеродных наноструктур.

Keywords: carbon nanostructures, applications of carbon nanostructures

Характерной особенностью современного состояния развития углеродных нанотехнологий является медленный, трудный, но, очевидно, предсказуемый этап

создания опытно-промышленных технологий использования уникальных по своим свойствам углеродных наноструктур. В период накопления результатов фундаментальных исследования в области создания способов синтеза наноуглеродных объектов, изучения морфологических, физико-механических, электрических и иных свойств, понимания особенностей взаимодействия углеродных наночастиц с микро- и макрообъектами было трудно ожидать быстрого прогресса в деле реального внедрения углеродных нанотехнологий в практику создания новых конструкционных и функциональных материалов.

Даже сейчас, когда со времени обнаружения углеродных наночастиц (фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), наноалмазов (НА) и др.) прошло уже не одно десятилетие, мы знаем об этих уникальных веществах крайне мало.

Попытки использовать традиционные технологии для работы с наноматериалами, как правило, не просто малоэффективны, но и зачастую совершенно неприемлемы.

На данный момент, по нашему мнению, стало совершенно очевидным, что использование наноматериалов в нативном их виде без предварительных, часто многостадийных, операций по их функционализации, физико-механической активации, без использования синергетических принципов в подборе рациональных комбинаций матричных материалов и еще многих и многих обязательных условий делает перспективы широкого использования этих структур весьма призрачными. И состояние вопроса применения углеродных наноструктур конкретно в России только подтверждает этот тезис. Единичны примеры организации если не промышленных, то хотя бы опытно-промышленных производств с объемами выпуска нанопродукции – фуллеренов, УНТ, НА, позволяющими обеспечить выпуск продукции, к примеру, композиционных материалов, в сколько-нибудь значительных размерах.

До сих пор государственная поддержка ПНИ и ОКР по разработке технологий, использующих графеноподобные компоненты, как правило, предусматривает создание пилотных образцов оборудования с килограммовыми объемами производства.

Данную ситуацию к лучшему может изменить следующее:

- ориентирование большей части НИР, ПНИ и ОКР на решение конкретных производственных задач в различных областях применений, предполагающих возможность использования достоинств углеродных наноматериалов;
- стимулирование бизнеса на инвестирование средств в разработку промышленных форм углеродных нанотехнологий;
- формирование приоритетных направлений использования углеродных наноматериалов, базирующихся на реальных потребностях конкретных предприятий и объединений;
- создание координационного общественного органа по наноуглеродному направлению.

Более чем десятилетний опыт формирования научно-производственного кластера углеродных нанотехнологий в Тамбовском регионе свидетельствует о том,

что только в тесном взаимодействии с инновационно развивающимся промышленным предприятием (в нашем случае – АО «ЗАВКОМ») научные результаты могут быть реализованы на практике.

К числу полученных к настоящему времени результатов этого взаимодействия можно отнести:

- создание достаточно развитой научно-исследовательской базы в Тамбовском государственном техническом университете;

- формирование мощного коллектива ученых-профессионалов в области углеродных нанотехнологий;

- создание малых инновационных предприятий, оснащенных в основном созданным оборудованием, на котором реализуются оригинальные технологии синтеза и переработки графеноподобных наноматериалов и продуктов на их основе.

В настоящее время на стадии внедрения находится целый ряд разработок, выполненных, совместно с нашими партнерами.

В рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениями развития научно-технологического комплекса России на 2014 -2020 годы» (соглашение № 14.577.21.0091 от 22 июля 2014 года по теме: «Разработка технических и технологических решений в области получения многослойных графенов, предназначенных для создания электродных наноматериалов накопителей энергии») разрабатываются электродные материалы суперконденсаторов и опытные образцы суперконденсаторов с удельной энергией не менее 25 Вт·ч/кг и удельной мощностью не менее 30 кВт/кг.

Совместно с ОАО «СВНИИНП» (г. Новокуйбышевск) проводятся работы по применению углеродных нанотрубок в трансмиссионных маслах и пластичных смазках высоконагруженных узлов и деталей специальной техники.

Разработана присадка к маслу, содержащая 10% масс. малослойных графеновых нанопластинок, остальное – масло И20А и небольшое количество вспомогательных компонентов. Присадка применяется в количестве 0,1% добавки к смазочным маслам, что в пересчете на чистый графен составляет 0,01%.

Испытания трибологических характеристик присадки были проведены в ОАО «СВНИИНП» по ГОСТ 9490.

Результаты испытаний в составе резьбовых смазок по основным эксплуатационным показателям – износ, индекс задира, критическая нагрузка, сваривание – свидетельствуют о том, что модифицированная графеном смазка значительно превосходит ныне применяемые смазки.

Следует особо отметить, что концентрация присадки 0,1% несопоставима с объемом вносимого ныне пакета присадок, содержащих цинк, медь, графит и свинец в концентрациях 2 – 4 %.

Совместно с ООО «ЗАВКОМ-ИНЖИНИРИНГ» (г. Тамбов) разработана антидетонационная наноструктурная добавка к автомобильным бензинам на основе ароматических аминов (не являющихся производными анилина, запрещенного с 2016 года) и УНТ «Таунит». Добавка стабильна в бензине при низких (до – 50°С) и

повышенных температурах (до 90°С). Антидетонационные свойства продукта подтверждены протоколами испытаний ОАО «ВНИИНП» (г. Москва).

Разработаны электропроводные составы на основе полиэтилена, полипропилена и АБС-полимера с удельным сопротивлением от 1 до 40 Ом·см.

Совместно с ФГУП «ВИАМ» разработан тканепленочный материал для дорожки скольжения надувного трапа. Использование в материале УНТ «Таунит М» позволило обеспечить поверхностное сопротивление не более 1 кОм/кв.

В настоящее время разработан электропроводящий стеклопластик с физико-механическими характеристиками, позволяющими его использовать в качестве конструкционного материала. Показана возможность придания стеклопластикам удельного сопротивления на уровне 20 ом·см, при сохранении их конструкционных свойств, и уменьшения удельного сопротивления углепластика в трансверсальном направлении в 75 раз.

Показана возможность придания поверхности ПКМ супергидрофобных и антистатических свойств: краевой угол смачивания 156 град, поверхностная проводимость на уровне 1000 ом/кв.

Углеродные наноматериалы (УНМ) показали свою эффективность при их использовании в качестве модификаторов гальванических покрытий. Экспериментально установлена эффективность использования наномодифицированных покрытий для повышения износостойкости контактов электронной аппаратуры, покрытых серебряным, золотым или палладиевым покрытием, повышение срока службы инструмента и технологической оснастки, покрытых хромовым или никелевым покрытием, для снижения габаритов алюминиевых радиаторов охлаждения тепловыделяющих элементов электронной аппаратуры и теплообменников.

Приведенные выше примеры уже полученных результатов применения УНМ – только часть работ, которые осуществляются коллективом ученых и инженеров, сформированном в нашем регионе.

REINFORCEMENT OF EPOXY RESIN AND ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE COMPOSITES WITH FLUORINATED CARBON NANOTUBES AND MULTILAYER GRAPHENE*

***Alexander P. Kharitonov*[1,2]**
[1]Leading Research Scientist, DScPhys&Math,
Branch of the Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia
E-mail: khariton@binep.ac.ru
[2]Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Alexei G. Tkachev
DScTech, Professor,
Alexander N. Blohin
PhD in Engineering, Assistant,
Tatyana P. D'yachkova
PhD in Chemistry, Associated Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Aleksey V. Maksimkin
Ph.D., Scientist,
Dilyus I. Chusov
Ph.D., Scientist,
National University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia

ANNOTATION

Fluorinated carbon nanotubes (CNT) and multilayered graphene were used to reinforce epoxy resin based on bisphenol-A and ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE). 0.1-0.2 wt. % of fluorinated CNT inserted in epoxy resin resulted in the tensile and flexural strength increase to 89.6 and 199.7 Mpa (35% and 58% increase with respect to unfilled composite). Insertion of fluorinated CNT in the bulk UHMWPE matrix followed by hot pressing and orientation pulling at room temperature resulted in an increase of the composite tensile strength from 21 to 132 MPa or by a factor of 6.3 as compared with pristine bulk UHMWPE.

Keywords: carbon nanotubes; multilayer graphene; fluorination; polymer composites; reinforcement; epoxy resin; bulk ultrahigh molecular weight polyethylene.

At present time carbon nanomaterials (nanotubes, nanofibers, graphene etc.) are widely used to reinforce polymer composites. We have studied the influence of the carbon nanotubes (CNT) and multilayered graphene direct fluorination on polymer composites mechanical properties. CNT "Taunit-M" and multilayered graphene were obtained from "Nanotechcenter Ltd" (city Tambov, Russia). Epoxy resin type bisphenol-A and ultrahigh molecular weight

polyethylene (UHMWPE) were used as a polymer matrix. CNT were fluorinated in gaseous fluorine atmosphere at temperatures 150 and 250^{o}C and fluorine pressure 0.7-0.9 atm. Multilayered graphene was treated at 350^{o}C and fluorine pressure 0.5-0.6 atm. We have shown that fluorination did not influence thermal stability of CNTs below 300^{o}C. Insertion of fluorinated carbon nanomaterials into epoxy resin and UHMWPE did not worsen thermal stability of filled composites. Fluorinated CNT and multilayered graphene were more efficient in reinforcement (both tensile strength and flexural strength) of epoxy resin as compared with virgin (untreated) CNT. Fluorinated at 250^{o}C CNT did not result in composite reinforcement. The best reinforcement was obtained when CNT were fluorinated at 150^{o}C. The insertion of 0.1 weight % of fluorinated at 150^{o}C CNT into epoxy resin polymer matrix resulted in increase of the composite tensile strength up to 89.6 MPa (35% increase as compared to unfilled composites). Such reinforcement exceeded all the literature reinforcement data for epoxy composites based on epoxy resins similar to used in the current study (bisphenol-A type). Module was increased up to 1644±76 MPa (30% increase as compared to unfilled composites). Decrease of concentration of fluorinated CNTs to 0.05 weight % or its increase to 0.5 weight % resulted in a tensile strength decrease as compared with unfilled epoxy resin. Flexural strength was also improved when fluorinated CNTs were used as fillers. The best results were obtained when 0.2 weight % of fluorinated at 150^{o}C CNTs was added to epoxy resin. In that case flexural strength was equal to 199.7±4.8 MPa. Flexural strength was improved by 58% as compared to unfilled epoxy and exceeded maximum found in available literature value by 43% for the bisphenol-A type epoxy resin composites. Flexural module for the composite with 0.2 weight % of fluorinated CNTs was equal to 3603±86 MPa. Insertion of fluorinated CNTs into a polymer matrix resulted in glassy temperature increase by 2 to 14^{o}C and did not influence the composites thermal stability. Fractography of filled and unfilled composites fracture surface was studied by electron microscopy technique. Insertion of ultralow amount (0.01 wt.%) of fluorinated multilayer graphene in an epoxy matrix resulted in a tensile and flexural strength increase by +19 and +22% with respect to the unfilled composite.

Multi-stage process including insertion of fluorinated CNT in UHMWPE matrix followed by a hot pressing and orientation pulling at room temperature was applied. It was shown that fluorinated CNT are more efficient in reinforcement than pristine CNT. Below 250^{o}C fluorinated CNT did not influence composite thermal stability. SEM study confirmed that fluorinated CNT can act as crystallization centers and fluorinated CNT exhibit improved adhesion to polymer matrix as compared with pristine CNT. Composites with inserted fluorinated CNT have a block structure with high concentration of nanofibrilles. The applied procedure resulted in an increase of the composite tensile strength from 21 to 132 MPa or by a factor of 6.3 as compared with pristine bulk UHMWPE. Previously reported in available literature tensile strength values of reinforced bulk UHMWPE lene did not exceed 40 MPa.

Results of the research may permit the articles weight decrease without strength loss or the strength increase accompanied with no weight increase. Reinforced composites can be applied for several industries: aviation, automotive, wind turbine propeller blades, for producing yachts and boats etc..

**The research has been supported in part by the grant of the Russian Science Foundation 15-13-10038.*

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ К СТРУКТУРИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ*

Савилов Сергей Вячеславович
к.х.н., доцент,
savilov@chem.msu.ru
Добровольский Юрий Анатольевич
д.х.н., профессор,
Алдошин Сергей Михайлович
академик РАН,
Лунин Валерий Васильевич
академик РАН,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Шен Зексиан
профессор,
Наньянгский технологический институт,
Сингапур

FEATURES AND APPLICATIONS OF PHYSICAL TECHNIQUES FOR STRUCTURED CARBON NANOMATERIALS

Serguei V. Savilov
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Yury A. Dobrovolsky
DScChem, Professor,
Serguei M. Aldoshin
Full Member of Russian Academy of Sciences,
Valery V. Lunin
Full Member of Russian Academy of Sciences,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
ZeXiang Shen
Professor,
Nanyang University of Technology,
Singapore

АННОТАЦИЯ

Доклад посвящен особенностям применения таких физических методов исследования, как электронная микроскопия, РФЭС, термический и элементный анализы, калориметрия к различным типам структурированных углеродных наноматериалов. Стоит отметить, что они являются при этом не индивидуальными

химическими соединениями, а именно материалами, что обуславливает специфику интерпретации получаемых результатов.

ABSTRACT

The present work is focused on features and applications of physical methods such as electron microscopy, XPS, thermal and elemental analysis, bomb calorimetry for various types of structured carbon nanomaterials, including functionalized and heterosubstituted ones. It should be noted that they are not individual chemical compounds, but materials with variable properties which cause specificity in interpretation of the experimental results.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; функционализация; физические методы анализа.

Keywords: carbon nanomaterials; functionalization; physical techniques.

Структурированные углеродные наноматериалы (УНМ) удачно сочетают в себе развитую поверхность, варьируемую пористость, относительную химическую инертность, электропроводность и термостабильность, а также возможность химической модификации. Все это обуславливает перспективы их использования в микроэлектронике, устройствах хранения и преобразования энергии, в качестве носителей катализаторов и добавок в композиты, в т.ч. полимерные. Производство структурированных углеродных наноматериалов как на основе одномерных (трубки, волокна), так и двумерных структур (графен, малослойные графиты) в последнее десятилетие демонстрирует устойчивый положительный тренд. С точки зрения простоты аппаратного оформления и выхода продукта, наиболее перспективным и технологичным методом получения таких УНМ, как углеродные нанотрубки, нановолокна и малослойные графитовые фрагменты, является пиролитический. Все указанные типы материалов могут быть получены с его помощью в объеме реактора варьированием лишь условий синтеза. Термическое же разложение газообразных углеводородов на металлических подложках с последующей электрохимической обработкой позволяет получать и графен. Более того, пиролитический метод обеспечивает возможность синтеза гетерозамещенных структур, например, атомами бора, азота или фосфора.

Для каталитических и электрохимических приложений интересны компактизированные углеродные наноматериалы, получения которых можно достигнуть искровым плазменным спеканием, химической сшивкой или введением полимерных аддитивов.

Для варьирования кислотно-основных свойств поверхности УНМ, образования устойчивых дисперсий в растворителях, обеспечения сродства к матрицам различной природы, а также возможности введения в реакции, характерные для многих органических соединений, возможна модификация их поверхности различными кислородсодержащими или, в последующем, аминными фрагментами. Для этого можно использовать различные окислительные агенты - от минеральных кислот до жидкого озона. Так, использование HNO_3 приводит, преимущественно, к

образованию карбоксильных групп, H_2SO_4 – осложняет процесс конкурирующим сульфированием, а $KMnO_4$ – загрязнением металлом. Установлено, что sp^3-гибридизованные атомы углерода, а также терминальные графеновых слоев и дефектов более подвержены окислению, чем sp^2-гибридизованные атомы малодефектного графенового слоя, что, например, обуславливает функционализацию цилиндрических УНТ лишь по концам и местам дефектов, что хорошо наблюдается электронномикроскопически. Для УНВ, не имеющих упорядоченной структуры и характеризующихся множественными выходами графеновых слоев на поверхность, окисление, как правило, сопровождается деструкцией. Обработка жидким озоном позволяет функционализировать равномерно по поверхности даже цилиндрические УНТ, усложняя процесс лишь образованием высокоактивных перекисных группировок.

Для качественного анализа образующихся функциональных групп целесообразно использовать ИК- и РФЭ спектроскопию, сравнивая полученные результаты с данными для дефункционализированных отжигом в инертной среде структур. Для количественного определения гетероатомов в структуре трубок и функциональных групп наиболее эффективны методы элементного анализа, термогравиметрии с масс-спектральным контролем продуктов деструкции и РФЭС. Однако, ни один из указанных методов не позволяет оценить локализацию гетероатомов в структуре УНМ. Незаменимым инструментом для этого является электронная микроскопия высокого разрешения, а также сопряженные с ней методы спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS), рентгеноспектрального микроанализа (EDS).

Стоит отметить при этом, что рассматриваемые углеродные структуры являются не индивидуальными химическими соединениями, а материалами, что должно найти отражение в интерпретации получаемых результатов. В частности, методы термического и элементного CHNSO-анализа позволяют оценить общее содержание функциональных групп в их составе, в то время, как РФЭС демонстрирует лишь содержание тех или иных атомов в составе фрагментов на поверхности. Нельзя не упомянуть и невысокую репрезентативность большинства экспериментальных подходов для анализа больших количеств материалов. В данном случае, незаменимой оказывается бомбовая калориметрия, позволяющая, исходя из теплотворной способности, оценить количество и качественный состав изучаемого образца.

**Работа выполнена при поддержке РНФ.*

СЕКЦИЯ 1.
«ГРАФЕН, НАНОГРАФИТ»

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Александров Григорий Николаевич
научный сотрудник
e-mail: g_alexandrov@mail.ru
Капитонов Альберт Николаевич
ведущий научный сотрудник
e-mail: kapitonov1944@mail.ru
Смагулова Светлана Афанасьевна
заведующий лабораторией
e-mail: smagulova@mail.ru
Васильева Федора Дмитриевна
инженер
e-mail: dorush21@mail.ru
Северо-восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск

THE IMPACT OF SINTHESIS CONDITIONS TO PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE SUSPENSION

Gregory N. Alexandrov
scientific researcher
e-mail: g_alexandrov@mail.ru
Albert N. Kapitonov
leading researcher
e-mail: kapitonov1944@mail.ru
Svetlana A. Smagulova
head of the laboratory
e-mail: smagulova@mail.ru
Fedora D. Vasilyeva
engineer
e-mail: dorush@mail.ru
North-Eastern Federal University
Russia, Yakutsk

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние температуры окисления графита, количества окислителя, времени перемешивания реакционной смеси, количества деионизованной воды при промывании оксида графена (ОГ) на фильтре на свойства суспензии ОГ для разработки наиболее эффективных биосенсорных тест-систем. Обнаружено, что увеличение температуры окисления приводит к возрастанию ароматичности ОГ. Увеличение количества окислителя повышает степень окисления, но при этом уменьшается ароматичность и снижается способность ОГ тушить флуоресценцию. Получены суспензии с разными латеральными размерами чешуек ОГ

ABSTRACT

To develop the most efficient biosensor test systems influence of the temperature of graphite oxidation, the amount of an oxidizing agent, the mixing time and the amount of deionised water for the graphene oxide filter washing on the properties of the GO suspension have been studied. It has been found out the higher the oxidation temperature, the stronger the aromaticity is. A greater amount of the oxidising agent increases oxidation but decreases aromaticity as well as the ability to extinguish fluorescence. Suspensions with different lateral GO flakes have been obtained.

Ключевые слова: оксид графена; ароматичность; тушение флуоресценции; лазерное восстановление; атомно-силовая спектроскопия; комбинационное рассеяние света.

Keywords: graphene oxide; aromaticity; fluorescence quenching; laser recovery; atomic-force spectroscopy; Raman scattering.

Исследования последних лет показывают, что оксид графена обладает свойством тушителя флуоресценции и поэтому является ключевым элементом флуоресцентных тест-систем для ДНК-диагностики мутаций на основе методов полимеразной цепной реакции. В этой связи актуальным является вопрос рассмотрения влияния условий синтеза суспензии ОГ на его структуру и свойства для разработки наиболее эффективных биосенсорных тест-систем.

Суспензии ОГ синтезированы оригинальным способом, разработанным в нашей лаборатории. Данный способ основан на модифицированном методе Хаммерса [1]. Исследованы свойства суспензий с концентрациями ОГ в пределах 0,66 ÷ 4,34 мг/мл. Измерены толщины чешуек ОГ, которые составляют величину 1-1,5 нм [2] и средние латеральные размеры 0,4 ÷ 5,7 мкм, в зависимости от скорости центрифугирования. Проведен элементный анализ, из которого найдены следующие соотношения: углерод – 52,5%; кислород -44,2%; сера – 3,3%. Сняты спектры поглощения суспензии ОГ в видимой и ультрафиолетовой области. В видимой области суспензии ОГ прозрачны, сильное поглощение наблюдается в ультрафиолетовой области. Чешуйки сухого ОГ были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии. Результаты исследований показали наличие кислородсодержащих групп: эпоксидных, гидроксильных, карбоксильных групп на поверхности чешуек ОГ. Пленки ОГ, полученные из суспензий, являются диэлектриками, сопротивление которых порядка 10^{12} Ом/м. Поверхности пленок ОГ исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на JEOL JSM-7800F и атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Next-011 (NT-MDT). Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на установке NTEGRA Spectra (NT-MDT) при длине волны возбуждения лазера 532 нм.

Список литературы:

1. Hummers, Jr. W. S. Preparation of Graphitic Oxide / Jr. W. S. Hummers, R. E. Offeman // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, No. 6. – pp. 1339.

2. A Graphene Platform for Sensing Biomolecules / Lu Ch.-H. et al. // Angewandte Chemie. – 2009. – Vol. 48. – pp. 4785-4787.

РОЛЬ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ SP2 УГЛЕРОДОВ*

Борунова Анна Борисовна
Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: aborunova@mail.ru
Стрелецкий Андрей Николаевич
д.х.н., Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва
Радциг Виктор Александрович
д.х.н., Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва

THE ROLE OF INITIAL STRUCTURE AND MECHANICAL ACTIVATION IN THERMOOXIDATION OF SP2 CARBONS

Anna Borunova
Semenov Institute of Chemical Physics,
Moscow, Russia
e-mail: aborunova@mail.ru
Andrey Streletskiy
DScChem, Semenov Institute of Chemical Physics,
Moscow, Russia
Viktor Radcig
DScChem, Semenov Institute of Chemical Physics,
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

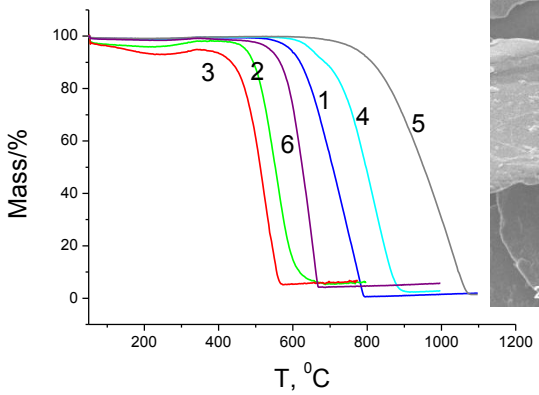
Методами СТА, РД, РЭМ, КР и БЭТ сопоставлены закономерности термического окисления sp^2 углеродов различной структуры и степени дефектности (нанотрубки, фуллерит, сажа, графит, механически активированные графиты). Оказалось, что максимальная энергия активация характерна для нанотрубок, причем окисление происходит с поверхности трубок. По мере увеличения дефектности материала (например, в результате механической активации) энергия активация окисления уменьшается.

ABSTRACT

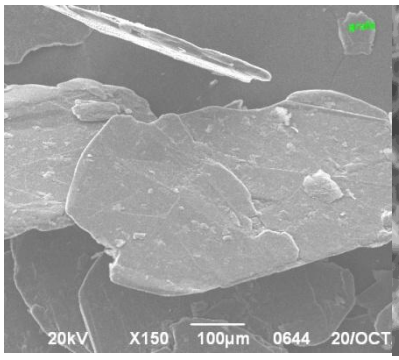
The regularities of thermal oxidation of sp^2 carbons with different structure and degree of defectiveness (nanotubes, fullerite, carbon black, graphite, mechanically activated graphite) were investigated by STA, XRD, SEM, KR and BET methods. It was determined, that nanotubes has the maximal value of activation energy of oxidation, while the oxidation took place from the surface of tubes. As the defectiveness of materials was increased (for example, by mechanical activation), so the activation energy was decreased.

Ключевые слова: нанотрубки; графит; окисление.
Keywords: nanotubes; graphite; oxidation.

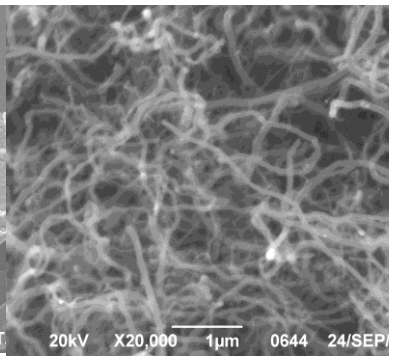
Влияние морфологии, размеров частиц и дефектности sp^2 углеродов на процессы их окисления исследовали методами ТГ (СТА (Netzch-449), РД, КР и БЭТ. На рис. 1а приведены кривые уменьшения массы различных sp^2 углеродных материалов в процессе их окисления. Труднее всего окисляется природный графит Завальевского месторождения (рис. 1а, кривая 5) с размерами частиц около 0,5 мм (рис. 1,б) и «монокристаллической» дифрактограммой. Для нанотрубок с диаметром 70 нм (рис. 1в) и удельной поверхностью S = 40 м^2/г, или с диаметром 30 нм и S = 90 м^2/г, характеризующихся уширенными дифракционными линиями, а также фуллерита, окисление (кривые 1, 2 и 3 рис. 1а, соответственно) начинается при температурах на 300-500 ^{0}C ниже.



а



б



в

Рисунок 1 – ТГ кривые (а) при окислении углеродных материалов: китайских НТ D=70 нм (1) , НТ Таунит с D=30 нм (2), фуллерита (3), стеклоуглерода (4), Завальевского графита (5), сажи (6); РЭМ микрофотографии Завальевского графита (б) и китайских нанотрубок (в)

Оказалось, что величина удельной поверхности является не единственным фактором, определяющим скорость окисления. Механическую активацию (МА) графита можно разделить на две стадии [1]. Сначала происходит разрушение частиц графита, увеличение мезо- и микропористости, в результате чего удельная поверхность увеличивается до 500 м^2/г. На второй стадии МА графита удельная поверхность и пористость уменьшаются, а размер частиц и их дефектность увеличивается. На рис. 2(а) сопоставлены кривые потери массы при окислении трех образцов с разной дозой D активации. Видно, что легче всего окисляется образец 3, несмотря на то, что его удельная поверхность заметно ниже, чем у образца 2. Это связано с тем, что у образца 3 максимальная доза активации и максимальна степень дефектности.

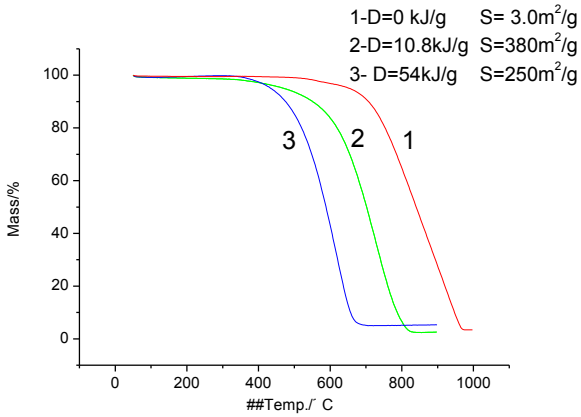


Рисунок 2 – ТГ кривые окисления механически активированного графита

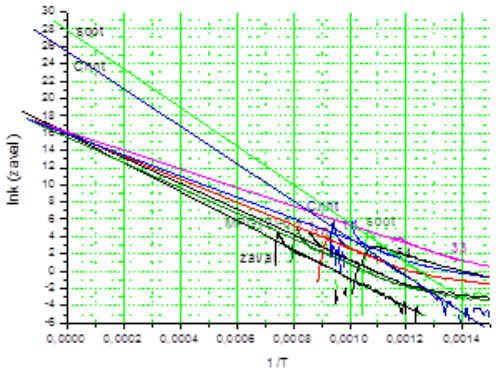


Рисунок 3 – Кинетический анализ ТГ данных в координатах ln*K*-1/*T*

На рис. 3 приведены результаты формально-кинетического анализа ТГ данных по методике [2]. Окисление нанотрубок и аморфного углерода (сажи) (2 параллельные прямые) происходит с энергией активации E = 42,5 ккал/моль.

Данным для графитов соответствует пучок прямых, сходящихся в одной точке (рис. 3). Для исходного графита Завальевского месторождения энергия активации E = 37,5 ккал/моль, с увеличением дозы механообработки графита E последовательно снижается от 37,5 до 20 ккал/моль, при этом предэкспонентциальный множитель для всех графитов сохраняется около 10^{-12}.

Список литературы:

1. Влияние дозы механической активации на дефектную структуру искусственного графита / Борунова А.Б. [и др.] // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77, № 2. – С. 134-143.

2. Структура и особенности термического окисления углеродных наноструктурированных материалов / Нечитайлов А.А. [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 10. – С. 1618-1623.

**Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-01124а).*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ГРАФЕНОВОГО СЛОЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРОВ АЦЕТОНА*

Варежников Алексей Сергеевич
м.н.с., СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов
e-mail: Varezhnikov@sstu.ru
Липатов Алексей
к.т.н., университет Небраски-Линкольна, США
e-mail: alipatov2@unl.edu
Синицкий Александр
PhD, университет Небраски-Линкольна, США
e-mail: sinitskii@unl.edu
Бурмистров Игорь Николаевич
к.т.н., СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов
e-mail: glas100@yandex.ru
Колмаков Андрей
к.ф.-м.н.,
университет Южного Иллинойса в Карбондэйл, США
e-mail: akolmak@yahoo.com
Сысоев Виктор Владимирович
д.т.н., СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов

STUDY OF GRAPHENE SHEET RESISTANCE UNDEE EXPOSURE TO ACETONE VAPORS

Alexey Varezhnikov
Junior research fellow,
Yuri Gagarin State Technical University,
Saratov, Russia
e-mail: Varezhnikov@sstu.ru
Alexey Lipatov
PhD in Engineering, Associate Professor,
University of Nebraska–Lincoln, Nebraska, USA
Alexander Sinitskii
PhD, Associate Professor,
University of Nebraska–Lincoln, Nebraska, USA
Igor Burmistrov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Yuri Gagarin State Technical University,
Saratov, Russia
Andrei Kolmakov
PhD in Phys&Math, Associate Professor,
Southern Illinois University at Carbondale, USA

Victor Sysoev
DScTech, Professor,
Yuri Gagarin State Technical University,
Saratov, Russia

АННОТАЦИЯ

В работе исследован хеморезистивный эффект в графене. В частности, показано, что при воздействии паров ацетона в смеси с воздухом у графена обратимо изменяется электрическое сопротивление при комнатной температуре. Таким образом, показана возможность разработки газовых сенсоров на основе графенового слоя.

ABSTRACT

In this paper the chemiresistive effect in graphene is investigated. In particular, it is shown that graphene changes its resistance at room temperature under exposure to acetone in mixture with air. Thus the possibility to develop gas sensors based on graphene is proposed.

Ключевые слова: графен; газовый датчик; мультисенсорная системы.
Keywords: graphene; gas sensor; multisensory array.

В работе исследован образец коммерчески доступного графена (Graphene Supermarket, США), синтезированный путём химического осаждения из газовой фазы (CVD) на поверхность медной подложки [1]. Исследуемый образец графена был отделён от медной подложки путём её травления в растворе $FeCl_3$ и нанесен на поверхность мультиэлектродного чипа [2], разваренного в керамический корпус (Рис. 1).

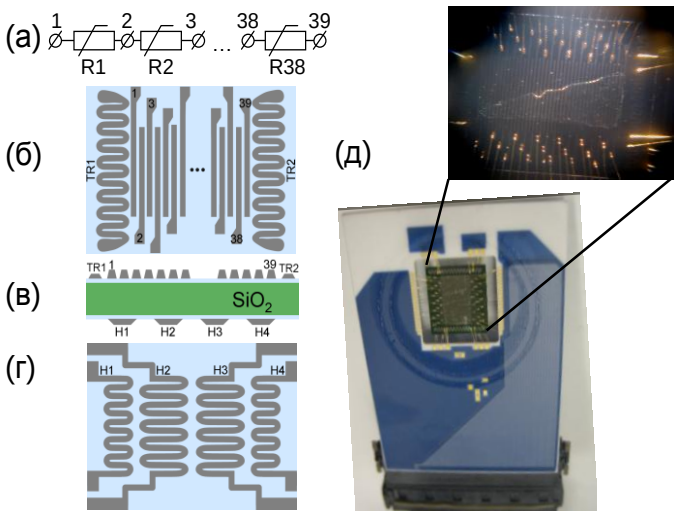


Рисунок 1 - Мультиэлектродный чип. а) эквивалентная электрическая схема; б) фронтальная сторона чипа; в) поперечное сечение чипа; г) тыльная сторона чипа; д) фотография чипа, разваренного в 50-штырьковый керамический корпус (Siegert, Швейцария). Обозначения: 1-39 – номера электродов из Pt; TF1, TF2 – платиновые терморезисторы; H1-H4 – платиновые нагреватели; R1-R38 – эквивалентные хеморезисторы

Из рис. 1 видно, что образец графена имеет форму, близкую к прямоугольному треугольнику, один из катетов которого лежит у нижнего края электродов, а

гипотенуза проходит по диагонали чипа. Узкий конец этого треугольника лежит в стороне, совпадающей с началом нумерации электродов чипа. Таким образом, каждый сегмент чипа имеет различную площадь покрытия образцом графена, что обуславливает различия их электрического сопротивления.

На рис. 2 показано распределение толщины слоя графена и силы тока при приложении разности потенциалов от -0,2 В до 0,2 В с шагом 0,002 В (200 линий). Каждая линия этого графика соответствует току, протекающему через сегмент при различных значениях разности потенциалов. Из рисунка видно, что изменение величины силы тока в целом коррелирует с изменением ширины слоя графена, а некоторые отклонения могут быть связаны с повреждениями слоя графена и остатками включений медной подложки [3].

Исследование газочувствительных характеристик графена в составе мультиэлектродного чипа производилось с помощью газосмесительной установки, в которой тестовая газовая смесь приготовлялась путём барботирования жидких сред. Таким образом, вначале получалась газовая смесь с концентрацией насыщенных паров, которая затем разбавлялась синтетическим воздухом (20 % O_2, 80 % N_2) до требуемой концентрации.

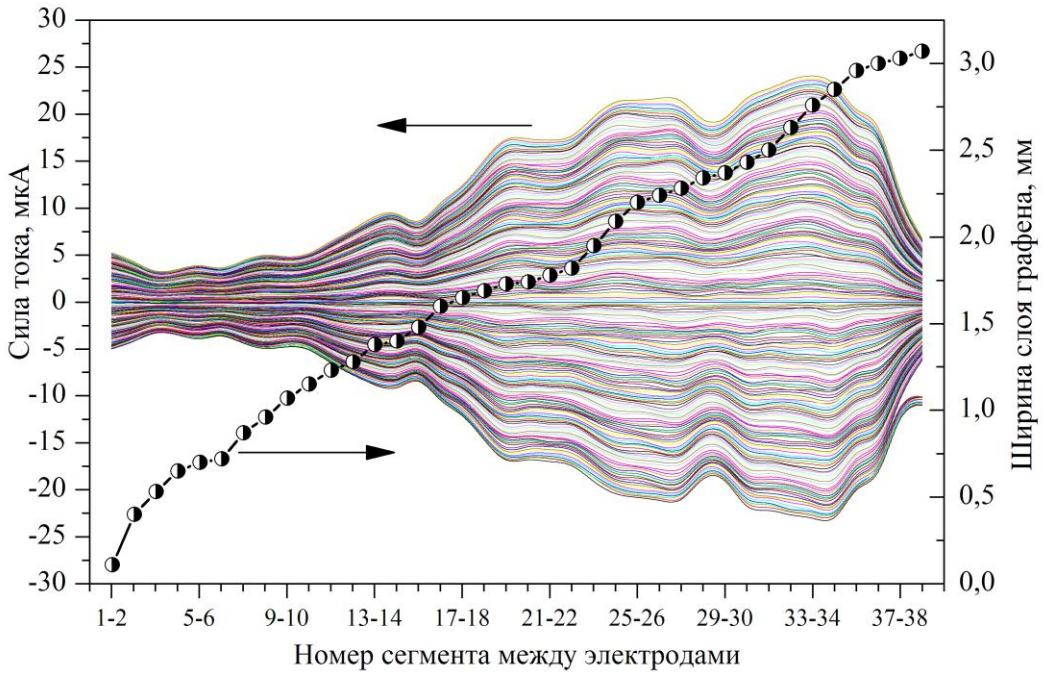


Рисунок 2 – Величина тока, протекающего через сегменты образца графена, при приложении разности потенциалов в диапазоне [-0,2; 0,2] В с шагом 0,01 В. Тонкими линиями отмечены значения тока на сегментах во всём диапазоне напряжений (шкала слева). Толстой линией с маркерами показана ширина слоя графена (шкала справа)

Для стабилизации выходной концентрации барботёр был помещён в термостат с тающим льдом.

На рис. 3 представлен отклик 10 сегментов графена при воздействии паров ацетона, концентрация около 46000 ppm. Средний по всем напускам отклик составил 3,05 %. Из рисунка видно, что сопротивление сегментов после окончания

воздействия паров ацетона возвращается в первоначальное значение и дрейф практически отсутствует. Также из рисунка видно, что сенсорные сегменты различным образом реагируют на воздействие паров ацетона, что предоставляет возможность его селективного распознавания путём анализа отклика всей совокупности сегментов.

Таким образом, при воздействии паров ацетона на образец графена у последнего обратимо изменяется электрическое сопротивление. Следует отметить, что данный хеморезистивный эффект наблюдается при комнатной температуре, что может позволить формировать на его основе датчики газа, не требующие дополнительного нагрева.

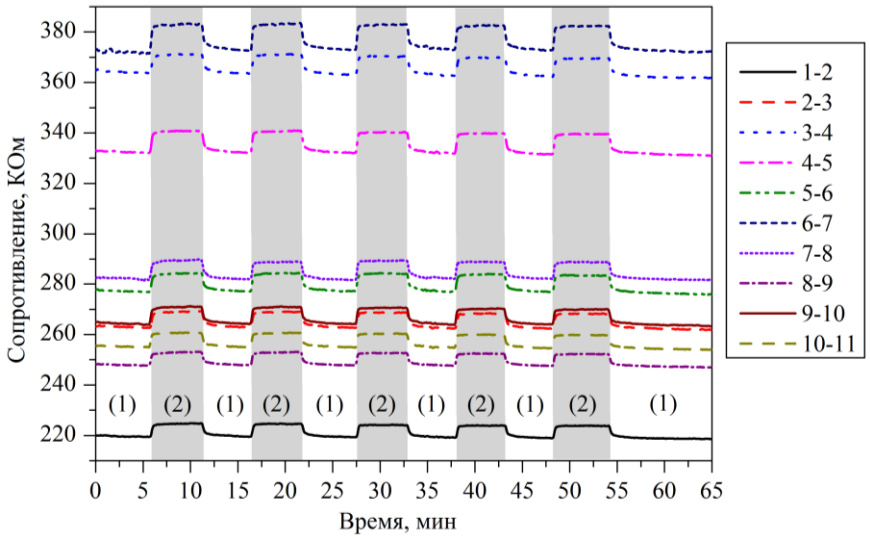


Рисунок 3 – Пример отклика первых 10 сегментов чипа с графеновым слоем к парам ацетона, концентрация 46000 ppm. Обозначение: 1 – синтетический воздух, 2 – ацетон

Список литературы:

1. Single Layer Graphene on Copper foil [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://graphene-supermarket.com/Single-Layer-Graphene-on-Copper-foil-2inch.html, свободный. – Дата обращения 02.10.2015.

2. Highly selective gas sensor arrays based on a thermally reduced graphene oxide / Lipatov A. et al. // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – pp. 5426-5434.

3. Intrinsic device-to-device variation in graphene field-effect transistors on a Si/SiO_2 substrate as a platform for discriminative gas sensing / Lipatov A. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 104. – pp. 013114.

**В.А.С., Б.И.Н., С.В.В. благодарят за частичную поддержку работы Минобрнауки РФ в рамках госзадания, № 8.236.2014/К.*

GRAPHENE OXIDE FILMS REDUCED BY DVD-LASER IRRADIATION

Pavel V. Vinokurov
Scientific research,
e-mail: pv.vinokurov@s-vfu.ru
Svetlana A. Smagulova
PhD in Phys&Math, Associate Professor,
North-Eastern Federal University,
Yakutsk, Russia
e-mail: smagulova@mail.ru

ПЛЕНКИ ОКСИДА ГРАФЕНА, ВОССТАНОВЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ DVD-ПРИВОДА

Винокуров Павел Васильевич
научный сотрудник,
e-mail: pv.vinokurov@s-vfu.ru
Смагулова Светлана Афанасьевна
к.ф.-м.н., доцент,
Северо-Восточный федеральный университет,
Россия, г. Якутск
e-mail: smagulova@mail.ru

ABSTRACT

In this paper we propose results of reducing graphene oxide (GO) films performed by DVD-driver with LightScribe technique. GO films were prepared by coating GO dispersion on the transparent polyester film and drying at room temperature. GO dispersions were synthesized from graphite powders using a common Hummers method. Electrical and morphological properties of reduced graphene oxide (rGO) films showed that oxide groups were leave GO film. Conductivity of the films after reduction increased about 3 orders of magnitude.

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты исследования восстановления пленок оксида графена (ОГ) с помощью DVD привода с технологией LightScribe. Для создания пленок использовались суспензии ОГ, полученные модифицированным методом Хаммерса; они наносились на прозрачные и гибкие полиэстеровые подложки и высушивались при комнатной температуре. Исследования поверхности и состава полученных структур показали уход оксидных групп из пленки ОГ. Проводимость после восстановления увеличилась на 3 порядка.

Ключевые слова: оксид графена; лазерное восстановление; проводимость; атомно-силовая микроскопия; сканирующая электронная микроскопия.

Keywords: graphene oxide; laser reduced; conductivity; atomic-force microscopy; scanning electron microscopy.

Graphene oxide (GO) is a versatile material for the fabricate nano-devices due to high degree of dispersion, the ability to manipulation and unique properties [1]. GO is more convenient and easy to deposit on any substrate than graphene or few-layer graphene. GO usually prepare in water suspension. It is much easier then makes graphene suspension. Methods for the growth graphene, like chemical vapor depositions, need pure gases and high quality equipment. Big problem of GO films is its dielectric properties and unstableness. So, there is alternative way to produce graphene-based materials – reducing GO. Reduced graphene oxide (rGO) films demonstrate flexibility and good conductivity and can be used as electrodes for supercapacitors and sensitive sensor elements [2]. There is many ways to reduce GO, for instance, thermal treatment, photoreduction, functionalization in gases etc. One of the attractive methods to photoreduce graphene oxide is laser irradiation [3]. This method can patterned selected regions, thus we obtained conductive and non-conductive regions in one film.

In this paper rGO films were investigated. Samples were prepared by coating GO dispersion on the transparent polyester film and drying at room temperature. GO dispersions were synthesized from graphite powders using a common Hummers method. GO films were reduced by DVD drive laser. We used LightScribe technology to reduce only selected regions.

Electrical characteristics were measured by automatic system of electrical-physical characterization (ASEC-03). To investigate the morphology and structure changes of graphene oxide films before and after laser scribing were used scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-7800F, JEOL Ltd.), atomic-force microscope (AFM, Solver Next, NT-MDT) and Raman spectroscopy (NTEGRA Spectra, NT-MDT). (All equipment belongs to The Collective use Center of Arctic Innovative Center, NEFU, Yakutsk, Russia).

Thus, we created films with different conductivity regions. New approach for reducing of patterned regions is suggested. LaserScibe technology suits for rGO and has possibility to use in creation of rGO based applications, like supercapasitors and sensitive sensor elements. The obtained results show reduced of GO, generation of few-layer graphene regions and increase of conductivity by several orders of magnitude. The authors gratefully acknowledge the financial support from Grant of Head of the Sakha Republic.

References

1. Photoreduction of Graphene Oxides: Methods, Properties, and Applications / Zhang Y.-L. et al. // Advanced Optical Materials. – 2014. – Vol. 2 (1). – pp. 10-28.

2. Wafer-Scale Integration of Graphene-based Electronic, Optoelectronic and Electroacoustic Devices / He T. et al. // Scientific Reports 4. – 2014. – Article number 3598.

3. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors / Maher F. El-Kady et al. // Science. – 2012. – Vol. 335, No. 6074. – pp. 1326-1330.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОИНТЕРФЕЙСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Воробьев Александр Владимирович
инженер научно технологического комплекса,
e-mail: crionvir@inbox.ru
Демин Сергей Анатольевич
Начальник лаборатории научно технологического комплекса,
e-mail: SADemin@mail.ru
Жукова Светлана Александровна
к.т.н., начальник научно технологического комплекса,
Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,
Россия, г. Москва
e-mail: Svetlzhukova@yandex.ru

DEVELOPMENT OF THERMAL INTERFACE MATERIALS BASE ON GRAPHENE

Aleksandr V. Vorobev
Engineer of scientific technology complex,
e-mail: crionvir@inbox.ru
Sergey A. Demin
Chief of laboratory of scientific technology complex,
e-mail: SADemin@mail.ru
Svetlana A. Zhukova
PhD in Engineering, Chief of scientific technology complex,
Central Research institute of Chemistry and Mechanics,
Moscow, Russia
e-mail: Svetlzhukova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Для микроэлектронных и МЭМС устройств важными параметрами являются их охлаждение и теплоотдача. Для охлаждения и контроля нагрева устройств используются термоинтерфейсные материалы (TIM), такие, как пасты. В данной работе представлен прообраз термопасты с использованием графена и гексагонального нитрида бора, продемонстрировано влияние соотношения объемных долей наполнителей на теплопроводность термопроводящей пасты, определенной по стандарту ASTM D5470-06. Определены дальнейшие пути увеличения теплопроводности пасты на основе графена и гексагонального нитрида бора.

ABSTRACT

Thermal dissipation and cooling of microelectronic and MEMS devices is critical for high efficiency and reliability. For cooling and heat management using thermal interface materials (TIM) type grease. In this work presented the prototype of thermalgrease with hybrid fillers such as graphene and hexagonal boron nitride, and relation of volume

fractions of fillers on thermal conductivity of the thermalgrease spotted under standard ASTM D5470-06. Spotted further ways of magnification of thermal conductivity of thermalgrease based on graphene and hexagonal borone nitride.

Ключевые слова: термоинтерфейсные материалы; графен; МЭМС.
Keywords: Thermal interface materials; Graphene; MEMS.

В настоящее время термопроводящие пасты отечественного производства представлены такими марками, как: АлСил-3 (1,8-2 Вт/м*К), КПТ-8 (0,65-1 Вт/м·К), и Номакон КПТД-3 (0,8-1,2 Вт/м·К), при этом их теплопроводность не превышает 2 Вт/м*К, что показывает необходимость в разработке новых видов отечественных термопроводящих паст с более высокими показателями. В основе зарубежных аналогов термопроводящих паст лежат микро- и нанопорошки серебра, алюминия, окиси цинка, нитрида бора и нитрида алюминия, а также перспективные разработки с использованием графена. Целью настоящей работы является создание прообраза отечественной термопроводящей пасты с использованием современных наполнителей типа мало- и многослойного графена.

В работе были использованы следующие модельные компоненты:

- в качестве наполнителей использовались гексагональный нитрид бора с характерными размерами 5 мкм, а также 10% раствор многослойного графена G111 в глицерине, поставленный ООО «Наноматериалы»;

- в качестве модельного связующего использовался глицерин.

Исходные компоненты смешивались до состояния паст путем ультразвукового диспергирования с постоянной объемной долей связующего 94,5% и суммарной объемной долей наполнителей 5,5%, при этом изменялось соотношение наполнителей. Теплопроводность полученных смесей определялась по стандарту ASTM D5470-06 с использованием тестера теплопроводности LW 9389. Стандарт ASTM D5470-06 подразумевает определение теплопроводности и контактного сопротивления путем определения линейной зависимости термического сопротивления материала от толщины по трем и более толщинам при стационарных условиях нагрева. Из установленной линейной зависимости $y = ax + b$, где y – термическое сопротивление пасты, а x – толщина пасты. Контактное сопротивление определяется как b (термическое сопротивление при толщине стремящейся к 0), а теплопроводность K определяется по соотношению: $K = (1\ a) \cdot c$, где c – коэффициент, определяемый прибором измерения (для используемого тестера теплопроводности LW 9389 c = 10). На рис. 1 представлены полученные зависимости термического сопротивления от толщины для исследуемых составов, исходя из которых рассчитывались значения теплопроводности и контактных сопротивлений (таблица 1).

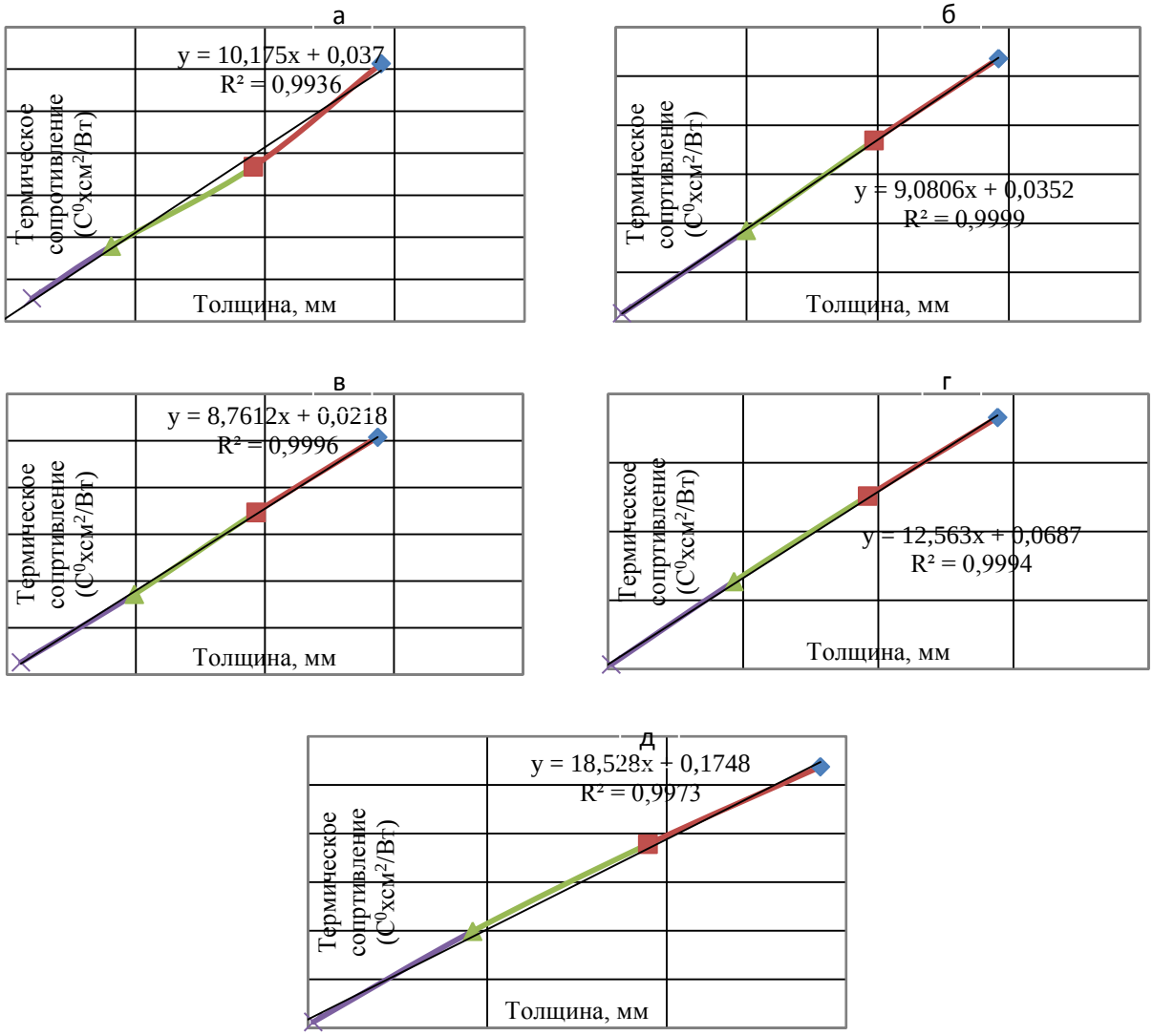


Рисунок 1 – Зависимости термического сопротивления от толщины для составов с суммарной объемной долей наполнителя в глицерине 5,5% с наполнителями:
а – Состав № 1 (графен); б – Состав № 2 (Графен: BN - 3:1);
в – Состав № 3 (Графен: BN – 1:1); г – Состав № 4 (Графен: BN - 1:3);
д – Состав № 5 (Гексагональный нитрид бора)

Построив зависимость теплопроводности от соотношения наполнителей, представленную на рис. 2, можно говорить о том, что максимальная теплопроводность будет достигнута при промежуточном значении соотношения компонентов, что обусловлено увеличением доли вертикально ориентированных слоев графена, имеющих максимальную теплопроводность вдоль слоя. Аналогичные результаты для алюминиевого наполнителя были получены в статье [1].

Таблица 1 – Полученные значения теплопроводности и контактного сопротивления для исследуемых составов

Состав, №	Теплопроводность, Вт/м*К	Контактное сопротивление, $С^0$хсм^2/Вт
1	0,98	0,037
2	0,54	0,175
3	1,1	0,035
4	1,14	0,022
5	0,79	0,069

Рисунок 2 – Зависимость теплопроводности термопроводящих составов от соотношения компонентов в составе

Таким образом, в работе показано, что максимальная теплопроводность термопроводящей пасты на основе многослойного графена и гексагонального нитрида бора может быть достигнута увеличением объемной доли наполнителей в составе при оптимальном отношении объемной доли нитрида бора к графену в диапазоне от 0,3 до 0,5.

Список литературы:

1. Application of Hybrid Fillers for Improving the Through-Plane Heat Transport in Graphite Nanoplatelet-Based Thermal Interface Layers / Tian X. et al. // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – pp. 13108.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ НА ГРАФЕНЕ

Галашев Александр Евгеньевич
д.ф.-м.н., главный научный сотрудник,
Рахманова Оксана Рашитовна
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Россия, г. Екатеринбург
e-mail: galashev@ihte.uran.ru
rakhmanova@ihte.uran.ru

A COMPUTER STUDY OF THERMAL STABILITY OF THIN FILMS OF NICKEL ON GRAPHENE

Alexander Galashev
PhD in Phys&Math, Chief Researcher
Oksana Rakhmanova
PhD in Phys&Math, Researcher,
Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS,
Ekaterinburg, Russia
e-mail: galashev@ihte.uran.ru
rakhmanova@ihte.uran.ru

АННОТАЦИЯ

Методом молекулярной динамики исследовано поведение пленок никеля на однослойном и двухслойном графеновых листах в области температур $300 \leq T \leq 3300$ K. Показана стабилизирующая роль второго слоя графена – структура контактирующего с металлом графенового слоя сохраняется до высоких температур. Напряжения в пленках Ni для системы с двухсторонним покрытием листа графена значительно выше, чем для односторонней металлической пленки. Вертикальная подвижность атомов Ni на двухслойном графене при высоких температурах существенно выше, чем на однослойном графеновом листе.

ABSTRACT

The behavior of nickel films on single- and double-layer graphene sheets in the temperature range of $300 \leq T \leq 3300$ K is investigated by the molecular dynamics method. There is a stabilizing role of the second graphene layer. The structure of the graphene layer in contact with metal is maintained to high temperatures. Stresses in the Ni films in the case of double-sided coating of a graphene sheet is significantly higher than that for a single-sided metal film. The vertical mobility of Ni atoms in double-layer graphene at high temperatures is significantly higher than that on the single-layer graphene sheet.

Ключевые слова: графен; напряжение; никель; подвижность атомов.
Keywords: graphene; stress; nickel; atoms mobility.

В молекулярно-динамическом эксперименте исследовано влияние высоких температур на энергетические, механические, кинетические и структурные свойства

пленок никеля на одном и двух листах графена. Атомы Ni первоначально размещались на листе графена в виде растянутой (111) плоскости ГЦК решетки (параллельной плоскости графена) и находились строго напротив центров гексагональных ячеек, образованных атомами углерода.

Атомы Ni на поверхности графенового листа с течением времени собираются в плотную плоскую каплю, которая с ростом температуры приобретает объем (рис. 1). Капля не испытывает сильной тенденции к испарению атомов металла. При взаимодействии с металлической пленкой, однослойный графен подвергается значительно большему разрушению, чем несущий (пленку металла) лист двухслойного графена. Верхний лист двухслойного графена, удерживающий пленку Ni, в значительной мере сохраняет гексагональную ячеечную структуру, чему способствует стабилизирующее влияние нижнего графенового листа с почти совершенной структурой.

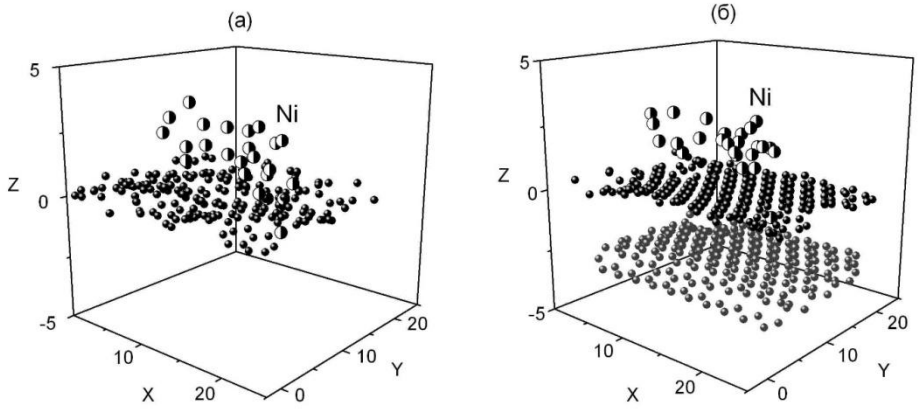


Рисунок 1 – Структуры: (*а)* – однослойного и *(б)* – двухслойного графена с пленкой никеля, соответствующие моменту времени 200 пс при температуре 3300 K. Координаты атомов представлены в ангстремах

Напряжения в пленках Ni для системы с двухсторонним покрытием листа графена существенно выше, чем для односторонней пленки. Эти напряжения уменьшаются с ростом температуры, достигая небольшой величины уже при температуре 1800 K. Именно в этой точке начинается существенный рост относительного удлинения пленок в направлениях графенового листа «зигзаг» и «кресло» с большим эффектом при наличии пленок металла с обеих сторон листа. Коэффициент самодиффузии, характеризующий перемещения атомов Ni в горизонтальных и вертикальном направлениях, испытывает подъем также после температуры 1800 K. Интенсивность полос в колебательном спектре значительно усиливается при наличии второй пленки Ni на обратной стороне графенового листа.

Существенным отличием в поведении атомов Ni на двухслойном графене при высоких температурах от их динамики на однослойном графене является более высокая вертикальная подвижность, которая с ростом температуры увеличивается волнообразно. Спектр индивидуальных колебаний атомов Ni на двухслойном графене имеет значительно большую интенсивность в области низких частот. В обоих случаях нахождения пленки Ni на графене, наибольшими значениями характеризуются компоненты тензора напряжений σ_{xx}, σ_{yy} и σ_{zz}.

СИНТЕЗ ГРАФЕНА НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ*

Бржезинская Мария, [2]
Матвеев Виктор Николаевич, [1]
Кононенко Олег Викторович, [1]
Иржак Артемий Вадимович, [1]
Иржак Дмитрий Вадимович, [1]
Канг Тае-Вон, [3]
Панин Геннадий Николаевич, [1,3]
Рощупкин Дмитрий Валентинович, [1]
Вяткин Анатолий Федорович [1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, РАН, Россия, г. Черноголовка*
e-mail: oleg@iptm.ru
[2]*Institute for Nanometre Optics and Technology, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin, Germany*
[3]*Quantum-Functional Semiconductor Research Center, Dongguk Universdity, Seoul, Korea*

SYNTHESIS OF GRAPHENE ON PIEZOELECTRIC SUBSTRATES

Maria Brzhezinskaya, [2]
Viktor Matveev, [1]
Oleg Kononenko, [1]
Artemii Irzhak, [1]
Dmitry Irzhak, [1]
Tae Won Kang, [3]
Gennady Panin, [1,3]
Dmitry Roshchupkin, [1]
Anatolii Vyatkin [1]

[1]*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*
e-mail: oleg@iptm.ru
[2]*Institute for Nanometre Optics and Technology, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin, Germany*
[3]*Quantum-Functional Semiconductor Research Center, Dongguk Universdity, Seoul, Korea*

АННОТАЦИЯ

На поверхности *X*-среза пьезоэлектрического кристалла $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) методом CVD выращена пленка графена. Возможность роста пленки графена

связана с хорошим согласованием решетки графена с параметрами элементарной ячейки кристалла LGT в полярной плоскости *X*-среза (110). Кристаллографические свойства выращенной пленки графена были исследованы методами рамановской спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Продемонстрировано высокое кристаллографическое совершенство выращенной пленки графена. Толщина выращенной на поверхности кристалла LGT пленки графена соответствует толщине 1-3 слоев. Прямой синтез графена на поверхности пьезоэлектрических кристаллов открывает широкие перспективы его использования в опто- и акустоэлектронике, микросистемной технике и солнечной энергетике.

ABSTRACT

Graphene film was grown by the CVD method on the surface of X-cut piezoelectric crystal $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT). The possibility of graphene film growth is associated with a good match of the graphene lattice parameters and the unit cell of the crystal in the polar LGT the X-cut (110). Crystallographic properties of graphene film was studied using Raman spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. A high crystallographic perfection of the graphene film was demonstrated. The thickness of the graphene film grown on the surface of LGT crystal is of 1 - 3 layers. Direct synthesis of graphene on the surface of the piezoelectric crystal opens up broad prospects for its use in opto- and acoustoelectronics, microsystems technology and solar energy.

Ключевые слова: графен; CVD; LGT.
Keywords: graphene; CVD; LGT.

Синтез графена на диэлектрических подложках является в настоящее время актуальной задачей в связи с растущими усилиями по коммерциализации графена. Это позволяет исключить из технологического маршрута стадию переноса графена с поверхности металлического катализатора на диэлектрическую подложку. В процессе переноса в графене могут появляться дополнительные дефекты, кроме того, он подвергается воздействию химических реагентов, что вызывает изменение его транспортных свойств.

Недавно была продемонстрирована возможность прямого выращивания графена на подложках сапфира и нитрида кремния [1, 2], однако для получения графена приемлемого качества требуются очень высокие температуры, либо длительное время синтеза.

В настоящей работе графен был выращен методом однократного напуска ацетилена [3] на подложках монокристаллического лантангаллиевого танталата (лангатат (ЛГТ)). Структурное совершенство выращенной пленки графена исследовали методом рамановской спектроскопии и методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (NEXAFS). В качестве реперного образца был использован кристалл высоко упорядоченного пирографита (HOPG) со степенью совершенства Grade SPI-1. Исследование спектров поглощения атомов углерода

образцов графена на LGT и HOPG были выполнены на Российско-Германской оптической линии источника синхротронного излучения BESSY II.

Исследования структуры пленки на поверхности *X*-среза кристалла LGT методом рамановской и NEXAFS спектроскопии подтвердило, что выращенная пленка является 1-2 слойным графеном. Более того, из анализа NEXAFS спектров можно сделать вывод об образовании дополнительных электронных состояний вследствие возникновения химического связывания между атомами графена и подложки ЛГТ, которое осуществляется в результате гибридизации валентных электронных состояний атомов подложки и графена.

Список литературы:

1. Van der Waals Epitaxial Growth of Graphene on Sapphire by Chemical Vapor Deposition without a Metal Catalyst / Hwang J. et al. // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7 (1). – pp. 385-395.

2. Two-Stage Metal-Catalyst-Free Growth of High-Quality Polycrystalline Graphene Films on Silicon Nitride Substrates / Chen J. et al. // Adv. Mater. – 2013. – Vol. 25. – pp. 992.

3. Пат. 2500616 Российская Федерация, МПК C01B31/02, B82B3/00, B82Y40/00. Способ получения графеновой пленки / Матвеев В.Н., Кононенко О.В., Левашов В.И., Волков В.Т., Капитанова О.О.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской Академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН). – № 2011144413/05; заявл. 03.11.11; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. – 11 с.: ил.

**Работа частично поддержана Министерством науки и образования, госконтракт № 14.607.21.0047 (RFMEFI60714X0047).*

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Гусев Александр Анатольевич
к.с.-х.н., доцент
Захарова Ольга Владимировна
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Россия, г. Тамбов
e-mail: nanosecurity@mail.ru

ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF GRAPHENE BASED NANOMATERIAL

Alexander Gusev
PhD, Associate Professor,
Olga Zakharova
Tambov State University after G.R. Derzhavin,
Tambov, Russia
e-mail: nanosecurity@mail.ru

АННОТАЦИЯ

С помощью биолюминесцентной методики было исследовано влияние графеноподобного материала трёх различных модификаций на бактерии E. *coli* M-17. Для модификации 1 и модификации 2 показана высокая антибактериальная активность при 10 г/л. Модификация 3 проявила среднюю активность в максимальной концентрации, однако, было отмечено подавление биолюминесценции бактерий в концентрации 0,01 г/л, для модификаций 1 и 2 подобных эффектов не наблюдалось.

ABSTRACT

The antibacterial effect of three different modifications of graphene-like material to the E. *coli* M-17 was studied using bioluminescent technique. For the modification 1 and 2 a high antibacterial activity at 10 g/l was indicated. Modification 3 has an average activity in the maximal concentration, however, was observed suppression bioluminescent bacteria in a concentration of 0,01 g/l, for the modifications 1 and 2, similar effects were not observed.

Ключевые слова: графен; антибактериальные свойства; бактерии E. *coli.*
Keywords: grapheme; antibacterial properties; bacteria E. *coli*.

Актуальной проблемой фармации является создание лекарственных средств для лечения раневых повреждений различной этиологии [1]. Одним из перспективных направлений создания новых лекарственных средств, в том числе обладающих антибактериальным действием, является использование наноматериалов, в частности графена, в составе лекарственных форм. По существующим данным, графен, с одной стороны, обладает антибактериальными свойствами [2, 3], с другой – является биосовместимым материалом, т.е. клетки могут расти на подложке из графена [4, 5]. Другие известные наноматериалы, например, наночастицы серебра, обладающие антибактериальным эффектом, токсичны для клеток человека [6, 7].

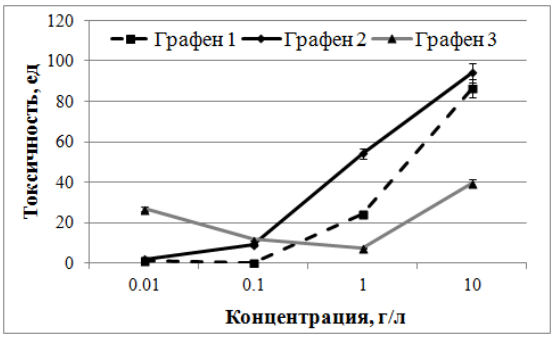


Рисунок 1 – Влияние графена различных модификаций на бактерии E. *coli* M-17

Исследование влияния различных модификаций графеноподобного материала («Графен 1», «Графен 2» и «Графен 3», в порядке уменьшения толщины графеновых пленок) производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, на бактерии E. *coli* M-17 проводилось при помощи биолюминесцентной методики. Анализируемые концентрации суспензий в воде: 0,01%; 0,1%; 1%; 10%. Контроль – дистиллированная вода. Установлено, что все исследованные модификации обладают выраженной биологической активностью (рис. 1).

Наибольший антибактериальный эффект в концентрациях выше 0,1 г/л оказывают модификации 1 и 2. Модификация 3, показавшая среднюю степень токсичности в максимальной дозировке, проявила аномально высокую токсичность в концентрации 0,01 г/л. Данные полученные в ходе эксперимента, согласуются с данными других исследователей [2, 3] и могут быть использованы при разработке антибактериальных препаратов на основе графена.

Список литературы:

1. Рахметова, А.А. Изучение биологической активности наночастиц меди, различающихся по дисперсности и фазовому составу: Автореферат дисс…. канд. биол. наук / А.А. Рахметова. – М., 2011. – 25 с.

2. Interaction of graphene family materials with Listeria monocytogenes and Salmonella enterica / Kurantowicz N. et al. // Nanoscale Research Letters. – 2015. – doi: 10.1186/s11671-015-0749-y.

3. Graphene Induces Formation of Pores That Kill Spherical and Rod-Shaped Bacteria / Pham Vy T.H. et al. // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9 (8). – pp. 8458-8467.

4. Nguyen, T.H.D. Toxicity of graphene oxide on intestinal bacteria and Caco-2 cells / T.H.D. Nguyen, M. Lin, A. Mustapha // J. of food protection. –2015. –Vol. 78(5). –pp. 996-1002.

5. Nanda, S.S. Oxidative stress and antibacterial properties of a graphene oxide-cystamine nanohybrid / S.S. Nanda, S.S. An, D.K. Yi // International Journal of Nanomedicine. – 2015. – Vol. 10. – pp. 549-556.

6. Cytotoxic effect of nanosilver particles on testicular tissue: Evidence for biochemical stress and Hsp70-2 protein expression / Rezazadeh-Reyhani Z. et al. // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2015. – Vol. 40(2). – pp. 626-638.

7. Miura, N. Cytotoxic effect and apoptosis induction by silver nanoparticles in HeLa cells / N. Miura, Y. Shinohara // Biochemical and biophysical research communications. – 2009. – Vol. 390(3). – pp. 733-737.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ AR/SF6 НА СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Неустроев Ефим Петрович
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
e-mail: neustr@mail.ru
Ноговицына Мария Владимировна
ст. преподаватель,
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск
e-mail: maria_nogavi-1988@mail.ru

IMPACT OF AR/SF6 PLASMA TREATMENT ON PROPERTIES OF PARTIAL REDUCTION GRAPHENE OXIDE

Efim Neustroev
PhD in Phys&Math, Researcher,
e-mail: neustr@mail.ru
Maria Nogovitsyna
Senior Lecturer,
North-Eastern Federal University,
Yakutsk, Russia
e-mail: maria_nogavi-1988@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследованы свойства частично восстановленного оксида графена методами спектроскопии комбинационного рассеяния, электронной и атомно-силовой микроскопии, вольт-амперных характеристик до и после обработки в плазме Ar/SF_6. Установлено, что наиболее заметно изменяется сопротивление оксида графена. Предположено, что уменьшение электропроводности обусловлено нарушением перколяционных путей транспорта заряда при плазменной обработке.

ABSTRACT

In this paper we investigate properties of partially reduced graphene oxide the methods of Raman spectroscopy, electronic and atomic force microscopy, current-voltage characteristics before and after treatment in plasma of Ar/SF6. It was found that the most noticeable changes the resistance of graphene oxide. It is suggested that the decrease of conductivity caused by the breaking of percolation paths of the charge transport as a result of plasma treatment.

Ключевые слова: оксид графена; восстановление; обработка в плазме Ar/SF_6; спектры комбинационного рассеяния; электропроводность.

Keywords: graphene oxide; reduction; plasma treatment Ar/SF_6; Raman spectroscopy; conductivity.

Фторирование графена привлекает к себе интерес благодаря возможности создания полупроводниковых и диэлектрических слоев со стабильными свойствами

[1]. В то же время, методы, используемые при получении фторографена, требует использования токсичных веществ, обработок при повышенных температурах большой длительности [1]. Использование плазмохимического процесса позволяет проводить процесс фторирования при температурах, близких к комнатным, и уменьшить длительность обработки до несколько минут [2]. В данной работе исследованы свойства оксида графена (ОГ), подвергнутого плазмохимической обработке в смеси газов Ar/SF_6.

Оксид графена получен химическим способом и восстановлен при температуре 300 ^{0}C в течение 30 минут в атмосфере аргона. Обработка в плазме проводилась в реакционной камере индуктивного источника. Частота ВЧ генератора составляла 13.56 МГц. Расходы газов составляли 30 и 10 см^3/мин для аргона и элегаза соответственно.

В спектрах КРС (“Интегра Спектра”, NT MDT) (рис. 1) проявляются характерные для оксида графена пики D и G при частотах в окрестности 1350 см$^{-1}$ и 1600 см$^{-1}$, соответственно. Отношение интенсивностей этих пиков I_D/I_G, которое связано с дефектностью поверхности, после 5 минутной обработки в плазме практически не изменяется.

Оценка элементного состава на поверхности ОГ показала прямую зависимость между содержанием фтора на поверхности и времени обработки (рис. 2).

Из измерений вольт-амперных характеристик следует, что воздействие плазмы приводит к двукратному возрастанию слоевого сопротивления при времени обработки 30 с. Увеличение R_{sh} можно объяснить нарушением перколяционных путей транспорта заряда при плазменной обработке.

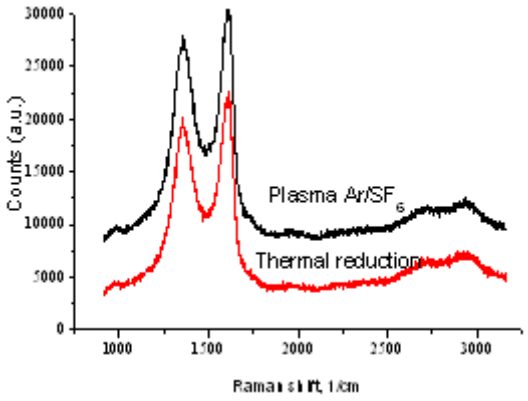


Рисунок 1 – Спектры комбинационного рассеяния оксида графена до и после обработки в плазме Ar/SF_6 мощностью 150 Вт длительностью 5 мин.

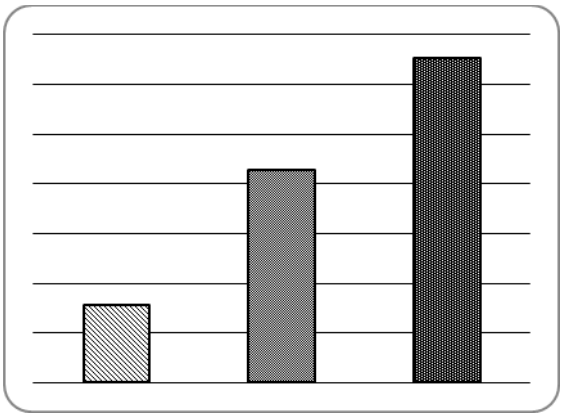


Рисунок 2 – Зависимость содержания фтора в процентах от общего количества атомов на поверхности ОГ после обработки в плазме Ar/SF_6 различной длительности

Список литературы:

1. Функционализация пленок графена и мультиграфена в водном растворе плавиковой кислоты / Н.А. Небогатикова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 9, Вып. 1-2. – С. 42-48.

2. Effect of fluorine plasma treatment with chemically reduced graphene oxide thin films as hole transport layer in organic solar cells / Yu Y.-Y. et al. // Applied Surface Science. – 2013. –Vol. 287. – pp. 91-96.

ЭКОЛОГИЧНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Николаева Анастасия Васильевна
научный сотрудник,
e-mail: anikolaeva@niigrafit.org
Пономарева Дарья Владимировна
научный сотрудник,
e-mail: dponomareva@niigrafit.org
Данилов Егор Андреевич
Заместитель начальника отдела
e-mail: danilovegor1@gmail.com
Самойлов Владимир Маркович
Начальник отдела
Акционерное общество «НИИграфит»
Россия, г. Москва
e-mail: vsamoylov@niigrafit.org

ECOLOGICAL ROUTE FOR MANUFACTURING OF GRAPHENE PARTICLES SUSPENSIONS AND THEIR APPLICATION

Anastasiya V. Nikolaeva
Staff research scientist,
Darya V. Ponomareva
Staff research scientist,
Egor A. Danilov
Deputy Department Director,
Vladimir M. Samoilov
Department Director,
Joint Stock Company "NIIgrafit"
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Разработана технология получения малослойных графеновых частиц в воде путем прямой эксфолиации природного графита под воздействием ультразвука. Технология исключает применение окислителей, интеркалирующих агентов, восстановительных процессов и не требует повторной высокотемпературной обработки. Данная технология позволяет получать водные суспензии графеновых частиц с концентрацией порядка 6 мг/мл и содержанием малослойных графеновых частиц до 92%. Присутствие однослойных графеновых частиц подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии.

ABSTRACT

In the present study, a technology for manufacturing few-layered graphene nanoplatelets in water via direct ultrasonic-assisted exfoliation of natural graphite is presented. This technology exludes the use of oxidants, intecalates, reducing processes, and high temperature treatment; it allows manufacturing of water suspensions containing about 6

mg/ml of graphene particles, of which up to 92% are few-layered. The presence of single-layered graphene particles is supported via TEM and Raman spectroscopy.

Ключевые слова: суспензии графеновых частиц; эксфолиация.
Keywords: graphene nanoplatelets suspensions; exfoliation.

В ходе работы определено влияние исходного графита на строение графеновых частиц. Показано, что именно естественный графит (см. рис. 1*а*), обладающий большими размерами исходных кристаллитов в сочетании с низкой концентрацией внутрислоевых дефектов, позволяет получать суспензии с высоким содержанием графеновых частиц с размером 1-2 мкм, имеющих одновременно низкую контрастность и чёткие рефлексы гексагональной структуры.

Исследовано влияние удельных энергозатрат при ультразвуковой обработке на размер и выход графеновых частиц. Из рис. 2*а* видно, что при удельных энергозатратах, равных 12-36 кДж/г уменьшение размеров частиц происходит интенсивно. При дальнейшем увеличении энергозатрат размер частиц практически не меняется, в то время как начинается интенсивная эксфолиация графита, что было подтверждено дальнейшими исследованиями.

Данные рентгеновского дифракционного анализа показали, что исходный графит имел интенсивный пик в области угла 2θ порядка $26{,}5^0$ (см. рис. 2*б*) Из рис. 2*б* также видно, что при увеличении удельных энергозатрат ультразвуковой обработки происходит снижение интенсивности линии (002), что свидетельствует о расслоении графита до графеновых частиц. Полученные данные показывают, что процесс эксфолиации естественного графита в водной среде существенно отличается от процессов получения графенов путём окисления исходного графита. В нашем случае не наблюдается появления линий в области углов 2θ (от 9 до 15^0), связанных с увеличением межслоевого расстояния исходного графита в результате интеркаляции.

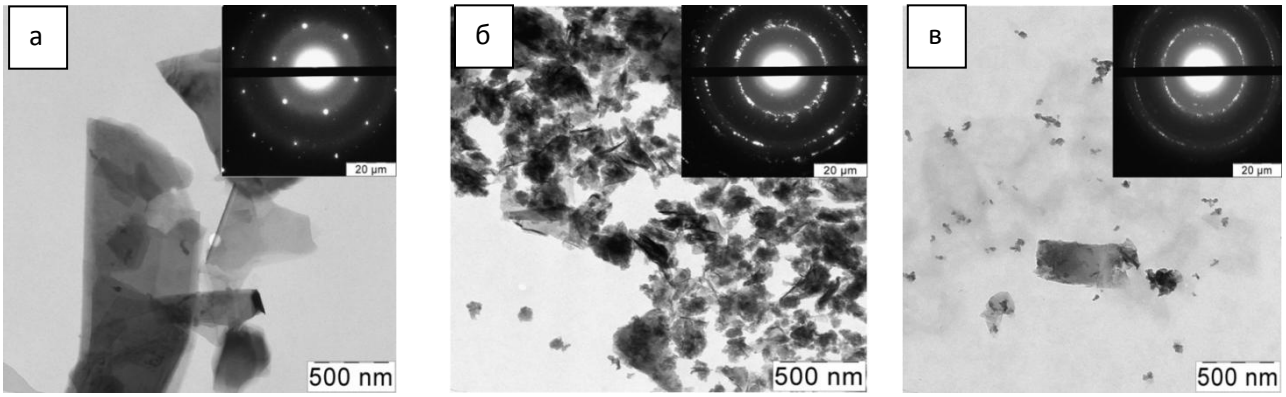
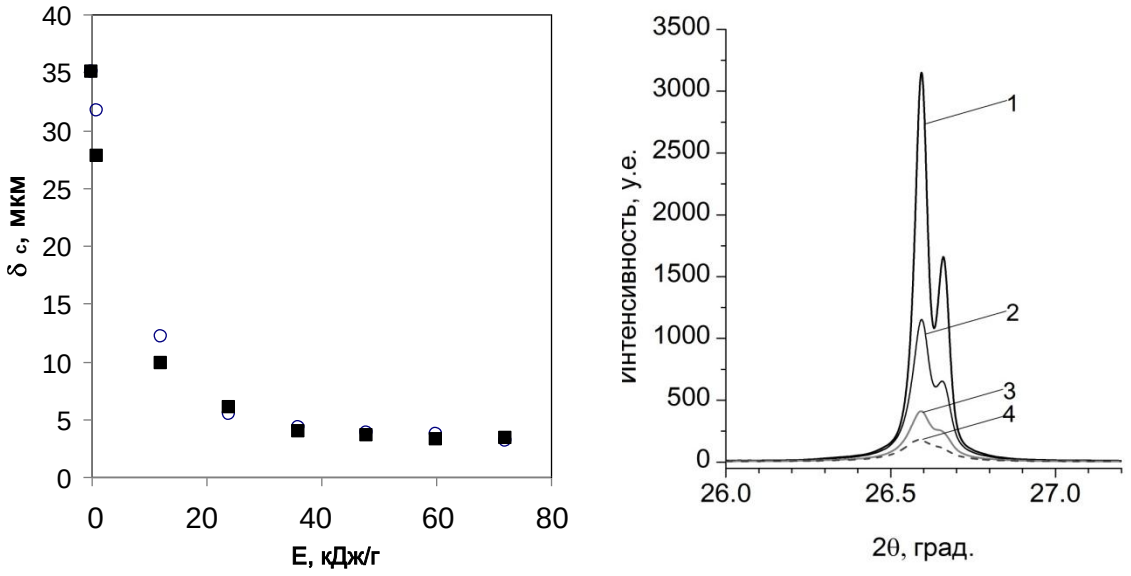


Рисунок 1 – Результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) суспензий графеновых частиц, полученных после ультразвуковой обработки: а – естественного графита, б – искусственного графита, в – высокоориентированного пироуглерода



а б

Рисунок 2 – Изменение среднего размера частиц графита: *а* – в процессе ультразвуковой обработки водной суспензии концентрации 6 мг/мл (○ – в отсутствие ПАВ, ■ – в присутствие фторсодержащего ПАВ); б – изменение интенсивности линии (002) в процессе ультразвуковой обработки: 1 – 2 кДж/г, 2 – 24 кДж/г, 3 – 48 кДж/г, 4 – 72 кДж/г.

Дополнительная информация об изменении размеров частиц и эксфолиации исходного графита в процессе ультразвуковой обработки была получена с использованием метода ПЭМ. На рис. 3 *а-в* приведены микрофотографии, полученные методом ПЭМ, на образцах высушенных суспензий, полученных в процессе ультразвуковой обработки при различных удельных энергозатратах (2 кДж/г, 48 кДж/г и 72 кДж/г).

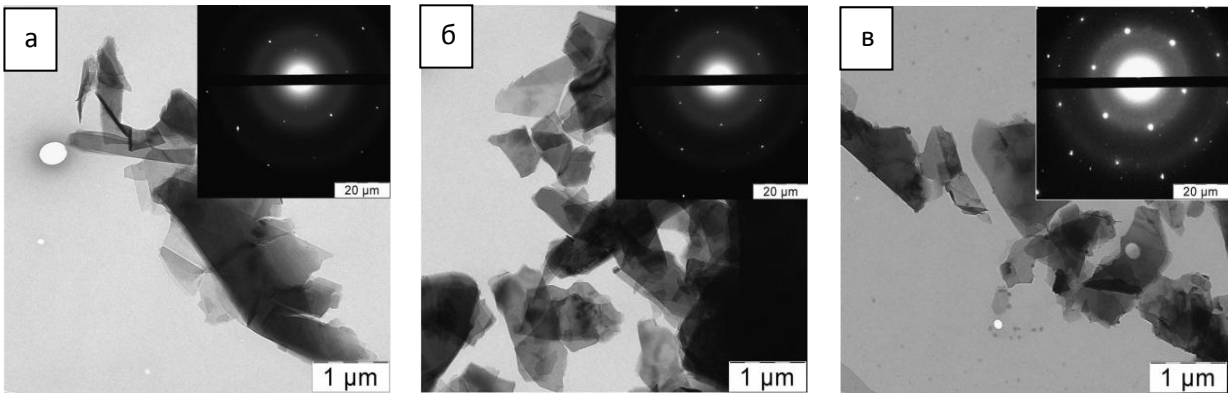


Рисунок 3 – Результаты исследования методом ПЭМ графеновых частиц, полученных ультразвуковой обработкой водных суспензий графита .Удельные энергозатраты: а –2 кДж/г, б – 48 кДж/г, в – 72 кДж/г (Электронные дифрактограммы соответствующих представительных участков приведены по врезках)

Полученные водные суспензии графеновых частиц были применены для улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных смол и для получения проводящей керамики (линейных резисторов) и перспективных катодных материалов в источниках тока.

АНАЛИЗ ПАТЕНТНОЙ АКТИВНОСТИ В ОБЛАСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК

Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: tpasko@yandex.ru

THE ANALYSIS OF PATENT ACTIVITY IN THE FIELD OF THE METHODS OF OBTAINING GRAPHENE NANOPLATES

Tatiana V. Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: tpasko@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены темпы роста патентования в области графеновых нанопластинок. Исследована изобретательская активность путем проведения библиометрического анализа работ в данной области по датам выдачи патентов, распределению публикаций по методам получения графеновых нанопластинок.

ABSTRACT

The paper considered the growth rate of patenting in the field of graphene nanoplates. The author investigated the inventive activity through bibliometric analysis of works in this area sorted by date of the patents issuance, distribution of publications by methods for obtaining graphene nanoplates.

Ключевые слова: графеновые нанопластинки; изобретательская активность; патентование.

Keywords: graphene nanoplates; inventive activity; patents.

В современной экономике все более актуальной становится задача коммерциализации результатов интеллектуальной деятельности, в частности, путем получения охранного документа в виде патента на изобретение или полезную модель. В свою очередь, данные патентной статистики дают возможность судить о развитии любого сектора экономики в мире и в странах-лидерах.

Например, анализируя патентную ситуацию по распределению патентной документации по странам, можно сделать вывод, что рядом фирм и исследовательских организаций во многих странах (в особенности США, Южной Корее, России, Тайване, Китае) ведутся активные работы по получению графеновых нанопластинок различными методами (рис. 1).

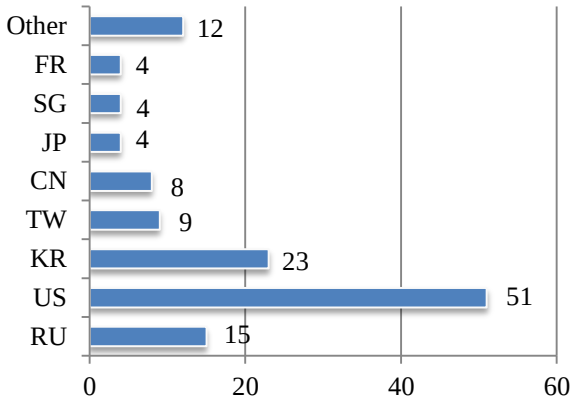


Рисунок 1 – Распределение патентной документации по странам

На рисунке 2 приведен график распределения патентной документации в области получения графеновых нанопластинок в России и других странах по годам публикации патентов. Неоспоримым лидером являются США (первые патенты на способы получения графена были выданы в 1993 г.), однако у большинства стран патентная активность наблюдается лишь с 2011 года.

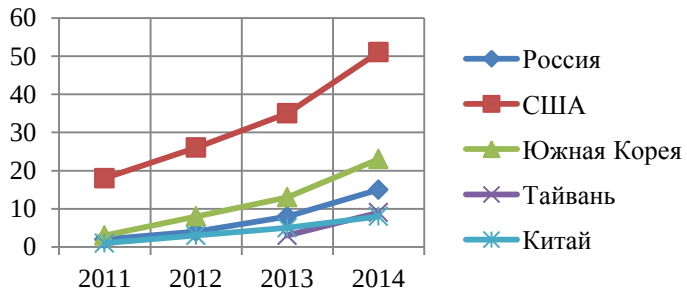


Рисунок 2 – Кривая динамики изобретательской активности

График динамики изобретательской активности представляет собой ломаную линию, которую сложно интерпретировать в плане выявления тенденций. В связи с этим на основе кумулятивного динамического ряда строится кривая динамики изобретательской активности.

Кумулятивный динамический ряд характеризует рост общего (суммарного) количества патентов во времени. Построенная таким образом кривая динамики изобретательской активности имеет сглаженный характер с возрастающей интенсивностью патентования.

На рисунке 3 приведена классификация патентной документации по методам получения графеновых нанопластинок. Представленная диаграмма показывает, что большинство изобретений в области методов получения графеновых нанопластинок посвящено методам эпитаксиального выращивания на металлических поверхностях и жидкофазного расслоения. Наименее популярным для патентования является метод получения графеновых нанопластинок в электрической дуге.

Рисунок 3 – Классификация патентной документации по объектам изобретений

Проведенное исследование, опирающееся на данные информационно-статистического мониторинга, позволило исследовать изобретательскую активность технологических решений в области получения графеновых нанопластинок в организационном разрезе.

В ходе данного исследования была выявлена в целом положительная динамика изобретательской активности.

УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ГРАФЕНА. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Галашев Александр Евгеньевич
д.ф.-м.н., главный научный сотрудник
Рахманова Оксана Рашитовна
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Россия, г. Екатеринбург
e-mail: galashev@ihte.uran.ru
rakhmanova@ihte.uran.ru

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM GRAPHENE. COMPUTER EXPERIMENT

Alexander Galashev
PhD in Phys&Math, Chief Researcher
Oksana Rakhmanov
PhD in Phys&Math, Researcher,
Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS,
Ekaterinburg, Russia
e-mail: galashev@ihte.uran.ru
rakhmanova@ihte.uran.ru

АННОТАЦИЯ

Выполнено компьютерное моделирование очистки графена от пленок тяжелых металлов (меди, свинца и ртути). Бомбардировка тонких металлических пленок на графене кластерами благородных газов моделировалась методом молекулярной динамики. Для каждого из металлов предпочтителен свой механизм отделения от графена. Как правило, наиболее эффективной оказывается бомбардировка при углах падения 45º – 60º.

ABSTRACT

Computer simulation of graphene films cleaning from heavy metals (copper, lead and mercury) has been performed. The bombardment of thin metal films on graphene with clusters of noble gases has been simulated by molecular dynamics. Definite mechanism for separation from graphene is preferred for each of metals. As a rule, the bombardment at incident angles of 45º – 60º is the most effective.

Ключевые слова: бомбардировка; графен; кластеры; медь; ртуть; свинец.
Keywords: bombardment; graphene; clusters; copper; mercury; lead.

Применение графена в качестве адсорбирующего материала фильтров эффективно только при его многократном использовании. В связи с этим возникает вопрос очистки графена от осажденных на него веществ. Бомбардировка кластерным пучком является одним из наиболее действенных методов очистки

графена. Для бомбардировки пленок Cu, Pb и Hg на графене нами использованы икосаэдрические кластеры Ar_{13} и Xe_{13}.

Наилучший эффект очистки графена от меди был достигнут при углах падения кластеров Ar_{13} 45° и 90° (на «бреющем полете», рис. 1) и энергиях пучка 20 и 30 эВ. Пучок малой энергии (5 эВ) вместо удаления производил уплотнение пленки Cu. В случае очистки графена от Pb эффективными оказались бомбардировки с углами падения θ = 0° и 60°, когда отделение пленки от графена происходило уже при энергии пучка 10 эВ. Не удалось очистить графен от атомов Pb при угле падения 90° даже с энергиями пучка 20 и 30 эВ. Анализ получаемых конфигураций однозначно указывает на преимущественно одноатомный характер выбивания атомов Cu и на присутствие «островкового» механизма отделения пленки Pb от графена.

Связь графена с атомами Pb более слабая, чем с атомами Cu. Под ударами кластеров «островок» пленки Pb постепенно отделяется от графена и принимает форму сферы. Вид распределений напряжений в графене указывает на отсутствие усиления напряженного состояния в ходе бомбардировки. Бомбардировка с углами падения кластеров менее 75º приводит к значительному увеличению шероховатости графена.

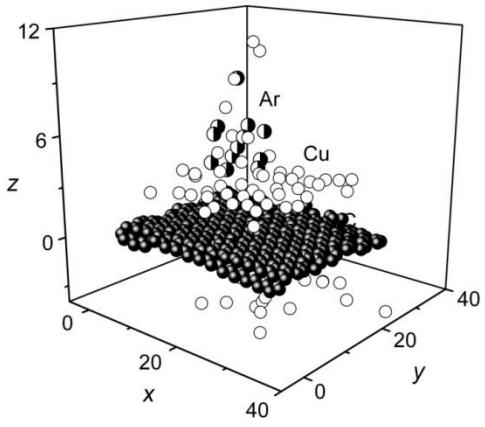


Рисунок 1 – Кластерная бомбардировка мишени на «бреющем полете». Координаты атомов представлены в ангстремах

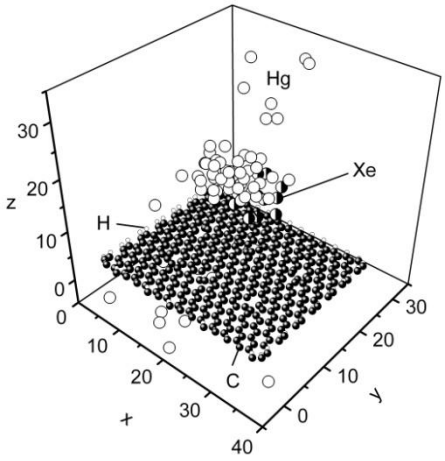


Рисунок 2 – Пленка ртути на частично гидрированном несовершенном графене после бомбардировки при угле падения 60° с энергией кластеров Xe_{13} 10 эВ

Графен полностью очищается от ртути при углах падения 45° и 60° с энергиями кластеров $E_{Xe} \geq 15$ эВ и 10 эВ соответственно (рис. 2). Установлена тенденция пленки ртути скатываться в каплю. Отделение ртути от графеновой пленки происходит в виде распыления одиночных атомов и отрыва капли. Энергия взаимодействия ртути с графеном мала и слабо зависит от энергии бомбардируемого пучка. Напряжения в графене, обусловленные силами, перпендикулярными плоскости листа, заметно превосходят напряжения от сил, действующих в его плоскости. Бомбардировка с углом падения 45° приводит к меньшей шероховатости графена, чем облучение кластерными пучками с углами падения 0° и 60°.

Гидрирование краев графенового листа позволяет снизить риск их повреждения при бомбардировке.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Хорьков Кирилл Сергеевич
e-mail: freeod@mail.ru
Абрамов Дмитрий Владимирович
к.ф.-м.н., доцент,
e-mail: awraam@mail.ru
Кочуев Дмитрий Андреевич
e-mail: _b_@mail.ru
Аракелян Сергей Мартиросович
д.ф.-м.н., профессор,
e-mail: arak@vlsu.ru
Прокошев Валерий Григорьевич
д.ф.-м.н., профессор,
e-mail: prokoshev_vg@vlsu.ru
Владимирский государственный университет,
Россия, г. Владимир

FORMATION OF GRAPHENE STRUCTURES UNDER FEMTOSECOND LASER RADIATION

Kirill Khorkov
Abramov Dmitry
PhD in Phys&Math, Associate Professor,
Kochuev Dmitry
Arakelyan Sergey
DScPhys&Math, Professor,
Prokoshev Valery
DScPhys&Math, Professor?
Vladimir State University,
Vladimir, Russia

АННОТАЦИЯ

В докладе представлены результаты получения графеновых структур методом лазерно-индуцированного расслоения графита в среде жидкого азота с использованием фемтосекундного лазерного излучения.

ABSTRACT

In the report results of formation graphene structures by laser-induced delamination of graphite in liquid nitrogen using femtosecond laser radiation are presented.

Ключевые слова: ультракороткие лазерные импульсы; графеновые структуры; скомканный графен; жидкий азот.

Keywords: ultrashort laser pulses; graphene structures; crumpled graphene; liquid nitrogen.

Благодаря своей электронной структуре и химическому строению графен является крайне привлекательным для новых наноматериалов и наноэлектронных устройств. Графен имеет целый ряд важных химических и физических характеристик, таких как сильная механическая прочность (1 ТПа), необычайно высокая электро- и теплопроводность, большая удельная поверхность (теоретически 2675 м2/г) и ёмкость 550 Ф/г [1]. Данные особенности делают графен чрезвычайно универсальным перспективным углеродным материалом для разнообразных практических применений, включая высокоэффективные нанокомпозиты, прозрачные проводящие пленки, датчики, устройства наноэлектроники, и в качестве перспективных электродных материалов для накопителей энергии – электрохимических конденсаторов, имеющих высокую удельную мощность, быстрый заряд–разряд и длинный цикл жизни. Поэтому реализация огромного потенциала прикладного использования графена возможна при условии разработки простых и недорогих методов получения этого функционального материала с заданными характеристиками и размерами [2-3].

Одним из методов получения графеновых структур является способ лазерно-индуцированного расслоения графита в среде жидкого азота с использованием фемтосекундного лазерного излучения. Используя данный метод, можно получить графен за времена на несколько порядков меньшие, в отличие от других лазерных экспериментов [4]. В качестве источника лазерного излучения использовались следующие лазерные системы: ТЕТА-10: λ = 1029 нм, τ = 300 фс, f = 10 кГц; TiF-100: λ = 800 нм, τ = 50 фс, f = 1 кГц; ООО «Авеста-Проект». Для крепления углеродного образца и последующего охлаждения был собран открытый криостат, позволяющий зафиксировать образец. После термостабилизации образца (охлаждения) производилась обработка лазерным излучением поверхности при варьируемой толщине слоя жидкого азота (рис. 1).

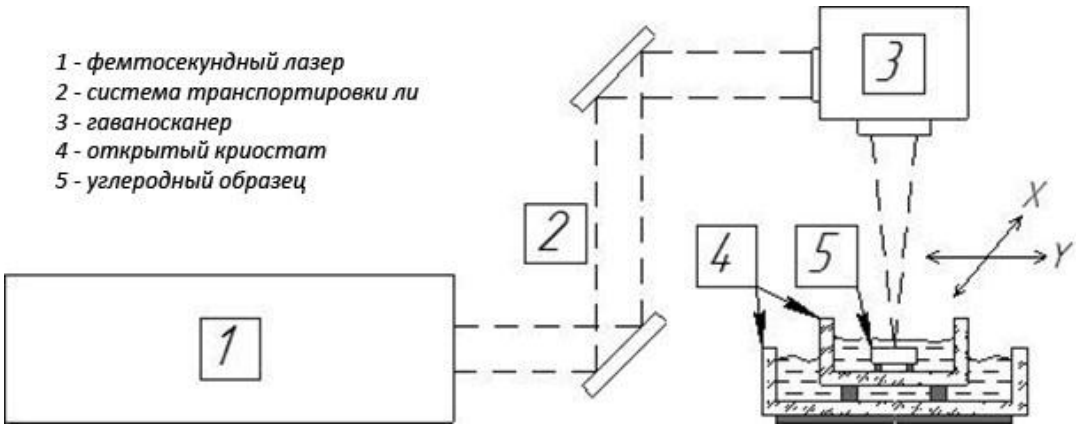


Рисунок 1 – Схема эксперимента по формированию графеновых структур

В качестве образцов использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и стеклоуглерод. В зависимости от типа углеродной основы и параметров эксперимента, происходит формирование многослойных и монослойных графеновых структур от «плоских» до «скомканных листов» (рис. 2).

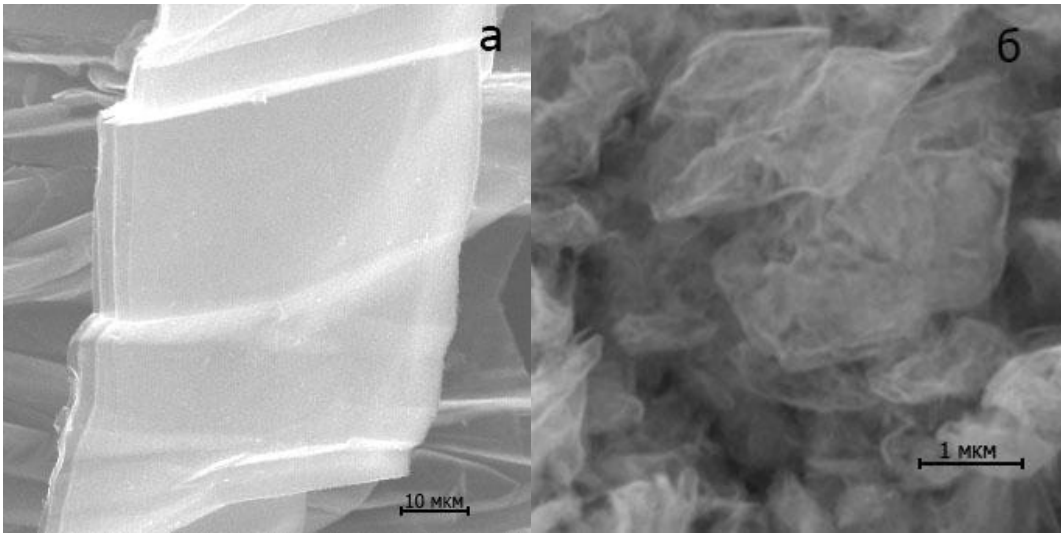


Рисунок 2 – РЭМ-изображения полученных графеновых структур:
а – графеновые ленты, б – скомканный графен

Как показывает практика, достичь теоретических значений удельной поверхности графена трудно. Повторная укладка и агломерацией графеновых листов приводит к сильному снижению доступной поверхности для накопления заряда и приводит к снижению гравиметрической ёмкости [5-7].

Использование же в качестве основы скомканного графена является актуальным для применения в схемах функциональных элементов, где необходима большая удельная площадь поверхности и долгосрочная стабильность. Устойчивый к агрегации и обладающий жесткой конструкцией, скомканный графен может поддерживать свою структуру после погружения в раствор электролита и является одним из наиболее перспективных материалов для создания суперконденсаторов с высокой ёмкостью.

Список литературы:

1. Ivanovskii, A.L. Graphene-based and graphene-like materials / A.L. Ivanovskii // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Т. 81. – №. 7. – С. 571.

2. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий [и др.] // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – №. 3. – С. 233-268.

3. Новоселов, К.С. Графен: материалы Флатландии / К.С. Новоселов // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – №. 12. – С. 1299-1311.

4. Mortazavi, S.Z. Fabrication of graphene based on Q-switched Nd: YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen / S.Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani // Laser Physics Letters. – 2012. – Т. 9. – №. 7. – С. 547.

5. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene / Zang J. et al. // Nature materials. – 2013. – Т. 12. – №. 4. – С. 321-325.

6. Cranford, S.W. Packing efficiency and accessible surface area of crumpled graphene / S.W. Cranford, M.J. Buehler // Physical Review B. – 2011. – Т. 84. – №. 20. – С. 205451.

7. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density / Liu C. et al. // Nano letters. – 2010. – Т. 10. – №. 12. – С. 4863-4868.

СЕКЦИЯ 2.
«УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА»

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Филиппов Александр Константинович
Общество с ограниченной ответственностью «ПЛАЗМАС»,
Россия, Санкт-Петербург
195427, ул. Академика Константинова, д.1
e-mail: plasmas@list.ru

PLASMA CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON NANOMATERIALS

Alexander Filippov
"PLASMAS" Ltd.
Saint-Petersburg, Russia
e-mail: plasmas@list.ru

АННОТАЦИЯ

Плазмохимическая модификация является хорошим инструментом для целенаправленной функционализации свойств органических и неорганических материалов, наноматериалов.

ABSTRACT

Plasma-chemical modification is a good tool for the targeted functionalization properties of organic and inorganic materials, nanomaterials.

Ключевые слова: плазма; плазмохимия; модификация; функционализация поверхности; наноматериалы; углеродные нанотрубки.

Keywords: plasma; plasma chemistry; modification; functionalization of surfaces; nanomaterials; carbon nanotubes.

Высокочастотный тлеющий плазменный разряд создается в технологической камере при пониженном давлении. Холодная плазма (среднемассовая газовая температура составляет 30°C - 50°C) характеризуется различными состояниями двух систем частиц – легких (электроны) и тяжелых (молекулы, атомы, ионы, возбужденные радикалы). Неравновесная неизотермическая холодная плазма предоставляет широкие возможности для разложения, превращения, «сшивки» органических, металлоорганических, химических соединений, растворов, газов на различные заряженные и нейтральные атомные и молекулярные фрагменты. Энергетический выход продуктов плазмохимического процесса зависит от характера коллективного взаимодействия электронов и тяжелых частиц, от распределения энергии разряда между различными типами упругих и неупругих взаимодействий [1].

Например, в окислительной активной (кислород – содержащей) среде в результате неупругих соударений электронов и молекул кислорода образуются электронно – возбужденные состояния кислорода, образуется атомарный кислород. Они характеризуются высокой химической активностью.

В плазменном разряде в среде органических газов, соединений, образуются активные радикалы, основные рекомбинационные процессы проходят на поверхности. В результате ионизационных, рекомбинационных и кинетических процессов на поверхности выделяется энергия, появляются центры роста на поверхности материала. Происходит формирование новых соединений, полимерных пленок из газовой фазы.

В результате активной целенаправленной, заранее заданной плазмохимической модификации в различной газовой среде изменяется структура поверхности, химические и функциональные свойства материалов. Органический, неорганический материал очищается от примесей. Происходит активация (или пассивация) материала (например – гидрофилизация, или – гидрофобизация). Изменяется площадь поверхности материала. Изменяется поверхностная и объемная пористость материала. Изменяются размеры пор. Изменяется соотношения в распределении пор по размерам – микро/мезо/нано пор [5]. На поверхности появляются молекулы и атомы с активными химическим группами. К материалу можно «пришивать» различные активные функциональные группы, которые содержат гидроксильные (OH^-), азот (N), амины (NH), фосфор (P), кремний (Si) , фтор (F), хлор (Cl), органические углеводородные (C_nH_m) [2] и другие функциональные группы [3, 4].

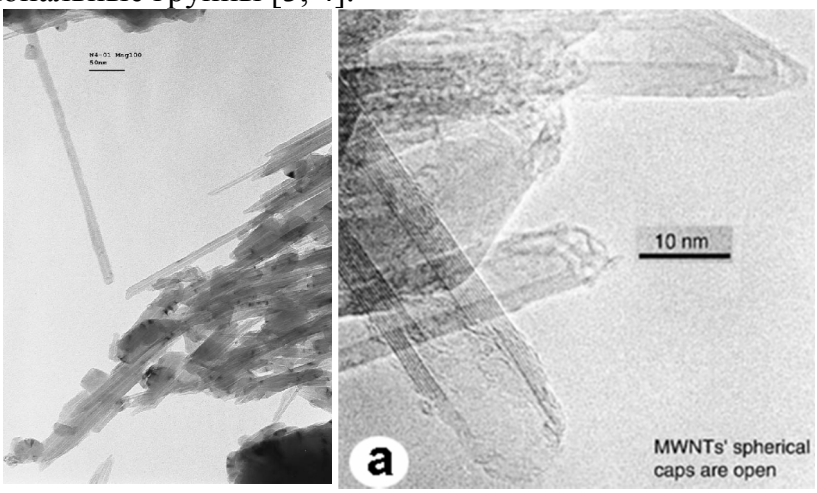


Рисунок 1 – Влияние плазмохимической модификации на структуру углеродных многостенных нанотрубок (TEM, HREM)
На левом фото – исходные УМСНТ фирмы «ПЛАЗМАС». Шкала 50 нм.
На фото справа – УМСНТ после обработки в плазменном разряде в смеси газов (воздух), частота 40 МГц, мощность 4 кВт. Шкала 10 нм. Открыты полусферические концы УМСНТ. Конусные концы закрыты.

Современная техника и технология плазмохимической модификации в неравновесной неизотермической холодной плазме используются для получения материалов с новыми свойствами и могут широко использоваться в массовом производстве новых конкурентоспособных изделий и товаров для различных практических применений – аккумуляторов и преобразователей электроэнергии, топливных элементов, конструкционных материалов, лазерных оптических устройств, защитных, радиопоглощающих покрытий с высокими техническими параметрами, превосходящими технические свойства ведущих фирм [6-12].

Список литературы:

1. Filippov, A.K. Plasma treatment of heat-resisting materials, organic and inorganic materials and products / A.K. Filippov, M.A. Fedorov // 4-th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials. EPM 2003. – 2003. – Lyon, France.

2. Пат 5328576 США, МПК B29C 59/00, B29C 59/14, D21H 21/16, D21H 23/00, D06M 14/18, D06M 10/02, D06M 14/00, D06M 10/00, D21H 19/16, D21H 23/44, D21H 19/00, D21H 21/14, D06M 14/24, H05F 003/00. Gas plasma treatment for water and oil

proofing of fabrics and paper / G.Z. Paskalov, S.A. Krapivina, A.K. Filippov; Plasma Plus. – № 07/864,431; Заявлено 06.04.92; Опубл. 12.07.94.

3. Пат 5344462 США, МПК B29C 59/00, B29C 59/14, D21H 25/00, D21H 25/04, D06M 10/02, D06M 10/00, D06M 010/06, D06M 011/05, D06M 011/34. Gas plasma treatment for modification of surface wetting properties / G.Z. Paskalov, S.A. Krapivina, A.K. Filippov; Plasma Plus. – № 07/864,434; Заявлено 06.04.92; Опубл. 06.09.94.

4. Denes, F.S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science / F.S. Denes, M. Sorin // Progress in Polymer Science. – 2004. – Vol. 29, No. 8. – pp. 815-885.

5. Fillippov, A.K. Plasmas treatment as a tool of carbon nanotubes adsorption capacity increase / A.K. Fillippov, V.N. Pak // Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC2007. – 2007. – St. Petersburg, Russia.

6. Пат 5281315 США, МПК H05F 3/04, H05F 3/00, H05F 003/00. Gas plasma treatment of plant seeds / S.A. Krapivina, A.K. Filippov, T.N. Levitskay, A. Bakhvalov; Plasma Plus. – № 07/959,420; Заявлено 13.10.92; Опубл. 25.01.94.

7. Ryzhkov, V.A. Integration of naturally short Multi Wall Carbon Nanotubes into the anode materials of Li-ion-batteries / V.A. Ryzhkov, A.K. Filippov, M.A. Fedorov // Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes. – 2005. – Gothenburg, Sweden.

8. Пат. 2282919 Российская Федерация, МПК H01M10/40, H01M4/96. Углеродсодержащий материал для литий-ионного аккумулятора и литий-ионный аккумулятор / Филиппов А.К., Федоров М.А., Филиппов Р.А.; заявитель и патентообладатель Филиппов А.К., Федоров М.А., Филиппов Р.А. – № 2005131105/09; заявл. 30.09.05; опубл. 27.08.06, Бюл. № 24. – 10 с.: ил.

9. Application nanomaterials and nanotechnology plasmas for Lithium-Ionic Batteries with improved performance / Filippov A.K. et al. // Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAC2007. – 2007 – St .Petersburg, Russia.

10. Пат. 2306586 Российская Федерация, МПК G02F 1/00. Способ изготовления нелинейного ограничителя лазерного излучения и нелинейный ограничитель лазерного излучения / Филиппов А.К., Каманина Н.В., Федоров М.А., Филиппов Р.А., Каманин А.А.; заявитель и патентообладатель Филиппов А.К., Каманина Н.В., Федоров М.А. – № 2006114138/28; заявл. 27.04.06; опубл. 20.09.07, Бюл. № 26. – 21 с.: ил.

11. Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок / Забродский А.Г. [и др.] // ПЖТФ. – 2010. – Т. 36, Вып. 23. – С. 98-105.

12. Использование углеродных нанотрубок в активных слоях электрохимических установок / Глебова Н.В. [и др.] // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Труды VII-ой Международной конференции. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 393-394.

РЕАКТОР СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПАКТИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Баранов Андрей Алексеевич
к.т.н., доцент,
e-mail: barr2@yandex.ru
Пасько Александр Анатольевич
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: ttpm2005@yandex.ru

THE REACTOR FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING COMPACTED CATALYST

Andrey A. Baranov
PhD in Engineering, Associate Professor,
e-mail: barr2@yandex.ru
Alexandr A. Pasko
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: ttpm2005@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены конструктивные особенности и преимущества реактора синтеза углеродных нанотрубок, в котором используется компактированный катализатор.

ABSTRACT

Presents design features and advantages of the reactor for the synthesis of carbon nanotubes, which uses compacted catalyst.

Ключевые слова: реактор; углеродные нанотрубки; компактированный катализатор.
Keywords: reactor; carbon nanotubes; compacted catalyst.

Исходными предпосылками для разработки реакторов с компактированным (прессованным) катализатором является факт удачного использования для синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения емкостных реакторов с тонким слоем мелкодисперсного катализатора, нанесенного на диск-подложку. Предлагается использовать этот положительный опыт в предположении, что верхний слой компактированного катализатора, помещенного в емкостной реактор, обеспечивает синтез нанотрубок также как и тонкий слой напыленного катализатора. Тем более, это подтверждается серией экспериментов.

Отличительной особенностью предлагаемых реакторов является установка ножа-скребка, имеющего возможность перемещаться вертикально под действием силы тяжести, поверх укладки из компактированного катализатора. После истечения времени единичного цикла синтеза автоматически включается привод диска, на который помещен компактированный катализатор, и синтезированный материал с помощью ножа-скребка удаляется с катализатора в бункер-накопитель. При этом скребковые элементы обеспечивают обновление поверхности компактированного катализатора. Единичные циклы синтеза повторяются до

полной выработки высоты компактированного катализатора без разгерметизации реактора.

Такая модернизация базовой конструкции позволяет отказаться от решения проблемы с нуля и имеет следующие преимущества:

- фактически, все закономерности синтеза в тонком слое мелкодисперсного катализатора можно распространить на работу реактора с компактированным периодически обновляемым слоем;
- все методы регулирования и контроля параметров проведения процесса можно применить и для реактора с компактированным катализатором;
- отработанный химический состав катализаторной системы позволяет синтезировать продукт с гарантированной структурой и характеристиками;
- многократно отработанные условия синтеза легко реализовать в новой конструкции реактора;
- возможность выхода на промышленные объемы производства, превышающие мировой уровень;
- можно ожидать дополнительный эффект термокаталитического разложения углеродсодержащего газа за счет избытка катализаторной массы.

Кроме этого, можно ожидать снижение антропогенного воздействия при эксплуатации реактора с компактированным катализатором. На стадии загрузки катализатора отсутствуют выделения пылеобразных аэрозолей, т.к. в предлагаемом реакторе элементы из однотипных прессованных плиток просто укладываются на диск-подложку. В процессе загрузки не возникает отложений катализаторного аэрозоля на внутренних элементах реакционного пространства, таким образом, целевые процессы происходят только в заданной зоне, без побочных реакций. В результате эксплуатации реактора с компактированным катализатором снижается количества циклов нагрева-охлаждения, и, как следствие, уменьшается количество потребляемой энергии, а также физическое воздействие на воздух производственного помещения и атмосферу.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК*

Борунова Анна Борисовна
Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва
e-mail: aborunova@mail.ru
Перменов Денис Георгиевич
к.х.н., зав. лабораторией,
ЦНИИ химии и механики,
Россия, г. Москва

STUDY OF THE THERMOSTABLE MULTIWALL NANOTUBES

Anna B. Borunova
Semenov Institute of Chemical Physics,
Moscow, Russia
e-mail: aborunova@mail.ru
Denis Permenov
PhD in Chemistry, Head of Laboratory,
Central Research Institute of Chemistry and Mechanics,
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Структура двух видов многостенных углеродных нанотрубок «Таунит» и китайских УНТ изучалась методами РД, РЭМ и БЭТ. Методом СТА сопоставлена термостабильность нанотрубок в реакции окисления: более тонкие трубки («Таунит») окисляются при более низких температурах. Формально-кинетический анализ термогравитационных кривых позволил предположить общность механизма окисления двух видов нанотрубок в кинетическом режиме с энергией активации 178 кДж/моль.

ABSTRACT

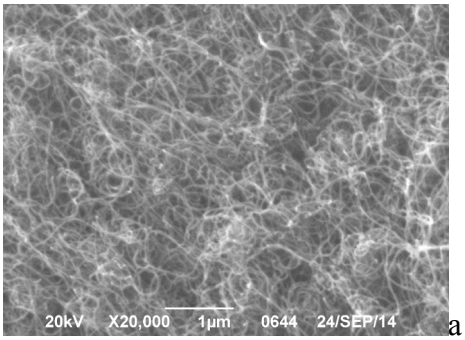
The structure of the two types of carbon MWNT: Taunit and Chiness CNT was studied by RD, SEM and BET methods. Its thermostability in oxidation was compared by STA method: a thin tubes (Taunit) are oxidized at lower temperatures. Formal kinetic analysis of thermogravitational curves allowed to assume a common mechanism of oxidation of two types of CNT in kinetic mode with an activation energy E =178 kJ / mol.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; окисление.
Keywords: carbon nanotubes; oxidation.

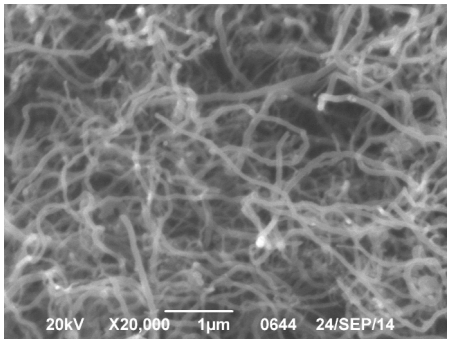
Геометрические характеристики двух типов использованных нанотрубок определили, используя методы РЭМ, БЭТ и РД. На рис. 1 приведены РЭМ микрофотографии нанотрубок типа «Таунит» и китайские. Средний диаметр, рассчитанный по программе MICRAN INEP-2, для трубок «Таунит» оказался равным 30 нм, а для китайских УНТ – 70 нм. Величина удельной поверхности для УНТ «Таунит» $S = 90$ м^2/г, для китайских УНТ $S = 40$ м^2/г.

Спектры рентгеновской дифракции (рис. 2 и табл. 1) для исследованных УНТ различаются. У китайских нанотрубок наблюдается довольно интенсивный пик 002, характерный для упорядоченных слоев углеродных шестигранников. Межслоевое расстояние получается 3,4277 Å. Величина L(ОКР) в направлении *c,* рассчитанная по формуле Шеррера, оказалась равной 6 нм. В предположении, что L(ОКР) определяется толщиной трубки, получаем, что толщина китайских трубок примерно равна 17 углеродным слоям.

У трубок «Таунит» пик 002 довольно размытый и слабо интенсивный. Аналогичная оценка привела к L(ОКР) = 1,5 нм, что соответствует, примерно, 4 графеновым слоям.



а



б

Рисунок 1 – Микрофотографии РЭМ: «Таунит» (а), китайские УНТ (б) .

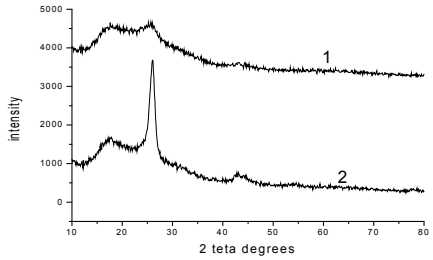


Таблица 1.

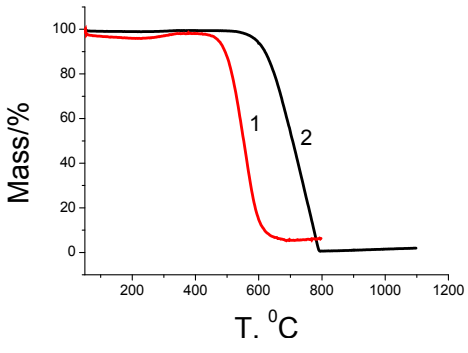
УНТ	d_{002}		
	$2\Theta,^0$	d/n, Å	$L_{окр}$, Å
китайские	25,994	3,4277	60
«Таунит»	25.775	3,4564	~15

Рисунок 2 – Спектры РД : Таунит-1, китайские УНТ -2

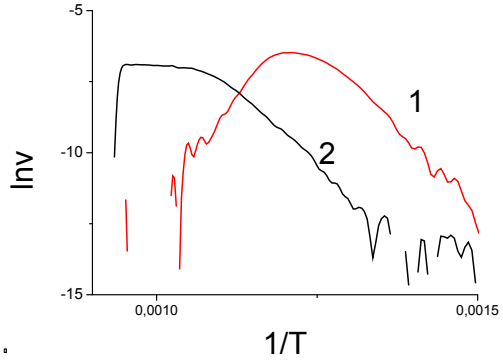
Оценка величины удельной поверхности, с учетом наружной и внутренней поверхностям углеродных трубок с использованием приведенных выше диаметров и толщин трубок, привела к значениям, близким к эксперименту.

На рис. 3(а) приведены ТГ окисления УНТ и на рис. 3(б) кинетические кривые окисления в координатах ln(v) от 1/T, где $v = dm/dt$. Видно, что на начальном этапе окисления существуют почти прямолинейные участки. Для китайских нанотрубок и УНТ «Таунит» они параллельны. Рассчитанная из этих участков энергия активации оказалась равной 178 кДж/моль. В работе [1] при окислении нанотрубок приводится близкое значение энергии активации.

Итак, энергия активации начальной стадии окисления не зависит от геометрических параметров нанотрубок. В тоже время, более тонкие нанотрубки начинают окисляться при более низких температурах. Высказано предположение, что окисление нанотрубок происходит не с торцов, а с их боковой поверхности.



а



б

Рисунок 3 – (а) ТГ кривые для «Таунит» (1) и китайских УНТ (2);
(б) Кинетические кривые окисления «Таунит» (1) и китайских УНТ (2)

Список литературы:

1. Illekova, E. Kinetics of oxidation in various forms of carbon / E. Illekova, K. Csomorova // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2005. – V. 80. – pp. 103-108.

**Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-01124а).*

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Буракова Елена Анатольевна
к.т.н.,
e-mail: elenburakova@yandex.ru
Бесперстова Галина Сергеевна
магистрант,
e-mail: bes.galina@mail.ru
Углова Елена Сергеевна
магистрант,
e-mail: anna-uglova@yandex.ru
Галунин Евгений Валерьевич
к.х.н., с.н.с.,
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Рухов Артем Викторович
д.т.н., доцент,
e-mail: artem1@inbox.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

THE PROMOTER EFFECT ON CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

Elena Burakova
PhD in Engineering,
e-mail: elenburakova@yandex.ru
Galina Besperstova
Undergraduate Student
e-mail: bes.galina@mail.ru
Elena Uglova
Undergraduate Student
e-mail: anna-uglova@yandex.ru
Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate,
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com
Artem Rukhov
DScTech, Associate Professor,
e-mail: artem1@inbox.ru
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Экспериментально исследовано влияние молибдена как промотора на эффективность Fe-Co/Al_2O_3 катализатора синтеза углеродных нанотрубок (УНТ). Доказано, что незначительное присутствие данного металла в катализаторе позволяет увеличить количество синтезируемого нанопродукта на 40 %.

ABSTRACT

The effect of molybdenum as promoter on the effectiveness of a Fe-Co/Al_2O_3 catalyst used in the synthesis of carbon nanotubes (CNT) was studied. It was found that a

slight presence of the metal in the catalyst increases the amount of the synthesized nanoproduct by 40%.

Ключевые слова: катализатор; промотор; каталитическая активность; углеродные нанотрубки.

Keywords: catalyst; promoter; catalytic activity; carbon nanotubes.

В процессе синтеза углеродных наноматериалов важную роль играет катализатор, так как морфология полученного нанопродукта и его выход зависит от характеристик каталитической системы. Обычно катализатор синтеза УНТ представляет собой бинарную или тройную смесь из 3*d* – металлов с присутствием носителя. Каталитическая активность таких систем больше, чем у систем, содержащих один металл группы железа, но не всегда этого достаточно, и тогда прибегают к различным способам повышения активности (эффективности) катализаторов. Одним из способов повышения активности катализатора является промотирование – процесс введения в каталитическую систему различных элементов (промоторов), позволяющих значительно увеличить ее эффективность. Эффективность каталитических систем оценивали по удельному выходу нанопродукта.

Исследование влияния Mo как промотора на активность катализатора синтеза УНТ проводили на Fe-Co/Al_2O_3 системе, полученной методом термического разложения. При применении Fe-Co/Al_2O_3 в процессе синтеза получали нанотрубки диаметром 10 – 70 нм и длиной более 2 мкм. Присутствие молибдена в Fe-Co/Al_2O_3 каталитической системе (10 %) способствует формированию более эффективного Fe-Co-Mo/Al_2O_3 катализатора (табл. 1)

Таблица 1 – Характеристики катализаторов

№, n/n	Катализатор	Удельный выход УНТ, $г_c/г_{kat}$	Средний размер частиц катализатора, мкм	Удельная поверхность катализатора, $м^2/г$	Среднее значение удельного выхода УНТ, $г_c/г_{kat}$
1	Fe-Co/Al_2O_3	12,2	42	30,4	12
2		10,7			
3		11,7			
1	Fe-Co-Mo/Al_2O_3	14,3	26	41,1	17
2		15,5			
3		20,7			

Использование Fe-Co-Mo/Al_2O_3 катализатора в процессе синтеза УНТ позволяет получать нанотрубки диаметром 10-50 нм. Таким образом, промотирование исследуемой каталитической системы молибденом позволяет увеличить выход УНТ на 40 %.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МУНТ

Громов Сергей Владимирович
к.т.н., доцент,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Россия, г. Москва
e-mail:GROMOV@ASU.MISIS.RU

APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY FOR THE ASSESSMENT OF STRUCTURAL PROPERTIES OF MWCNT

Sergey Gromov
PhD in Engineering, Associate Professor,
National University of Science and Technology MISiS,
Moskow, Russia

АННОТАЦИЯ

В работе исследованы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) методами спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и низкотемпературной адсорбции азота. В работе показана возможность применения спектроскопии комбинационного рассеяния для сравнительной характеристики структурных и сорбционных свойств МУНТ. Этот метод позволяет определять не только относительную величину дефектности структуры, но и дает приближенные оценки таким параметрам, как диаметр УНТ и количество слоев.

ABSTRACT

This study investigates multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) using Raman spectroscopy, thermogravimetry, high-resolution transmission electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. A possibility to use Raman spectroscopy for the comparative analysis of MWCNT adsorption characteristics and structural properties is shown. This method helps to determine not only the relative magnitude of defects in the structure, but also provides the approximate estimation of such parameters as the CNT diameter and number of layers.

Ключевые слова: адсорбция; углеродные нанотрубки; спектроскопия комбинационного рассеяния; просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; системы хранения водорода.

Keywords: adsorption; carbon nanotubes; Raman spectroscopy; high-resolution transmission electron microscopy; hydrogen storage.

Получение спектров комбинационного рассеяния для последующего сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными выполнялось на дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния, совмещенном с оптическим микроскопом Thermo DXR. Спектры снимались с использованием возбуждающего лазера с длиной волны 780 нм. Спектральный диапазон составил 10 – 3250 $см^{-1}$. Образцы производства Nanocyl (NC7000), МИСиС и ТГТУ исследовались с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота с дальнейшим расчетом величины удельной поверхности по методу БЭТ. Измерения проводились с использованием установки Quantachrome Nova 1200e. В качестве газа-адсорбата использовался чистый азот. Перед измерением поверхность

образцов очищалась в азотной кислоте в течение 3 часов при температуре 110°C, после чего проводился отжиг для десорбции возможных загрязнений при 500°C в течение дополнительных 3 часов. Для вычисления величины удельной поверхности измерялось по 6 точек при различных давлениях. Измерения проводились при температуре 77 К, а время выдержки выбиралось по оптимальному соотношению сигнал-шум в автоматическом режиме с использованием возможностей программного обеспечения OMNIC 9.

По соотношению интенсивностей линий ID/IG на спектрах можно судить о дефектности структуры УНТ [1]. На спектре образца 1 интенсивность линий, связанных с пульсационными колебаниями структуры (RBM) [2], мала и наблюдается значительное количество максимумов и области 150 – 100 $см^{-1}$, что объясняется большим количеством слоев УНТ в образце, а максимум с наименьшей частотой характеризуется волновым числом 62 $см^{-1}$, что указывает на то, что диаметр УНТ в данном материале превышает 4 нм. На спектре другого образца соотношение ID/IG = 68,75/40,94 = 1,68 указывает на большую дефектность структуры. В области пульсационных колебаний характеристические линии имеют повышенную относительную интенсивность, и наибольший максимум наблюдается при 186 $см^{-1}$, что при расчете по выражению для среднего диаметра нанотрубки дает значение порядка 1 – 2 нм, что указывает на присутствие в структуре незначительного количества тонких нанотрубок с малым количеством слоев. В области низких частот имеются дополнительные максимумы, которые характерны для многослойных структур (10 – 15 слоев). На спектре третьего образца соотношение ID/IG = 17,78/8,03 = 2,21 указывает на значительную степень дефектности структуры, а выраженные максимумы в области пульсационных колебаний практически отсутствуют. Можно утверждать, что структура данного образца характеризуется большим количеством слоев и большим диаметром самих УНТ. Спектр образца 4 имеет заметные отличия по сравнению с образцами 1, 2 и 3. Соотношение ID/IG = 26,39/18,05 = 1,46 соответствует наименее дефектной структуре из всех проанализированных образцов. На данном спектре наиболее явно выражены линии пульсационных колебаний, а наиболее высокочастотная линия в этой области указывает на присутствие заметного количества УНТ с диаметром менее 2 нм. Количество слоев для данного образца не превышает 5 – 8. Информация о структуре образцов полностью подтверждаются результатами проведенной спектроскопии комбинационного рассеяния.

Список литературы:

1. Vibrational Frequencies and Raman Radial Breathing Modes of Multi-Walled Carbon Nanotubes Based on Continuum Mechanics / Natsuki T. et al. – 2013.

2. Thomsen, C. Raman Scattering in Carbon Nanotubes / C. Thomsen, S. Reich // Appl. Physics. – 2007. – Vol. 108. – pp. 115-232.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНАЛИТОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ (УНТ) МАРКИ «ТАУНИТ». БОР И РОДИЙ

Казакова Татьяна Алексеевна
к.х.н.,
ООО «Ферон»,
Россия, г. Москва
e-mail: tanyakasakova@mail.ru
Арабова Зарема Михайловна
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, г. Москва
e-mail:zarema21g67k@mail.ru
Корсакова Надежда Валентиновна
к.х.н.,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, г. Москва
Дедков Юрий Маркович
д.х.н., профессор,
Московский государственный областной университет,
Россия, г. Москва
e-mail: j13021936@gmail.com

SORPTION CONCENTRATION OF ANALYTES ON CARBON NANOTUBES (CNTs) "TAUNIT". BORON AND RHODIUM

Tatiana Kazakova
PhD in Chemistry,
LLC “Feron”,
Moscow, Russia
e-mail: tanyakasakova@mail.ru
Zarema Arabova
Institute of geochemistry and analytical chemistry V.I. Vernadsky, RAS
Moscow, Russia
e-mail: zarema21g67k@mail.ru
Nadegda Korsakova
PhD in Chemistry,
Institute of geochemistry and analytical chemistry V.I. Vernadsky, RAS
Moscow, Russia
Yury Dedkov
DScChem, Professor,
Moscow state regional university,
Moscow, Russia
e-mail: j13021936@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Описаны способы очистки от металлов и окислительная модификация УНМ «Таунит». Методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) исследовано их строение. Изучены сорбционные свойства и возможности использования в качестве сорбентов микроколичеств аналитов на примере бора и родия (эти элементы вследствие существенного различия их свойств выбраны с целью оценки

граничных возможностей сорбента). Проведено аналогичное исследование активированного угля «Карболен» (в том числе для оценки размерного эффекта). Сделан вывод о перспективности применения УНТ после их модификации для этих целей.

ABSTRACT

In the report the CNT sorption properties and possibility of their use as sorbents on boron and rhodium are considered. Comparison of these materials with abcorbent coal «Karbolen». The conclusion is demonstrated on prospects of CNT, especially after their modification by hydroxycompounds (for boron) and transition of rhodium into carbonylhalogenides.

Ключевые слова: сорбция; бор; родий; углеродные нанотрубки; гидрокси-соединения.

Keywords: sorption; boron; carbon nanotubes; rhodium; hydroxycompounds.

Работу вели на УНМ «Таунит». На первом этапе очищали УНМ «Таунит» от металлов, входящих в состав катализатора (Ni, Mg) и продуктов возможной коррозии оборудования (Fe, Cu, Cr). Для этого оказалось достаточно кипячения УНМ «Таунит» в 6 М азотной кислоте в течение 20 мин.

При кислотной обработке, видимо, вследствие раскрытия фуллереновых «шапочек» и других аналогичных превращений наблюдается модификация УНМ «Таунит» – образование кислородсодержащих групп, в том числе карбоксильных. Присутствие функциональных групп на поверхности УНМ «Таунит» исследовали методом ФЭС с привлечением результатов оже- спектроскопии. Был также изучен УНМ «Таунит», импрегнированный сорбитом.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика поверхностного слоя образцов УНМ «Таунит»

Образец	C 1s	O 1s	N 1s
Исходный УНМ «Таунит»	96,22	3,78	-
УНМ «Таунит», очищенный с помощью HNO_3	94,63	5,06	0.31
УНМ «Таунит», очищенный и модифицированный сорбитом.	96,97	3,03	-

Воздействие HNO_3 на УНМ «Таунит» приводит к повышению содержания на его поверхности атомов O и N, после импрегнирования сорбитом атомы отсутствуют.

Разложение суммарных спектров атома кислорода в образце, обработанном азотной кислотой, на индивидуальные показало наличие двух примерно одинаковых по площади сигналов в области 533 и 531 эВ – (отнесены к эпокси- и ароматическим группам), и в области 535,8 и 535,0 эВ (сигналы атомов кислорода, возможно связанных с группой NO_2).

Затем исследовали сорбционные характеристики УНМ «Таунит», прежде всего поведение в случае органических соединений с молекулами различной крупности. Полученные результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики сорбции органических молекул на УНМ «Таунит» и АУ «Карболен».

Сорбат / Сорбент	Миндальная кислота, Γ_∞, мг/г		2-Нитрозо-1-нафтол, Γ_∞, мг/г		Метиленовый голубой, Γ_∞, мг/г	
	298 К	323 К	298 К	323 К	298 К	323 К
УНМ «Таунит»	20	10	200	198	500	498
АУ «Карболен»	25	15	1000	960	440	445

Удельная поверхность УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» по метиленовому голубому независимо от температуры равна 1129 и 1000 $м^2/г$ соответственно.

Полученные значения сорбционной емкости для УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» сопоставимы.

Полученные основные характеристики сорбции бора и карбонила родия(I,II) из водных растворов на УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» позволяют говорить о преобладании физической сорбции в случае бора и химической в случае родия. Для повышения сорбционной емкости УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» по отношению к бору, их модифицировали сорбитом, глицерином или миндальной кислотой. Сорбция B(III) на модифицированных УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» увеличилась в два раза, что говорит о перспективности такого подхода.

Для концентрирования переходных металлов успешно используют УНМ «Таунит», но в случае Rh известно очень мало таких работ. Мы сравнивали перспективы предварительного концентрирования Rh с помощью УНМ «Таунит» в виде Rh(III) и его восстановленных форм.

Изучение кинетики сорбции Rh(III) и Rh(I,II) на УНМ «Таунит» и АУ «Карболен» показало, что степень извлечения Rh(I,II) на УНМ «Таунит» составляет 92%, тогда как сорбция Rh(III) идет не более чем на 30%. Десорбция Rh(I,II) с УНМ «Таунит» протекает с достаточной полнотой, в то время как в случае АУ «Карболен» она составила ≤ 30 %. Методику сорбционного выделения родия мы применили для разработки сорбционно-фотометрической методики определения родия в сложных объектах.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Дьячкова Татьяна Петровна
к.х.н., доцент,
e-mail: dyachkova_tp@mail.ru
Галунин Евгений Валерьевич
к.х.н., с.н.с.,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com

ADVANCED METHODS OF FUNCTIONALIZATION AND MODIFICATION OF CARBON NANOMATERIALS

Tatyana Dyachkova
PhD in Chemistry, Associate Professor,
e-mail: dyachkova_tp@mail.ru
Evgeny Galunin
PhD in Chemistry, Senior Research Associate,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov
e-mail: evgeny.galunin@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В сообщении представлены результаты исследования основных кинетических закономерностей жидкофазного и газофазного окисления углеродных нанотрубок и вторичных превращений углеродных наноматериалов (УНМ) с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности. Показаны преимущества функционализированных различными способами УНМ и перспективные области их применения. Полученные результаты будут использованы при организации опытно-промышленного производства функционализированных и модифицированных форм УНМ.

ABSTRACT

The report presents the results of a kinetic study on liquid- and gas-phase oxidation of carbon nanotubes and secondary transformations of carbon nanomaterials (CNMs) with oxygen-containing functional groups on the surface. The advantages of functionalizing the CNMs and promising fields of their application are demonstrated. The results obtained will be used to organize the pilot production of functionalized and modified forms of the CNMs.

Ключевые слова: окислительная функционализация; вторичные превращения; модифицирование; углеродные наноматериалы.

Keywords: oxidative functionalization; secondary transformation; modification; carbon nanomaterials.

Функционализированные и модифицированные формы углеродных наноматериалов (УНМ) получают соответственно посредством ковалентного и нековалентного связывания с различными химическими реагентами. Обе группы УНМ находят широкое применение как в составе различных композитов, так и в качестве самостоятельных продуктов, например, электродных материалов электрохимических источников тока, фоточувствительных элементов, суперконденсаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных частиц и т.д.

Наличие поверхностных функциональных групп обеспечивает наилучшую совместимость УНМ с различными матрицами, что способствует усилению полезных эффектов, а также позволяет заметно снизить расходные нормы наномодификатора. Зачастую исходные УНМ из-за явлений агломерации вообще нецелесообразно применять в составе композитов, но после функционализации они становятся востребованы. Однако, если исходные УНМ, такие как, например, многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) и графеновые нанопластинки (ГНП), в настоящее время получают уже в достаточно больших количествах, то их функционализированные и модифицированные формы чаще всего реализуют в виде опытных или лабораторных образцов. Актуальной задачей является разработка способов химической обработки УНМ, допускающих масштабирование, а также технологических схем их реализации на производстве.

В качестве таких методов в настоящей работе предлагаются разнообразные варианты жидкофазной и газофазной окислительной обработки, вторичных превращений окисленных УНМ, а также их модифицирование полианилином.

Исследованы основные кинетические закономерности окисления УНТ концентрированной азотной кислотой. Изучено влияние продолжительности процесса, концентрации HNO_3, температурных условий на значение степени функционализации УНТ различных морфологических типов различными кислородсодержащими группами (карбоксильными, фенольными, лактонными). Исследовано влияние данных факторов на структурную целостность графеновых слоев и величину удельной поверхности УНТ. Изучено изменение состава реакционной массы и газообразных продуктов реакции в ходе окисления. На основе полученных результатов предложена совокупность наиболее вероятных химических реакций, протекающих в данной системе, произведена оценка их скоростей и суммарного теплового эффекта процесса. Эти данные позволили реализовать методику теплового расчета аппарата жидкофазной функционализации УНТ и разработать математическую модель температурного поля реакционной области аппарата. На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения окисленных УНТ, которая в ближайшее время будет апробирована в опытном производстве карбоксилированных УНТ в качестве товарного продукта.

Показана целесообразность использования газофазного окисления УНТ в случае, когда необходимо сохранение объемной морфологии исходного материала. Исследованы кинетические закономерности окисления УНТ различных типов активированной озоново-воздушной смесью, парами азотной кислоты и перекиси водорода. Способы окислительной обработки должны

выбираться в зависимости от типа УНТ и областей дальнейшего применения их функционализированных форм.

Газофазный способ проведения процесса предложен и для получения амидированных УНТ. Проведенные исследования позволили выявить условия, при которых происходит наиболее полное превращение карбоксилированных групп в амидные. Разработаны рекомендации для реализации процесса в опытно-промышленном производстве.

Модифицирование УНМ (УНТ и ГНП) полианилином (ПАНИ) предлагается осуществлять посредством окислительной полимеризации анилина. В зависимости от условий процесса возможно получение композитов ПАНИ/УНМ с контролируемым содержанием углеродного компонента, характеризующиеся разнообразием электрофизических и адсорбционных показателей. Выявлены оптимальные варианты предварительной подготовки УНМ к модифицированию, позволяющие получить материалы с наиболее высокими значениями электропроводности и электроемкости. Для теоретического обоснования полученных результатов методами молекулярной динамики показано влияние кислородсодержащих функциональных групп и поверхностно-активных веществ на скорость и характер взаимодействия УНМ с макромолекулами ПАНИ. На основании температурных профилей окислительной полимеризации анилина в присутствии УНМ определены рациональные режимные параметры процесса. Проведенные исследования, а также материальный расчет на их основе позволили разработать эскизный проект опытной технологической линии получения композитов ПАНИ/УНМ производительностью 10 кг в смену.

Таким образом, представленные в данном сообщении результаты будут использованы при создании многоассортиментного производства материалов, концентратов и модификаторов на основе УНТ и ГНП.

ПОКРЫТИЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Жукова Екатерина Александровна
м.н.с.,
e-mail: katyazhu@tisnum.ru
Урванов Сергей Алексеевич,
м.н.с.,
e-mail: urvanov@tisnum.ru
Казеннов Никита Владимирович
к.х.н., научный сотрудник,
e-mail: kazennov@tisnum.ru
Караева Аида Разимовна
к.т.н., с.н.с.,
e-mail: karaevaar@tisnum.ru
Мордкович Владимир Зальманович
д.х.н., заведующий отделом
e-mail: mordkovich@tisnum.ru
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Россия, Троицк, Москва

FULLERENE COVERING OF CARBON NANOTUBES

Ekaterina Zhukova
Junior research scientist,
e-mail: katyazhu@tisnum.ru
Sergey Urvanov,
Junior research scientist,
e-mail: urvanov@tisnum.ru
Nikita Kazennov
PhD in Chemistry, Research Scientist,
e-mail: kazennov@tisnum.ru
Aida Karaeva
PhD in Engineering, Senior Research Scientist,
e-mail: karaevaar@tisnum.ru
Vladimir Mordkovich
DScChem, Professor, Head of department,
e-mail: mordkovich@tisnum.ru
Technological institute for superhard and novel carbon materials,
Troitsk, Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Углеродные нанотрубки (УНТ) модифицировали фуллереном C_{60}. Фуллерен наносили на УНТ из раствора толуола либо сероуглерода методом пропитки и облучали лазером. Исследования облученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что молекулы фуллерена образуют оболочку и покрывают УНТ одним или несколькими плотноупакованными слоями толщиной до 2-5 нм. Исследования на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре подтвердило преобразование молекулярной формы углерода в полимеризованную. Получили углеродный нанокомпозит на основе трехмерносшитых структур фуллерена.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) were modified by fullerene $C_{60.}$ Fullerene was deposited on CNT from solution in toluene or carbon disulfide by impregnation and then the fullerene coating was irradiated with a laser. Investigations of modified CNT by transition electron microscopy showed that the molecules of fullerene formed a shell and covered CNT by one or more closely-packed layers. Thickness of covering was approximately 2-5 nm. As a result, new carbon nanostructures, which consist of multi-walled CNTs and fullerenes, were obtained.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; фуллерены; покрытие; облучение.
Keywords: carbon nanotubes; fullerenes; coating; irradiation.

Использование УНТ в качестве наполнителя в высокопрочных композиционных материалах для автомобильной и авиакосмической промышленности является одним из наиболее привлекательных направлений. Для придания улучшенных эксплуатационных свойств УНТ модифицируют различными методами: окислением, фторированием, металлизацией, плазменной обработкой, лазерным и ионным облучением, покрытием углеродными наноструктурами и др.

В данной работе образцы УНТ, полученные методом CVD, покрывали фуллереном C_{60}, затем облучали и исследовали такими инструментальными методами как ПЭМ, РЭМ, КРС, РФЭС и др. УНТ с диаметром от 3 до 30 нм были синтезированы из смеси этанола в присутствии ферроцена, при температуре 1150°С. На очищенные от частиц катализатора УНТ в атмосфере инертного газа методом пропитки наносили фуллерен C_{60} из раствора толуола либо сероуглерода, а затем облучали лазером с длиной волны 514 нм при удельной мощности облучения 1,4 мВт/мм^2 и удельной дозе облучения 9,6 Дж/мм^2.

ПЭМ микрофотографии необлученных образцов показали, что на поверхности нанотрубок наблюдается множество молекул C_{60} (Рис.1), а на поверхности облученных образцов наблюдается преимущественно сплошное плотноупакованное покрытие толщиной 2-5 нм (Рис.2). Результаты исследований методом РФЭС (анализ спектров высокого разрешения C1s) показали отсутствие дополнительных пиков C1s в облученных образцах, что означает преобразование молекулярной формы фуллерена в полимеризованную. Образование химических связей между молекулами фуллерена и, возможно, между молекулами фуллерена и нанотрубками приводит к увеличению электрической проводимости в фазе фуллерена в сравнении с необлученными.

Возможность полимеризации кластеров фуллерена C_{60} на поверхности нанотрубок открывает новое направление в получении углеродных нанокомпозитов на основе трехмерносшитых структур фуллерена, не склонных к расслоению, как графит и его производные.

TUBALL™. ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Ильин Евгений Семёнович
PhD, научный сотрудник,
e-mail: ilyin.es@ocsial.com
Безродный Александр Евгеньевич
к.ф.-м.н., Вице-президент,
e-mail: bezrodny.ae@ocsial.com
Предтеченский Михаил Рудольфович
Чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., Старший Вице-президент,
Заведующий отделом,
e-mail: predtechensky.mr@ocsial.com
Институт теплофизики РАН,
OCSiAl Group;
Россия, г. Новосибирск

TUBALL™. SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES

Evgeniy Ilin*, Alexandr Bezrodniy, Mikhail Predtechenskiy
**PhD, Scientist,*
OCSiAl Group,
Novosibirsk, Russia

АННОТАЦИЯ

Начиная с открытия углеродных нанотрубок (УНТ) в 1991 году Ииджимой [1] и, в связи с уникальностью их физических характеристик, таких, как высокая механическая прочность [2] и электропроводность [3], отмечается интенсивный интерес к созданию новых композиционных материалов с использованием УНТ. Например, УНТ могут быть использованы, как проводящая и упрочняющая добавка для различных полимерных материалов. В настоящем докладе продемонстрированы подходы к применению одностенных УНТ в полимерных материалах, проводящих пленках и электрохимических источниках тока.

ABSTRACT

Since the discovery of carbon nanotubes (CNTs) in 1991 by Iijima [1] and due to their unique physical properties such as high mechanical strength [2] and electrical conductivity [3], this material is of increasing interest in order to fabricate advanced CNT additives based composites exhibiting one or two these properties. For example, CNTs could be used as a conductive and reinforced filler in different polymer materials. In this report, we are focused on different applications of TUBALL in the field of improving of conductive and reinforced polymer composites, conducting films and Li-ion batteries.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; термопласты; реактопласты; Li-ионные батареи.
Keywords: carbon nanotubes; thermoplastics; reactoplastics; Li-ion batteries.

Материал TUBALL™, производимый компанией OCSiAl (www.ocsial.com) методом CVD, с использованием металлических наночастиц в качестве катализатора, представляет собой одностенные углеродные нанотрубки со средним диаметром 1,5 нм, по данным ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 1) и спектров комбинационного рассеяния.

Результаты исследования физико-химических характеристик TUBALL™ с применением различных физических методов представлены в Таблице 1. Образцы

TUBALL™ демонстрируют высокое содержание углеродных нанотрубок (более 75 масс.%). Следует отметить высокое отношение G/D колебательных мод в КР спектрах, что показывает высокое качество и чистоту одностенных углеродных нанотрубок TUBALL™. В работе представлены результаты исследований по применению TUBALL™ в различных материалах.

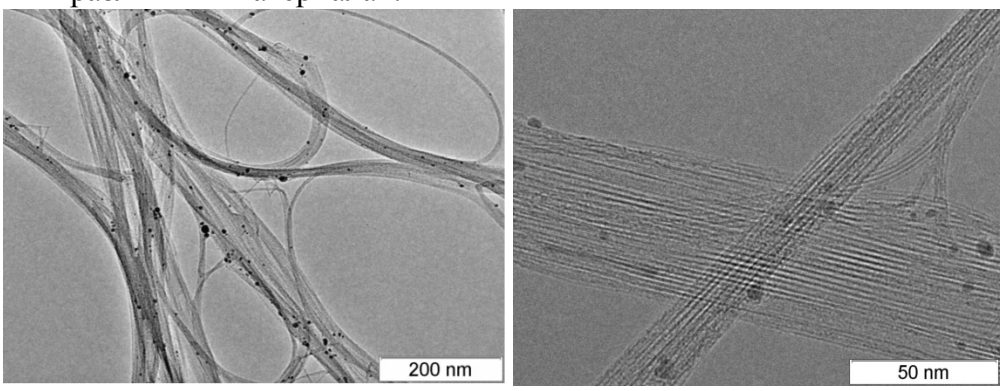


Рисунок 1 – ПЭМ высокого разрешения углеродных нанотрубок TUBALL™

Например, было показано, что введение 0,01 масс. % TUBALL™ в АБС-пластик приводит к увеличению прочности на разрыв на 35 %. Введение различными методами от 0,01 до 0,1 масс. % углеродных нанотрубок в полистирол, полиэтилен и полипропилен переводит эти материалы из класса диэлектриков в класс проводников со значениями удельной электропроводности до 10^{-4} См/м, не меняя при этом физико-механические характеристики этих полимеров. Внесение 0,05 масс. % TUBALL™ в эпоксидные смолы также приводит к росту электропроводности до 10^{-4} См/м. Используя простую масштабируемую технологию, получены гибкие прозрачные электропроводящие пленки с поверхностным сопротивлением менее 60 Ом/квадрат при светопропускании 90 %. Такие пленки могут быть использованы в сенсорных дисплеях, а также в качестве прозрачных электродов в оптогальванических устройствах. Экспериментально показано, что внесение TUBALL™ в электродный материал Li-ионных батарей приводит к улучшению циклируемости примерно на 50 %.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики TUBALL™

Характеристика	Единица измерения	Значение	Метод исследования
Содержание углерода	масс.%	>85	ТГА, ЭРС
УНТ	масс.%	>75	ТГА
Внешний диаметр УНТ	Нм	1,4±0,4	КР, ПЭМ
G/D отношение	-	>50	КР
Содержание металла	масс.%	<10	ЭРС, ТГА

Список литературы:

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1999. – Vol. 354. – pp. 56-58.

2. High-performance carbon nanotube fiber / Koziol K. et al. // Science. – 2007. – Vol. 318. – pp. 1892-1895.

3. White, C.T. Carbon nanotubes as long ballistic conductors /C.T. White, T.N. Todorov // Nature. – 1998. – Vol. 393. – pp. 240-242.

ГИСТЕРЕЗИС ВАХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛЕВЫХ ЭМИТТЕРОВ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ПИТАНИЯ

Колосько Анатолий Григорьевич
к.ф.-м.н., н.с.,
e-mail: agkolosko@mail.ru
Филиппов Сергей Владимирович
аспирант, лаборант,
Попов Евгений Олегович
к.ф.-м.н., с.н.с.,
Теруков Евгений Иванович
д.т.н., заведующий лабораторией,
Физико-технический институт им. Иоффе РАН,
Россия, Санкт-Петербург

IVC HYSTERESIS OF NANOCOMPOSITE FIELD EMITTERS IN DIFFERENT POWER SUPPLY MODES

Anatoly G. Kolosko
PhD in Phys&Math,
Ioffe Institute,
St. Petersburg, Russia,

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследован гистерезис ВАХ нанокомпозитных эмиттеров на основе углеродных нанотрубок. Проведены исследования зависимости формы гистерезиса от длительности и амплитуды сканирующего напряжения. Рассмотрен вопрос аномального поведения ВАХ при низких уровнях эмиссионного тока. Проведена серия масс-спектрометрических экспериментов для проверки адсорбционной теории происхождения гистерезиса.

ABSTRACT

We received and compared the current-voltage characteristics of different nanocomposite field emitters in the "slow" and the "rapid" scanning modes. Two types of hysteresis on the emission characteristics - "forward" and "reverse" were observed. Studies of the characteristic form depending on the duration and the amplitude of scanning voltage were carried out. The question of the anomalous IVC at low emission current level is discussed. Some mass-spectroscopy experiments are provided for verify adsorption-desorption theory of hysteresis.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; нанокомпозиты; полевая эмиссия; гистерезис ВАХ; режимы сканирования высоким напряжением; масс-спектроскопия.

Keywords: carbon nanotubes; nanocomposite; field emission; IVC hysteresis; high voltage scanning modes; mass-spectrometry.

Изучение новых нанокомпозитных материалов, обладающих полевыми эмиссионными свойствами, необходимо для разработки нового класса приборов: мониторов с высокой частотой смены кадров, портативных рентгеновских аппаратов, миниатюрных СВЧ-усилителей, компактных масс-спектрометров и т. д. Одним из часто наблюдаемых феноменов является гистерезис ВАХ [1, 2]. В данной работе мы исследовали гистерезис ВАХ многоострийных полевых эмиттеров,

созданных на основе нанокомпозитов: одностенные углеродные нанотрубки / полистирол (ПС-ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки / полистирол (ПС-МУНТ).

Подробное описание методики изготовления и исследования образцов можно найти в работе [3]. Автоматизированная установка записи и онлайн обработки ВАХ может сканировать образцы высоким напряжением в двух режимах: "медленном" (DC) и "быстром" (50 Hz). Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся в ходе эмиссионного эксперимента, регистрируются времяпролётным масс-спектрометром отражательного типа.

На рис. 1 a,b представлен результат эксперимента по изучению влияния длительности сканирующего импульса на форму ВАХ образца ПС-ОУНТ. С увеличением длительности в ВАХ появляется точка пересечения ветвей падающего и растущего напряжения "прямого" гистерезиса, которая постепенно поднимается вверх по шкале напряжений. У композита ПС-МУНТ это пересечение возникает при более длительных импульсах. При понижении амплитуды импульса гистерезис менял своё направление, превращаясь в т.н. "обратный" гистерезис. Однако, при повторении опыта с одной и той же амплитудой, гистерезис постепенно становился "прямым".

Сравнительный анализ двух режимов питания показывал, что гистерезис ВАХ "медленного" режима связан с гистерезисом "быстрого" (см. рис. 1c).

Масс-спектроскопические исследования показали отсутствие влияния летучих веществ (O_2, CO_2 и H_2) на форму гистерезиса и величину эмиссионного тока, что подвергает сомнению адсорбционную теорию возникновения гистерезиса.

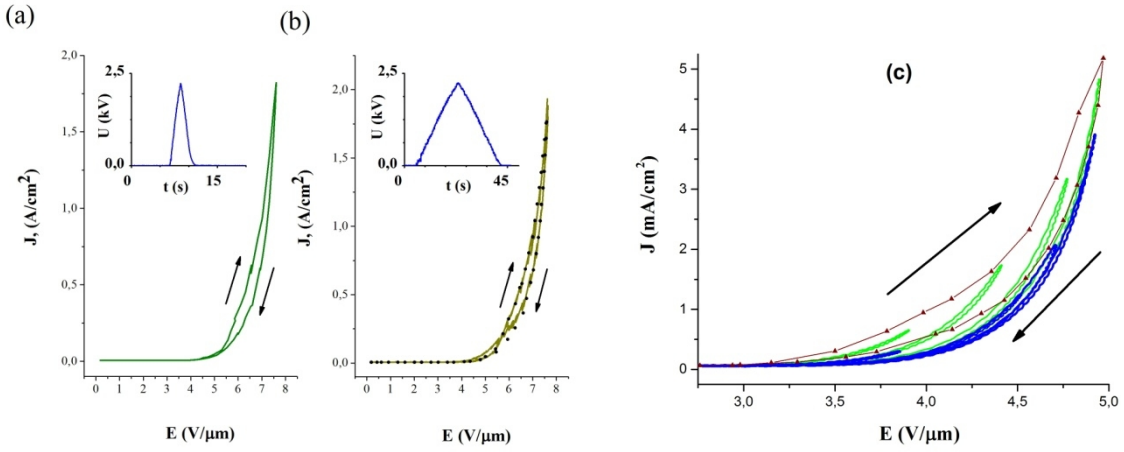


Рисунок 1 – Особенности гистерезиса ВАХ нанокомпозитов ПС-ОУНТ и ПС-МУНТ: a, b - ВАХ для импульсов разной длительности, приложенных к ПС-ОУНТ, c - сравнение ВАХ двух режимов питания для ПС-МУНТ

Список литературы:

1. Hysteresis during field emission from chemical vapor deposition synthesized carbon nanotube fibers / Cahay M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – pp. 173107.

2. Experimental measurements and computational models illustrate that adsorption of different gases could significantly alter the field emission properties of graphene film / Li J. et al. // Phys. Chem. – 2014. Vol. 16. – pp. 1850.

3. Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying field electron emission / Popov E.O. et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures. – 2015. – Vol. 33 (3). – pp. 03C109.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ПРОВОДИМОСТЬ БУМАГИ ИЗ УНТ

Комаров Фадей Фадеевич
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией элионики
e-mail: komarovF@bsu.by
Кривошеев Роман Михайлович
м.н.с. лаборатории элионики,
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE FILMS

Fadei Komarov
DScPhys&Math, Professor, Head of the Laboratory of Elionics
Raman Kryvasheyeu
Junior Researcher of the Laboratory of Elionics,
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
Alexey Tkachev
DScTech, Professor,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Tambov State Technical Unersity,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено влияние облучения электронами с энергией 4 МэВ и дозой до $5 \cdot 10^{16}$ эл./см^2 пленок из одностеночных углеродных нанотрубок. Исследованы размеры, структурные и оптические характеристики исходных УНТ и плёнок, а также их электрофизичские свойства.

ABSTRACT

The effect of electron irradiation with energy and dose up to $5 \cdot 10^{16}$ e/cm^2. The size, structural, and optical characteristics as well as electrophysical properties of initial nanotubes and the prepared buckypaper are studied.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; электропроводимость; защита от электромагнитных излучений; бумага из УНТ.

Keywords: carbon nanotubes; electrical conductivity; electromagnetic shielding; buckypaper.

Для создания образцов бумаги использовались одностеночные УНТ, полученные путем декомпозиции CO при высоком давлении (метод HiPCO). Процедура изготовления бумаги из УНТ хорошо описана в работе [1]. Образцы бумага из УНТ представляют собой сильно переплетенную систему отдельных УНТ и связок, содержащих несколько десятков единичных нанотрубок. Регистрируются и другие типы включений: углеродные нанокластеры и фуллерены, находящиеся как на поверхности нанотрубок, так и внутри них, а также частицы металла-катализатора.

Известно, что облучение электронами, начиная от энергий 86 кэВ [2] и значительно более высоких [3] позволяет производить спайку, как отдельных УНТ, так и их массивов, что, в свою очередь, приводит к существенному увеличению электропроводности. В данной работе облучение образцов бумаги из УНТ проводилось электронами с энергией 4 МэВ. Дозы для различных образцов составляли: $1\cdot10^{16}$, $3\cdot10^{16}$, $5\cdot10^{16}$ и $1\cdot10^{17}$ см$^{-2}$. На рисунке 1 представлены результаты измерений проводимости облученных образцов.

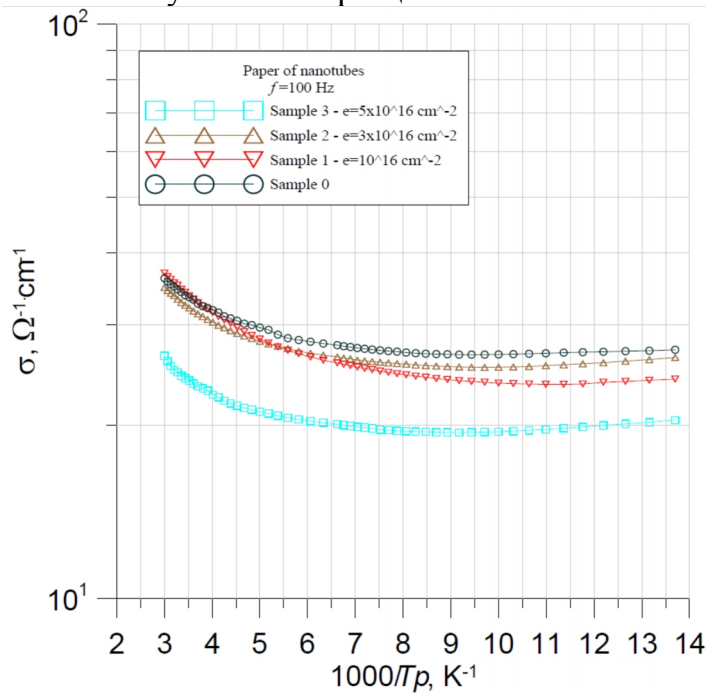


Рисунок 1 – Аррениусовская зависимость проводимости для образцов с дозами: Sample 0 – необлучённый, Sample 1 – 10^{16}, Sample 2 – $3\cdot10^{16}$, Sample 3 – $5\cdot10^{16}$

Следует отметить сложный характер зависимости электропроводности от дозы облучения и температуры. При максимальном потоке электронов доминирует вклад создаваемых дефектов в УНТ в электросопротивление.

Список литературы:

1. Effects of surfactant and fabrication procedure on the electrical conductivity and electromagnetic shielding of single-walled carbon nanotube films / Komarov F.F. et al. // Physica Status Solidi. – 2015. – Vol. 212, No 2. – pp. 425-432.

2. Smith, B.W. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes / Brian W. Smith, David E. Luzzi // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, No. 7. – pp. 3509-3515.

3. Электрические и упругие свойства массива углеродных нанотрубок после облучения высокоэнергичными электронами/ В.В. Аникеев [и др.] // Перспективные материалы. – 2013. – № 11. – С. 22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Бурмистров Игорь Николаевич
канд. техн. наук, старший преподаватель, НИТУ «МИСиС», РФ, г. Москва
E-mail: glas100@yandex.ru
Ильиных Игорь Алексеевич
инженер, НИТУ «МИСиС», РФ, г. Москва
E-mail: ilinyh.igor@gmail.com
Кузнецов Денис Валерьевич
канд. техн. наук, заведующий кафедрой ФНСиВТМ,
НИТУ «МИСиС», РФ, г. Москва
E-mail: dk@misis.ru

INFLUENCE OF MWCNT CONCENTRATION ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER COMPOSITES

Igor Burmistrov
candidate of engineering sciences, senior lecturer, NUST "MISiS",
Russia, Moscow
Igor Ilinykh
engineer, NUST "MISiS",
Russia, Moscow
Denis Kuznetsov
candidate of engineering sciences, head of Department FNS&HTM, NUST "MISiS",
Russia, Moscow

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию частотной зависимости электропроводности полимерных композиционных материалов, с различной концентрацией многослойных углеродных нанотрубок. Полимерные композиты были получены с помощью вальцевого смесителя. Показано, что проводимость переменного тока имеет области зависимые от частот и независимые. Область независимая от частот приближена к проводимости постоянного тока. В зависимости от частоты проводимость возрастает с частотой в соответствии с экспоненциальным законом, что свидетельствует о прыжковом механизме проводимости.

ABSTRACT

This research is about the frequency dependence of the electrical conductivities of polymer composites, with different MWNT contents. The composite for investigation was obtained by means of a roller mixer. It was shown that the AC conductivities has a frequency independent and frequency dependent regions. The frequency independent region was approximated to the DC conductivity. The frequency dependent conductivity increases with frequency according to an approximate exponential power law, that can indicative of a hopping mechanism for the conductivity.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полимерные композиты; электропроводность.

Keywords: carbon nanotubes; polymer composites; electrical conductivity.

Исходными материалами для приготовления полимерных композитов служили многослойные углеродные нанотрубки и сополимер этилена с октеном. Композиционные материалы изготавливались с использованием вальцевого смесителя (UB-6175), при температуре 120±3°C в течении 30 минут. Концентрация углеродных нанотрубок в композитах составляла от 0 до 20% масс. Измерение частотной зависимости электропроводности проводилось импеданс спектрометра (NovoControl Alpha AN). Измерения проводились на образцах, размещенных между титановыми электродами диаметром 8 мм, расстояние между электродами 0,5 мм. Диапазон частот составлял от 10^{-2} до 10^{6}.

В результате исследований установлено наличие 2 участков: частотнонезависимый и частотнозависимый. Их положение зависит от концентрации УНТ, при малых концентрациях и в чистом полимере отмечен только частотнозависимый участок. Область независимая от частот приближена к проводимости постоянного тока.

Частотнозависимые участки описаны степенным законом, что указывает на наличие прыжкового механизма проводимости.

СТРУКТУРА МЕТАНАНОТРУБОК 1DCuI@ОСУНТ ПО ДАННЫМ ВРЭМ И ПРЭМ*

Кумсков Андрей Сергеевич
к.ф.-м.н.,
e-mail: a.kumskov@gmail.com
Киселев Николай Андреевич
член-корр. РАН,
e-mail: kiselev@crys.ras.ru
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Россия, г. Москва
Елисеев Андрей Анатольевич
к.х.н.,
e-mail: aaeliseev@inbox.ru
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Жигалина Виктория Германовна
м.н.с.,
e-mail: v.zhigalina@gmail.com
Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума,
Россия, г. Москва
Васильев Александр Леонидович
к.ф.-м.н.,
e-mail: a.vasiliev56@gmail.com
НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия, г. Москва

STRUCTURE OF META-NANOTUBES 1DCuI @ SWCNT ACCORDING TO HRTEM ANDHAADF STEM STUDIES

Andrey Kumskov
PhD in Psys&Math,
E-mail: a.kumskov@gmail.com
Nikolay Kiselev
Corresponding Member of RAS,
E-mail: kiselev@crys.ras.ru
Shubnikov Institute of crystallography RAS,
Moscow, Russia
Andrey Eliseev
PhD in Chemistry,
E-mail: aaeliseev@inbox.ru
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia
Victoria Zhigalina
Researcher,
E-mail: v.zhigalina@gmail.com
Center for surface and vacuum research,
Moscow, Russia
Aleksander Vasiliev
PhD in Phys&Math,
E-mail:a.vasiliev56@gmail.com
NRC "Kurchatov Institute",
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Исследованы метананотрубки 1DCuI@ОСУНТ. В ОСУНТ диаметром D_m=1,3-1,4 нм наблюдаются одномерные (1D) кристаллы гексагональной и кубической модификации, также наблюдался обратимый переход одной фазы в другую. В ОСУНТD ≥ 2,0 нм, полученных методом CCVD, вместо 1D кристаллов наблюдаются 3D кристаллы с параметрами ячейки, совпадающими с массивной кубической модификацией.

ABSTRACT

1DCuI@SWCNTmeta-nanotubes were investigated. In SWCNT with mean diameter D_m=1.3-1.4 nm the 1D CuI crystals formed hexagonal and cubic phases and a reversible phase transition was observed. In SWCNT (CCVD) with D≥2.0 nm 3D crystals with bulk cubic structure were revealed.

Ключевые слова: метананотрубки; ОСУНТ; ВРЭМ; ПРЭМ.
Keywords: meta-nanotubes; SWCNT; HRTEM; HAADFSTEM.

Использованы методы ВРЭМ и ПРЭМ (в режиме регистрации электронов, рассеянных на большие углы) и компьютерное моделирование изображений. При исследовании ОСУНТ диаметром 1,3-1,4 нм, полученных электродуговым синтезом, обнаружены 1D кристаллы CuI с гексагональной и кубической структурой и их обратимые фазовые переходы. При этом можно отметить искажение кристаллической решетки по сравнению с их 3D аналогами. При исследовании 1DCuI@ОСУНТ было определено пороговое значение диаметра ОСУНТ, после которого начинается трехмерный рост нанокристаллов. Этот диаметр составляет не менее 2,0 нм, при этом наблюдаемых в узких трубках искажений решетки 1DCuI не выявлено [1]. Метод ПРЭМ в применении к метананотрубкам позволяет в большей степени, чем в ВРЭМ, выявлять состав атомных колонок по интенсивности их изображения. Данные электронной микроскопии показывают, что метананотрубки 1DCuI@ОСУНТ по степени заполнения являются оптимальными для дальнейшего применения в наноэлектронике.

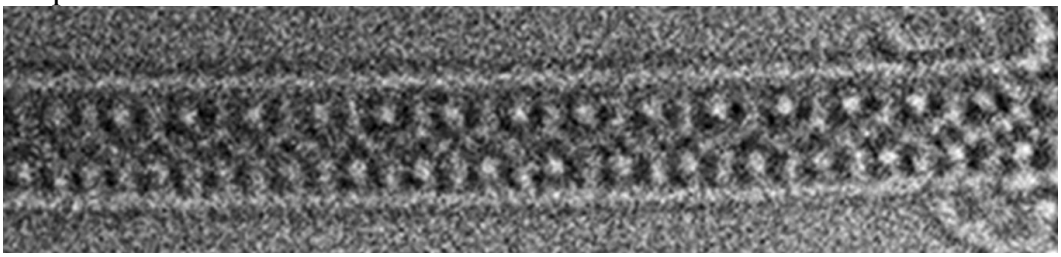


Рисунок 1 – ВРЭМ-изображение 1DCuI@ОСУНТ с гексагональной решеткой

Список литературы:

1. The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5–2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalyzed chemical vapor deposition / Kumskov A.S. et al. // Carbon. – 2012. – Vol. 50 (12). – pp. 4696-4704.

**Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение № 14.585.21.0004 о предоставлении субсидии от 30 июня 2014 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI58514X0004).*

СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Левшов Дмитрий Игоревич
к.ф.-м.н., м.н.с.,
Южный федеральный университет,
Россия, г. Ростов-на-Дону
e-mail: dmitry.levshov@gmail.com

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF FEW-LAYERED CARBON NANOTUBES BY RESONANT RAMAN SCATTERING

Dmitry Levshov
PhD in Phys&Math, Junior Researcher,
Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Russia
e-mail: dmitry.levshov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

С помощью комбинации методов резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции изучена зависимость от геометрической структуры основных КРС-активных колебательных мод одно-, двух- и трехстенных углеродных нанотрубок. На основе полученных экспериментальных данных и проведенных теоретических расчетов, обсуждаются особенности, достоинства и недостатки структурной диагностики малослойных углеродных нанотрубок методом КРС.

ABSTRACT

In this work, we use the combination of Resonant Raman spectroscopy, High-Resolution Electron Microscopy and Electron Diffraction to study unambiguously the dependence of the main Raman-active features, e.g. radial and tangential modes, on the diameter and chirality of the few-layered carbon nanotubes. Based on the obtained data, we discuss the structural characterization of individual and bundled single-, double- and triple-walled carbon nanotubes by Resonant Raman Spectroscopy and give a particular emphasis on its advantages and shortcomings.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; атомная структура; спектроскопия комбинационного рассеяния света.
Keywords: carbon nanotubes; atomic structure; Resonant Raman scattering.

Углеродные нанотрубки (УНТ) входят в число самых перспективных материалов для современной индустрии благодаря своим уникальным механическим, оптическим и тепловым свойствам [1]. В результате многолетних исследований установлено, что свойства нанотрубок зависят от их атомной структуры. Следовательно, знание геометрического строения УНТ имеет особое значение для прикладных и фундаментальных исследований, а также для внедрения нанотрубок в индустрию.

Среди методов структурной диагностики УНТ можно выделить электронную микроскопию, электронную дифракцию, зондовые и оптические методы [2]. В частности, большое распространение получила резонансная спектроскопия

комбинационного рассеяния света (КРС) [3]. В данном докладе представлена диагностика атомной структуры одно-, двух- и трехстенных углеродных нанотрубок на основе спектров КРС. Углеродные нанотрубки были синтезированы CVD-методом на подложках специальной топологии с последующим определением их структурных параметров методами электронной микроскопии и электронной дифракции. Далее, на тех же нанотрубках были измерены спектры КРС в широком диапазоне длин волн лазерного возбуждения (от 458 до 1000 нм). Независимое определение геометрического строения нанотрубок электронными методами позволило провести однозначную корреляцию между особенностями основных КРС-активных мод малослойных УНТ и их атомной структурой [4–6].

Список литературы:

1. Reich, S. Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties / S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. –1st ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. – 215 p.

2. Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review / Herrero-Latorre C. et al. // Anal. Chim. Acta. Elsevier B.V. – 2015. – Vol. 853. – pp. 77-94.

3. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / Saito R. et al. // Adv. Phys. – 2011. – Vol. 60, No. 3. – pp. 413-550.

4. Interlayer Dependence of G-Modes in Semiconducting Double-Walled Carbon Nanotubes / Levshov D.I. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2015.

5. Experimental evidence of a mechanical coupling between layers in an individual double-walled carbon nanotube / Levshov D. et al. // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11, No. 11. – pp. 4800-4804.

6. Study of collective radial breathing-like modes in double-walled carbon nanotubes: combination of continuous two-dimensional membrane theory and Raman spectroscopy / Levshov D.I. et al. // J. Nanophotonics. – 2016. – Vol. 10. – pp. 103599 (1–7).

ВОПРОСЫ ПЛАНИРОВАНИЯ РАБОТ ПО РАЗРАБОТКЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Рухов Артем Викторович
д.т.н., доцент,
e-mail: artem1@inbox.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

PLANNING OF INDUSTRIAL-SCALE PRODUCTION OF CARBON NANOTUBES

Artem V. Rukhov
DScTech, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Представлены общие вопросы планирования работ, выполняемых в ООО «НаноТехЦентр» в рамках создания промышленной технологической схемы производства углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения.

ABSTRACT

Are general issues of planning works carried out in LLC " NanoTehtSentr " as part of a production scheme of industrial carbon nanotubes by chemical vapor deposition .

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; промышленное производство.
Keywords: carbon nanotubes; industrial production.

Как показал опыт работы ООО «НаноТехЦентр», постановка и решение задачи разработки промышленных технологий производства углеродных нанотрубок (УНТ) является весьма трудоемким процессом. Начальной стадией проектирования выступает определение исходных данных, включающих объемы выпуска продукции, сроки выпуска, себестоимость производства, набор качественных показателей УНТ (в случае возможности их сформулировать). Далее следует выбор метода синтеза УНТ, определяемый технологическими и экономическими условиями. К технологическим условиям можно отнести допустимые температурные режимы; доступность сырья; необходимость дополнительной обработки УНТ, исходного сырья или побочных продуктов. К экономическим условиям относятся капитальные затраты на изготовление оборудования; эксплуатационные затраты на приобретение сырья, реализацию синтеза и утилизацию побочных продуктов; затраты на привлечение и обучение персонала. На основе исходных данных формируются требования к основному и вспомогательному оборудованию, после чего разрабатывается химико-технологическая схема.

На следующем этапе проводятся работы по разработке конструкции основного (контактного аппарата) и вспомогательного (системы очистки, предварительного нагрева/охлаждения и утилизации) оборудования. Данная стадия является наиболее значимой и заслуживает отдельного рассмотрения за рамками данной работы. В некоторых случаях может ставиться задача перепрофилирования существующего

производства УНТ под новый вид продукции или использования существующей конструкции контактного аппарата.

Следующей стадией идут работы, связанные с изготовлением оборудования и монтажом технологической схемы производства УНТ. Завершающей стадией является проведение пуско-наладочных работ, наработка контрольных партий продукта и подготовка технической документации, необходимой для запуска производства на заданную производительность.

В настоящее время ООО «НаноТехЦентр» в рамках разработки технологической схемы производства углеродных нанотрубок мощностью 1300 кг/год выполняются две последние из перечисленных стадий. В предыдущих стадиях были определены: метод синтеза – химическое осаждение из газовой фазы; исходное сырье – пропан технический и металлоксидный катализатор; контактный аппарат – периодический аппарат с обогреваемой подложкой. Используемая технология получения катализатора – «мокрое» сжигание.

В рамках выполняемых работ все задачи можно разделить на следующие группы: получение катализатора, подготовка углеводородного сырья, пуско-наладочные работы и составление технической документации. В рамках задачи получения катализатора запланированы работы по разработке упрощенных методик входного контроля реактивов для производства катализатора; по выпуску опытных партий катализатора и обучению персонала; по разработке методик промежуточного и выходного контроля качественных характеристик катализатора; по исследованию влияния условий термической обработки растворов исходных компонентов катализатора; по исследованию влияния солей жесткости в воде, используемой для производства катализатора, на его качественные характеристики.

В группе подготовки углеводородного сырья запланированы работы по разработке методик входного контроля; по разработке и монтажу системы внешнего испарения сжиженного газа; по разработке и реализации методов извлечения серосодержащих веществ из углеводородного сырья; по разработке и монтажу системы предварительного нагрева. К группе пуско-наладочных работ отнесены: разработка методов выходного контроля УНТ; монтаж и ремонт реакторов периодического действия с обогреваемой подложкой; разработка и монтаж устройства нанесения катализатора; получение экспериментальных кинетических зависимостей процесса синтеза УНТ; исследование зависимости характеристик процесса синтеза УНТ от переменного состава углеводородного сырья; расчет оптимального режима синтеза УНТ, обеспечивающего выполнение условий, оговоренных в исходных данных.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ» В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ТРАДИЦИОННЫМ АНТИДЕТОНАЦИОННЫМ ДОБАВКАМ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Слепов Дмитрий Севостьянович
аспирант,
e-mail: slepov@zavkomepc.com
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

PROSPECTS OF CARBON NANOSCALE MATERIALS "TAUNIT" ASADDITIVES TO TRADITIONALANTI-KNOCKADDITIVE FOR MOTOR GASOLINE

Dmitry Slepov
Postgraduate,
e-mail: slepov@zavkomepc.com
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

При внесении в добавки к бензинам УНМ «Таунит» дополнительный прирост октанового числа топлива достигает 1,9 октановых единицы.

ABSTRACT

When entering into a gasoline additive CNM “Taunit» additional increase octane fuel reaches 1,9 octane units.

Ключевыеслова: УНМ «Таунит»; октановое число топлива; химизация топлива.

Keywords: CNM «Taunit»; octane fuel; the fuel use of chemicals.

Автомобильные бензины представляют собой смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии синтеза может содержаться свыше 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также взаимодействие между собой определяют свойства бензина. Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стойкость, оцениваемая октановым числом (ОЧ).

Снижение содержания ароматических углеводородов в составе товарных бензинов неизбежно приводит к ухудшению детонационных характеристик бензинов, что компенсируется применением октаноповышающих добавок.

Применение в производстве бензинов октаноповышающих добавок, позволяющих при вовлечении в состав бензинов достичь требуемого уровня октанового числа товарного бензина, имеет общее название технологического действия – «химизация топлива».

Терминология «добавка к топливу» имеет следующую классификацию:

- в случае конечного массового содержания продукта в составе топлива до 1,0 % масс., октаноповышающий продукт именуется «присадкой»;
- в случае конечного массового содержания продукта в составе топлива более 1,0 % масс., октаноповышающий продукт именуется «добавкой».

В качестве октаноповышающих добавок в практике нефтепереработки нашло ограниченное число веществ: оксигенаты (спирты и простые эфиры) и ароматические амины. Оптимальным решением в производстве высокооктановых бензинов является применение композиций оксигенатов и ароматических аминов, эти смеси более экологически безопасны и экономически выгодны. При определённых разрешённых концентрациях введения этих присадок в бензиновые фракции можно получить прирост октанового числа до 4 - 6 единиц.

Теоретическая проработка показала, что при внесении в состав композиции оксигенатов и ароматических аминов углеродных наноразмерных материалов «Таунит» (УНМ «Таунит»), возможно дополнительное повышение октанового число бензинов ещё на 1 октановую единицу и более.

Приготовление наномодифицированных октаноповышающих добавок к автобензинам производили весовым методом с применением механического смешения ингредиентов добавки, включающей амины, оксигенаты и УНМ «Таунит», представленный в этой композиции в виде устойчивой суспензии в спиртовой среде, стабилизированной ПАВ.

Для сравнения эффективности наномодифицированных добавок к автобензинам с применением в их составе УНМ «Таунит», были проведены лабораторные испытания по влиянию наномифицированных добавок на изменение октанового числа реального бензина в сравнении с традиционными антидетонаторами без вовлечения в их состав наномодифицирующих компонентов. Из испытаний установлено, что добавление в состав бензина марки Регуляр-92 смеси оксигенатов и амина приводит к повышению октанового бензина на 1,1 октановых единицы.

При введении в эту смесь УНМ «Таунит» и, далее, этой композиции в бензин, дополнительный прирост октанового числа топлива составил 1,9 октановых единицы, т.е. суммарный прирост октанового числа бензина составил 3 октановые единицы.

Растворы топлив при использовании наномодифицированных добавок к бензинам прозрачны, без осадков и расслоения.

В настоящее время продолжаются исследования по использованию УНМТ «Таунит» в качестве присадок к традиционным добавкам к автобензинам с целью интенсификации октаноповышающего воздействия наномодифицированных добавок к бензинам с достигнутых 1,9 до как минимум 2,5 октановых единиц.

Список литературы:

1. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах: Справочник / А.М. Данилов. – 3-е изд., доп. – СПб. ХИМИЗДАТ, 2010. – С. 22-27, 74-83.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ АППАРАТА ГАЗОФАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Туголуков Евгений Николаевич,
д.т.н., профессор,
e-mail: tugolukov.en@mail.ru
Дьячкова Татьяна Петровна
к.х.н., доцент,
e-mail: dyachkova_tp@mail.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

MATHEMATICAL MODELING OF THE TEMPERATURE FIELD INSIDE THE DEVICE FOR GAS-PHASE FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES

Evgeny Tugolukov
DScTech, Professor
Tatyana Dyachkova
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Рассмотрена математическая модель нестационарного температурного поля реакционной области аппарата функционализации углеродных нанотрубок (УНТ), позволяющая оценить степень неравномерности распределения температур по объему неподвижного насыпного слоя УНТ в течение всего процесса газофазной обработки.

ABSTRACT

A mathematical model of the unsteady temperature field inside the reaction area of the device for functionalizing carbon nanotubes (CNT) is presented. It makes it possible to estimate the degree of non-uniformity of the temperature distribution over the volume of the fixed bulk layer of the CNTs during the gas-phase treatment.

Ключевые слова: функционализация углеродных нанотрубок; температурное поле; математическое моделирование.

Keywords: functionalization of carbonnanotubes; temperature field; mathematical modeling.

Обработка УНТ различными химическими реагентами способствует появлению функциональных групп, повышающих сродство к модифицируемым полимерным матрицам и полезный эффект применения. Газофазная функционализация часто бывает предпочтительнее традиционного жидкофазного окисления УНТ азотной кислотой с позиций продолжительности процесса, значений достигаемых степеней функционализации и минимизации деструктивных изменений графеновых слоев [1]. В качестве реагентов газофазной обработки УНТ могут быть использованы озон и смеси на его основе [2], пары азотной кислоты, перекиси водорода [3], аммиак [4] и т.д.

В таких случаях процесс функционализации может осуществляться при прохождении потока реагентов в газовой фазе сквозь неподвижный насыпной слой УНТ в течение заданного времени. При этом тепловой эффект реакций может приводить к значительной неравномерности температурного поля внутри насыпного слоя УНТ, что, в свою очередь, не позволяет получить продукт стабильного качества.

На основе математического моделирования температурного поля реакционной области осуществляется выбор конструкции аппарата, обеспечивающего допустимый объемный перепад температур в течение всего времени осуществления процесса функционализации.

Температурное поле насыпного слоя УНТ в процессе функционализации может быть смоделировано решением задачи нестационарной теплопроводности для ограниченного цилиндра с объемным источником тепла.

$$\frac{\partial t(x,r,\tau)}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t(x,r,\tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t(x,r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t(x,r,\tau)}{\partial r}\right) + \frac{q_v}{c\rho}, \qquad 0<x<l; \quad 0<r<R; \tag{1}$$

$$t(x,r,0) = f(x,r) - t_{c2}; \tag{2}$$

$$\frac{\partial t(x,0,\tau)}{\partial r} = 0; \tag{3}$$

$$\lambda\frac{\partial t(0,r,\tau)}{\partial x} - \alpha_1\left(t(0,r,\tau) - t_{c1} + t_{c2}\right) = 0; \tag{4}$$

$$\lambda\frac{\partial t(l,r,\tau)}{\partial x} + \alpha_3\left(t(l,r,\tau) - t_{c3} + t_{c2}\right) = 0; \tag{5}$$

$$\lambda\frac{\partial t(x,R,\tau)}{\partial r} + \alpha_2\, t(x,R,\tau) = 0; \tag{6}$$

Здесь $t(x,r,\tau)$ – температурное поле ограниченного цилиндра как функция продольной координаты x, радиальной координаты r и времени τ; q_v – удельная тепловая мощность объемного источника тепла, Дж/м^3; λ, с, ρ – соответственно теплопроводность, Дж/(м·К), теплоемкость, Дж/(кг*К), плотность кг/м^3 материала цилиндра; $f(x,r)$ – начальное распределение температуры; α_1, α_2, α_3 – коэффициенты теплоотдачи от наружных поверхностей цилиндра, Вт/(м^2·К); t_{c1}, t_{c2}, t_{c3} – температуры окружающей среды со стороны соответствующих поверхностей; R, l – соответственно радиус и длина цилиндра, м.

Решение задачи (1)–(6), полученное методом конечных интегральных преобразований по пространственным координатам, имеет вид

$$t(x,r,\tau) = t_{c2} + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{N_{mn}}\left(\frac{S+\frac{Q}{a}}{\mu_{mn}} + \left(F - \frac{S+\frac{Q}{a}}{\mu_{mn}}\right)exp\left(-\mu_{mn}^2 a\,\tau\right)\right)\cdot sin\left(\nu_n x + \varphi_n\right)J_0\left(\gamma_m r\right), \tag{7}$$

где F – изображение начального условия:

$$F = \int_0^l\int_0^R \left(f(x,r) - t_{c2}\right)sin\left(\nu x + \varphi\right) r\, J_0\left(\gamma r\right) dr\, dx, \tag{8}$$

S учитывает неоднородность граничных условий по линейной координате:

$$S = \frac{R}{\gamma} J_1(\gamma R)\left(\frac{\alpha_3}{\lambda}(t_{c3}-t_{c2})\, sin(\nu l+\varphi)-\frac{\alpha_1}{\lambda}(t_{c1}-t_{c2})\, sin(\varphi)\right), \quad (9)$$

Q – изображение распределенного источника тепла:

$$Q = \frac{q_v R}{c\rho\nu_n\gamma_m}\cdot(cos(\varphi_n)-\cos(\nu_n l+\varphi_n))J_1(\gamma_m R), \quad (10)$$

N_{mn} – нормирующий множитель:

$$N_{mn} = \int_0^l \int_0^R r P_{mn}^2(x,r) = \frac{R^2}{4}\left(J_1^2(\gamma_m R)+J_0^2(\gamma_m r)\right)\cdot\left(l+\frac{1}{\nu_n}(sin(\varphi_n)\, cos(\varphi_n)-sin(\nu_n x+\varphi_n)\, cos(\nu_n x+\varphi_n))\right), \quad (11)$$

ν - последовательные положительные корни уравнения

$$tg(\nu l+\varphi) = -\frac{\lambda\nu}{\alpha_3}, \quad (12)$$

γ – последовательные положительные корни уравнения

$$\frac{\lambda\gamma}{\alpha_2}J_1(\gamma R)-J_0(\gamma R)=0, \quad (13)$$

$J_0(r), J_1(r)$–Бесселевы функции,

$$\mu_{mn}^2 = \gamma_m^2 + \nu_2^2. \quad (14)$$

Расчетная программа, реализующая решение (7) – (14) задачи (1) – (6), записана на алгоритмическом языке С++.

Список литературы:

1. Горский, С.Ю. Газофазная функционализация углеродных нанотрубок: проблемы реализации метода / С.Ю. Горский, Т.П. Дьячкова, Е.А. Буракова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2014. – Вып. 1 (190). – С. 108-112.

2. Богаева, К.Д. Разработка эффективного способа озонирования углеродных нанотрубок / К.Д. Богаева, А.К. Сухоруков, Т.П. Дьячкова // Современные твердофазные технологии: теория. Практика, инновационный менеджмент: Матер. V Междунар. научно-инновац. молодеж. конф. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова, 2013. – С. 180-183.

3. Пат. 2529217 Российская Федерация, B82B 3/00, C09C 1/44, C01B 31/08, C01B 31/10. Способ функционализации углеродных наноматериалов / Дьячкова Т.П., Мележик А.В., Горский С.Ю., Рухов А.В., Ткачев А.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «НаноТехЦентр». – № 2012148093/05; заявл. 12.11.12; опубл. 27.09.14, Бюл. № 27.

4. Дьячкова, Т.П. Газофазное амидирование углеродных нанотрубок / Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. URL: http://www.science-education.ru/120-15853.

TUNABLE HYDROPHYLICITY/HYDROPHOBICITY OF FLUORINATED CARBON NANOTUBES AND NANOFIBERS VIA GAS-PHASE GRAFTING OF MONOMERS*

***Alexander P. Kharitonov*[1,2]**
[1]*Leading Research Scientist, DScPhys&Math,*
Branch of the Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia
E-mail: khariton@binep.ac.ru
[2]*Professor, DScPhys&Math,*
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Marc Dubois
Ph.D., Professor,
Clermont Universite, Universite Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France
Zha Jinlong
Clermont Universite, Universite Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France
Jeremy Peyroux
Ph.D., Researcher,
Clermont Universite, Universite Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France

ANNOTATION

Carbon nanotubes and nanofibers were surface modified to improve their dispersion in polar and nonpolar solvents. Carbon nanomaterials (nanotubes and nanofibers) were subjected to fluorine action followed by acrylic acid or styrene grafting from the gaseous phase. Synthesized materials formed long-lasting dispersion in polar solvents (when acrylic acid was grafted) and in low polar/nonpolar solvents (styrene grafting). Coating fabricated from nanotubes with grafted polystyrene exhibited superhydrophobic properties with water contact angle 155^{o}.

Keywords: carbon nanotubes; carbon nanofibers; fluorination; dispersion; superhydrophobicity.

Carbon nanomaterials (nanotubes, CNT and nanofibers, CNF) have unique properties and can be applied in polymeric composites, electronic devices, field emission display, hydrogen storage, etc. Unfortunately pristine carbon nanomaterials exist in a form of bundles so their dispersion in liquids is highly restricted and further functionalization by ordinary methods of “wet” chemistry is made difficult. To improve their solubility carbon nanomaterials must be functionalized. One of the most promising and frequently applied methods of the carbon nanomaterials surface functionalization is the direct fluorination which makes the surface more polar and reduces nanomaterials agglomeration in solutions. Solubility of fluorinated nanomaterials in alcohols and water is increased as compared with pristine ones but nevertheless remarkable amount of carbon nanomaterials are still combined in bundles. So an additional modification, namely covalent functionalization is needed to improve their solubility. Majority of known from literature methods include multistep procedures, need too large time (sometimes – up to

several days) and protocols are not always clear. All the proposed functionalization methods are used at elevated temperature and also highly toxic and volatile liquids such as DMF, THF, HNO_3, HCl, etc. are used. We propose method of "dry" chemistry which does not use highly toxic and volatile chemicals, process duration is not too large (4-5 hours), samples should not be filtered, washed or centrifuged after treatment. Carbon nanomaterials are placed into a closed reaction vessel, evacuated to a low vacuum (~0.1 mbar) and heated up to 100-300^{o}C. Then gaseous fluorine at a pressure below ambient is inserted into the vessel. Treatment duration is around 1-2 hours. Then fluorine is removed from the vessel and fluorinated carbon nanomaterials are moved into another closed vessel which is evacuated and filled with monomer vapours (e.g. acrylic acid or styrene) at room temperature to provide graft polymerization. In 0.5-2 hours the reaction vessel is evacuated and grafted carbon nanomaterials are ready for use. The total treatment duration does not exceed 4-5 hours. Formation of radicals was confirmed by ESR spectroscopy. For the case of singlewalled carbon nanotubes (SWCNT) the amount of radicals was decreased by a factor of 2 in 30 minutes after the end of fluorination and reached a steady-state level without change during 1 month. Styrene and acrylic acid grafting was confirmed by FTIR and ^{19}F NMR spectroscopy. For virgin and fluorinated only SWCNT strong precipitation was observed just in 5 minutes after sonication in water, ethanol, toluene and chloroform. SWCNT with grafted poly (acrylic acid) can be well solved (dispersed) in ethanol and no precipitation was observed even in 65 hours after sonication. Small precipitation was observed in 195 hours. SWCNT with grafted polystyrene can be solved (dispersed) in toluene and chloroform. No precipitation was observed even in 33 hours after sonication. Small precipitation was observed only in 128 hours.

Similar results were obtained for the case of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and carbon nanofibers (CNF). Fluorination of those materials followed by a grafting of acrylic acid or styrene resulted in a formation of materials which formed stable (during several hours to several days) dispersion in ethanol and toluene. The dispersion of polystyrene grafted CNF in toluene was used to fabricate superhydrophobic coatings. That dispersion was deposited onto glass substrate and dried. SEM indicated that similar to lotus-like structure was formed on the coating surface. Superhydrophobicity was achieved with the water contact angle equal to 155±2°.

**The research has been supported in part by the grant of the Russian Science Foundation 15-13-10038.*

СЕКЦИЯ 3.
«НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

PIEZORESISTIVE AND ELECTRICALLY CONDUCTING NATURAL RUBBER / THERMALLY REDUCED GRAPHITE OXIDE NANOCOMPOSITES

Mehrdad Yazdani-Pedram
PhD in Chemistry, Associate Professor,
E-mail: myazdani@ciq.uchile.com
Héctor Aguilar-Bolados
PhD in Chemistry,
E-mail: haguilar@ciq.uchile.com
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chili, Santiago, Chile
Francis Avilés Cetina
PhD in Engineering,
E-mail: faviles@cicy.mx
Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), Mérida, Mexico

ABSTRACT

Graphene materials have awoken much interest of scientific community in recent years. The reduced graphene oxide (rGO) is included in this kind of materials. The rGO has been used as filler in different polymer matrices. Herein, the effect of a thermally reduced graphite oxide (TRGO) on the electrical properties of natural rubber (NR) nanocomposites is reported. NR/TRGO nanocomposites were prepared by using NR latex. An increase of the electrical conductivity and the piezoresistivity are the most attractive properties presented by a nanocomposite with 3 wt. % of TRGO content.

Keywords: Thermally Reduced Graphene Oxide; Natural Rubber Latex; Mechanical Properties; Electrical Conductivity; Piezoresistivity Response.

Introduction

Graphene materials such as reduced graphene oxide can be produced by thermal or chemical reduction of graphite oxide [1]. The graphite oxide is frequently synthesized by the method reported by Brodie [2]. Chemically reduced graphite oxide and thermally reduced oxide have shown significant effect to increase electrical and mechanical properties of Natural rubber at low filler content[3]. Aguilar-Bolados *et al.* [4] reported a simple and more efficient method for the preparation of NR/TRGO nanocomposites by the addition of aqueous suspension of TRGO and surfactant to prevulcanized natural rubber latex. The use of prevulcanized natural rubber latex allows the production of homogeneous polymeric films that may present high electrical conductivity and flexibility, without the need of post-processing stages. These nanocomposites can be subjected to significant tensile elongation, recovering almost their original length once the applied force is removed. This deformation could affect the electrical conductivity of the nanocomposite due to the changes in the orientation and/or distribution of the graphitic fillers percolation network in the nanocomposite during elongation. The understanding of changes that occurs in the percolation network of TRGO could be followed by studying the piezoresistive response of nanocomposites. The piezoresistive response consists in the

variation of electrical resistivity of a material when is submitted to a determined type of deformation. The aim of this work is to study the effect of TRGO on the mechanical, electrical, and piezoresistivity of nanocomposites. Piezoresistive response of NR/TRGO nanocomposites was studied by determining the variation of electrical resistivity as function of tensile elongation.

Materials and methods

Materials

Commercial natural graphite powder supplied by Sigma-Aldrich was used for the preparation of graphite oxides. The carbon content was 99.9 wt.%. Fuming nitric acid (≥99.5%) and potassium chlorate (≥99%) were from Sigma-Aldrich and were used as received.

Synthesis and thermal reduction of graphite oxide

5 g of graphite were added to 100 ml of fuming nitric acid into a flask with a cooling jacket and cooled to 0 °C in a cryostat bath. Next, 40 g of potassium chlorate was slowly added for 1 h and the reaction mixture was stirred for 21 h at 0 °C. Once the reaction finished, the suspension was centrifuged (3700 rpm for 30 min), washed with distilled water and vacuum filtered until the pH of the filtrate was neutral. The thermal exfoliation and reduction of GO for the preparation of thermally reduced graphite oxide (TRGO) was performed in a Carbolite® TZF 12/65/550 horizontal furnace tube at 1000 °C under an argon atmosphere (500 ml/min). 0.3 g of GO was introduced into the furnace and heated first to 200 °C at a rate of 20 °C/min and then at 10 °C/min up to 1000 °C, maintaining this temperature for 2 min.

Preparation and characterization of NR/TRGO nanocomposites

For the preparation of NR/TRGO nanocomposites, a colloidal suspension of TRGO in an aqueous solution of 22.5 mM of dodecyltrimethylamonium bromide (DTAB) from Merck was prepared and subjected to ultrasound for 30 min at room temperature. This suspension was added to prevulcanized natural rubber latex with 49.62 wt. % rubber content. This suspension was immediately poured to a Petri dish and then dried at 70 °C to form a film. The content of TRGO in the nanocomposites was 2, 3 and 4 wt. % with respect to the NR.

The degree of dispersion of the TRGO in the polymeric matrix was measured by transmission electron microscopy by using a Philips Tecnai 20 microscope at an accelerating voltage of 200 kV. Ultrathin sections of the samples were prepared by cryoultramicrotomy at -140 °C using a Leica EM UC6 cryoultramicrotome equipment. Piezoresistivity was obtained by the simultaneous measurement of tensile elongation and electrical resistivity. Tensile elongation of NR/TRGO nanocomposites was performed by using a Shimatzu model AG 1-100 dynamometer with a load cell of 100 N and the electrical resistivity was measured during elongation by using a Keithley model l6517-B high resistivity tester.

Results and Discussion

Table 1 shows electrical conductivity values of NR/TRGO nanocomposites. All nanocomposites exhibit significant increases of contuctivity respect to net NR. This indicates the formation of an electrical percolation filler network through the polymer matrix. Figure 1 Shows mechanical and piezoresisitivity test of NR/TRGO nanocomposites. It is observed that the addition of TRGO to NR increase significantly the stiffness of the resulting nanocomposites, which could be attributed to the reinforcement effect of TRGO. The change of resistance is considerable in the nanocomposite containing 4 wt. % of TRGO, achieving values of resistivity changes over 10000 % for elongations over 200 %. This is attributed probably to the fact that the TRGO percolation network is highly sensible to the tensile elongation, which could affect the distribution of TRGO particles in the polymer matrix and the possible loss of contact among TRGO particles.

Table 1. Electrical conductivity of NR/TRGO nanocomposites.

Samples	**Electrical Conductivity (S/m)**
NR	5.8E-14
NR / TRGO(2 wt%)	1.99E-03
NR / TRGO(3 wt%)	2.92E-01
NR / TRGO(4 wt%)	4.6E-01

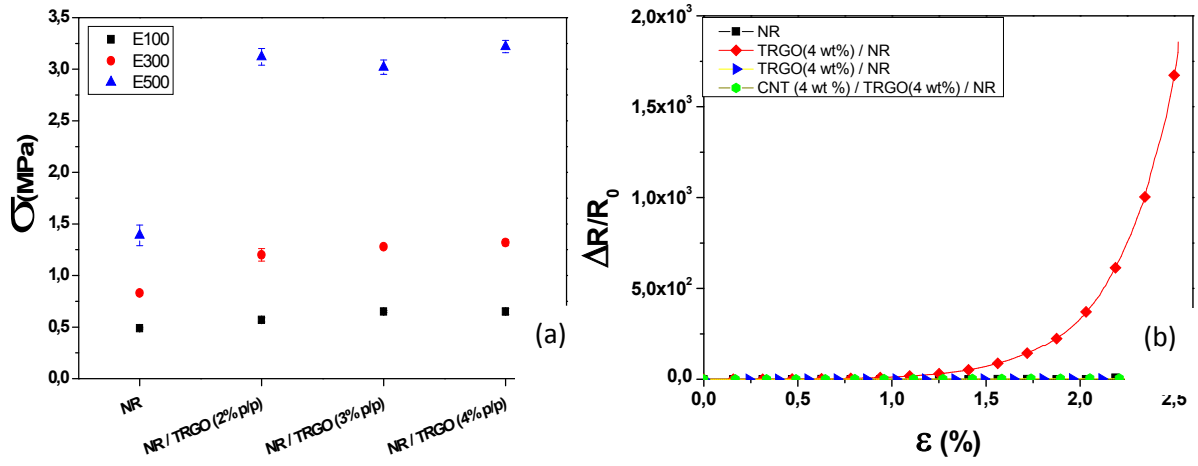


Figure 1. Mechanical (a) and piezoresitivity (b) test of NR/TRGO nanocomposites

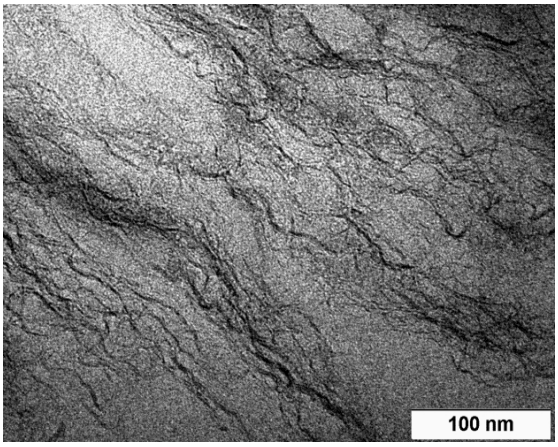


Figure 2. TEM of TRGO (3 wt.%)/NR nanocomposite

Figure 2 shows the TEM image of NR/TRGO nanocomposite containing 3 wt.% of TRGO. The morphology and degree of dispersion of TRGO in the polymer matrix indicate that the graphitic nanoparticles are homogeneously dispersed and completely embedded in the NR matrix.

Conclusions

NR/TRGO nanocomposites showed electrical conductivity of the order of 10^{-1} S/m at 4 wt.% nanofiller loading suggesting that the stacked morphology of the TRGO may promote electron transfer through delocalized π-electrons.Through the study of piezoresistivity response of nanocomposites it was possible to determine that TRGO present a homogeneous dispersion in NR matrix. The piezoresistive response is attributed probably to the fact that the TRGO percolation network is highly sensible to the tensile elongation, which could affect the distribution of TRGO particles in the polymer matrix and the possible loss of contact among TRGO particles.

Acknowledgements

This research was supported by National Commission for the Scientific and Technological Research (CONICYT) project FONDECYT 1131139.

References

1. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide / Botas C. et al. // Carbon. – 2013. – Vol. 52(0). – pp. 476-485.

2. Brodie, B.C. On the Atomic Weight of Graphite / B.C. Brodie // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1859. – Vol. 149. – pp. 249-259.

3. Processing–Morphology–Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide / Potts J.R. et al. // Natural Rubber Nanocomposites. Macromolecules. – 2012. – Vol. 45(15). – pp. 6045-6055.

4. High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology / Aguilar-Bolados H. et al. // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol. 67(0). – pp. 449-454.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ

Бейлина Наталия Юрьевна
д.т.н., доцент
Насибулин Александр Вахитович
Петров Алексей Викторович
магистр
Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит»,
Россия, г. Москва
e-mail: beilinan@ mail.ru

INFLUENCE OF CARBON NANOSTRUCTURES ON THE WETTING PROPERTIES OF COAL TAR PITCH

Nataliya Beilina
PhD in Engineering, Associate Professor
Aleksandr Nasibulin
Alexey Petrov
master,
Stock Company «Research Institute of Graphite–Based Materials «NIIgraphit»,
Moscow, Russia
e-mail: beilinan@ mail.ru

АННОТАЦИЯ

Представлено исследование влияния модификации каменноугольных пеков наноструктурными добавками на их смачивающие характеристики.

ABSTRACT

Submitted by study of the effect of coal tar pitch modified nanostructured additives on their wetting characteristics.

Ключевые слова: пеки каменноугольные; углеродные наноструктуры, краевой угол смачивания.
Keywords: coal tar pitch; carbon nanostructures; contact angle.

Предшествующими исследованиями [1] показано, что введение в пековую матрицу углеродных композиционных материалов, незначительных по концентрациям добавок углеродных наноструктур, приводит к улучшению некоторых эксплуатационных характеристик пека-связующего (повышению выхода коксового остатка за счет перераспределения компонентного состава при сохранении вязкости и незначительном повышении температуры размягчения).

В то же время, на прочность готового композита и его теплофизические характеристики существенное влияние оказывает адгезия пека на поверхности наполнителя композиции (кокса или углеродного волокна), которая в свою очередь, зависит от процесса смачивания пеком углеродного наполнителя.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния углеродных наноструктурных добавок на смачивающие характеристики каменноугольных пеков (температуру начала смачивания и краевой угол смачивания).

Объектом исследования являлись каменноугольные пеки с температурой размягчения 143°С (высокотемпературный) и 68°С (среднетемпературный). В качестве модификаторов - углеродных наноструктур использовали углерод нанодисперсный [2], а также многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и углеродный наноматериал «Таунит» и «Таунит-М», исследованные ранее при модификации пеков с положительным результатом. Модификацию пеков проводили в электростатическом поле в униполярном коронном разряде с последующим заплавлением модифицированного пека для предотвращения процесса окисления порошкообразного материала [1].

Измерение краевого угла смачивания стеклоуглеродной беспористой подложки методом лежащей капли проводили на установке ОСА-20 (DataPhysics). Нагрев пробы пека осуществляли в термоизолированной камере со встроенной термопарой, фиксирующей температуру в течение всего опыта. Программировали нагрев со скоростью не более 2 °С/мин. Краевой угол смачивания (Θ) с помощью фотокамеры фиксировали при температуре 120 °С для среднетемпературного пека и при 240 °С для высокотемпературного пека. Температуру начала смачивания фиксировали при достижении Θ = 90 °. Для высокотемпературного пека перед размещением частицы пека в камеру нагревали предварительно до 50 °С.

Установлено, что введение в среднетемпературный пек добавки в количестве (0,3 - 1,5) % масс. углеродных наноструктур приводит к линейному повышению Θ в интервале (43 - 53,5) °. Наименьшее влияние на смачивающие характеристики пека оказывает концентрация добавки 0,3 %.

Для высокотемпературного пека в том же диапазоне концентраций добавок Θ при 240 °С изменяется в диапазоне (76,4-108)°С, а температура начала смачивания изменяется от 230 °С до 239,5 °С. При этом следует отметить, что независимо от природы нанодобавки, концентрация 0,3 % масс. не влияет на температуру начала смачивания для высокотемпературных пеков, за исключением пека, модифицированного добавкой «Таунита», введение которого в высокотемпературный пек не обеспечивает начала смачивания в изученном интервале температур.

Проведенные исследования показали возможность использования модифицированных каменноугольных пеков в технологии изготовления композитов без изменения температурных характеристик процессов.

Список литературы:

1. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / Бейлина, Н.Ю. [и др.] // Известия высших учебных заведений, сер. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 5. – С. 25-28.

2. Пат. 2394870 Российская Федерация, МПК C10C3/10. Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Государственный научно- исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит». – № 2008148549/04; заявл. 10.12.08; опубл. 20.07.10, Бюл. № 20. – 8 с.

ПРОЦЕССЫ ЭНТЕРОСОРБЦИИ И ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИГРАФЕНА В ДОКЛИНИЧЕСКИХ ТЕСТАХ

Ботин Александр Сергеевич
к.ф.-м.н., с.н.с.,
e-mail: alexbotin@yandex.ru
Попова Тамара Сергеевна
д.б.н., профессор, заведующий лабораторией,
e-mail: popovanutr@mail.ru
НИИ Скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,
Россия, г. Москва
Буравцев Владимир Николаевич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
e-mail: vbur@mail.ru
Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва

ENTEROSORPTION PROCESSES AND SAFETY ASSESSMENT IN USING POLYGRAPHENE IN PRE-CLINICAL TESTS

Alexander Botin
PhD in Biophysics, Senior Researcher,
e-mail: alexbotin@yandex.ru
Tamara Popova
Professor, DScBiol, Senior Researcher,
e-mail: popovanutr@mail.ru
N.V. Sklifosovsky Institute of Emergency Medicine,
Moscow, Russia
Vladimir Buravtsev
DScBiophys, Head of Laboratory,
e-mail: vbur@mail.ru
Institute of Chemical Physics RAS,
Moscow, Russia,

АННОТАЦИЯ

Получена новая форма кислородсодержащего расширенного графита, которая после многократной химической модификации с применением ультразвука и термоактивации приводится к получению материала со стопками углеродных слоев большей кратности (10-40), но содержащей и одиночные листы графена. Авторы данной работы вводят новую классификацию данного вида материала и рассматривают его как Окисленный ПолиГрафен (ОПГ). Приведенные результаты испытаний ОПГ в качестве действующей основы для создания энтеросорбентов нового поколения указывают на перспективность возможных медицинских применений ОПГ.

ABSTRACT

It is obtained a new form of an oxygen-containing expanded graphite, which after repeated thermal activation and chemical modification with using ultrasound results in a material with stacks of carbon layers with higher multiplicity (10-40), but containing both single sheets of graphene. The authors of this paper introduce a new classification of this type of material and see it as an Oxidized PolyGraphene (OPG). The results of tests OPG as acting basis for the enterosorbents of new generation indicate a promising potential of medical applications OPG.

Ключевые слова: окисленный полиграфен; энтеросорбция.
Keywords: oxidized polygraphene; enterosorption.

Энтеросорбция – метод, основанный на связывании и выведении из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) с лечебной или профилактической целью эндогенных или экзогенных веществ, метаболитов, различных продуктов микробного происхождения.

Последние достижения в области физиологии и патологии пищеварения позволяют рассматривать механизмы энтеросорбции с позиций массообмена между внутренней и энтеральной средой. В связи с этим, энтеросорбенты могут быть оценены не только как эффективные средства детоксикации организма, но и как фактор, сам по себе оказывающий существенное влияние на деятельность пищеварительно-транспортного конвейера и межуточный обмен основных нутриентов.

Хотя материалы и технологии изготовления сорбентов существенно различаются, основные медицинские требования к энтеросорбентам остаются достаточно постоянными:

1) удобная фармацевтическая форма и отсутствие неприятных органолептических свойств препарата;

2) нетоксичность - препараты в процессе прохождения по ЖКТ не должны разрушаться до фрагментов, которые могут всасываться и оказывать отрица-тельное воздействие на органы и системы;

3) препараты не должны травмировать слизистую;

4) должна быть хорошая эвакуация, предупреждающая скопление сорбента в просвете кишечника;

5) высокая сорбционная способность к удаляемым компонентам;

6) при неселективных сорбентах возможность сорбции полезных нутриен-тов должна быть минимальной;

7) отсутствие десорбции по мере продвижения по ЖКТ, отсутствие зави-симости от pH среды;

Цель работы. Изучение взаимодействия углеродного сорбента нового поколения ПолиГрафен со структурой слизистой тонкой кишки и компонентами химуса для определения возможности использования ПолиГрафена для детоксикации общего и селективного действия.

Материалы и методы. ПолиГрафен – углеродный порошок с высокой удельной поверхностью и удельным весом 0,25 г/см^3. Частицы ПолиГрафена выглядят как смятые пленочные структуры или деформированные стопки из 10-40 углеродных

слоев, толщина каждой стопки 20-50 нм, что позволяет однозначно отнести данный материал к классу нанокомпозитных сорбентов и графеноподобных форм углерода [1]. Обработка предварительно полученного расширенного графита с помощью ультразвуковых технологий в сочетании с химической модификацией в целом позволяет сохранить многослойность и повысить раскрытие межслойного пространства, которое приводит к частичному отщеплению монослоев графена.

Условия экспериментов. Гистологическое исследование тонкой кишки. 10-ти крысам через зонд в начальный отдел двенадцатиперстной кишки вводили суспензию ПолиГрафена. Через 2,5 часа крыс забивали, вскрывали брюшную полость и отсекали участки медиального отдела двенадцатиперстной, начального отдела тощей и дистального отдела подвздошной кишки. Образцы помещали в охлажденный раствор фиксатора и обрабатывали по стандартной схеме для гистологического исследования.

Результаты. Результаты проведенных морфологических исследований свидетельствуют о том, что при одноразовом введении суспензии ПолиГрафена через зонд в начальный отдел двенадцатиперстной кишки, через 2,5 часа ПолиГрафен, не задерживаясь, полностью покидает двенадцатиперстную и начальный отдел тощей кишки. В тот же период времени (через 2,5 часа после введения) ПолиГрафен остается в составе химуса и в люминальной области пристеночной зоны слизистой оболочки дистального отдела подвздошной кишки. При этом, ПолиГрафен не проникает непосредственно к поверхности эпителиальных клеток. Это относится не только к достаточно крупным частицам ПолиГрафена (100-500 мкм), но и более мелким частицам (10-50 мкм). Можно предположить, что при одноразовом введении ПолиГрафена, он проходит транзитом через тонкую кишку, не задерживаясь и не проникая непосредственно к поверхности кишечного эпителия, который закрыт непрерывным плотным слизистым слоем, а также в пространство между кишечными ворсинками. По всей вероятности, ПолиГрафен работает, преимущественно в просвете кишечника и на люминальной поверхности слизистого слоя, не оказывая непосредственного цитопротективного действия на кишечный эпителий. Вопрос о распределении частиц ПолиГрафена в просвете кишки и в пристеночной зоне эпителия при длительном (многодневном) его применении остается открытым и требует проведения дополнительных, хронических исследований.

Полученные данные можно считать хорошей предпосылкой для развития работ с целью создания энтеросорбентов нового поколения на основе ПолиГрафена.

Список литературы:

1. Пат. 2327517 Российская Федерация, МПК B01J 20/20, C01B 31/04. Сорбент на основе ультрадисперного графита для детоксикации и стерилизации жидких и газообразных сред и способ его получения / Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С., Николаев А.В., Попова Т.С.; заявитель и патентообладатель Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С. – № 2007105452/15; заявл. 14.02.07; опубл. 27.06.08, Бюл. № 18. – 13 с.: ил.

УСЛОВИЯ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ-ГЛИКОПЕПТИДОВ НА ОКИСЛЕННОМ ОЛИГОГРАФЕНЕ

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

CONDITIONS OF SORPTION-DESORPTION OF GLYCOPEPTIDE ANTIBIOTICS ON OXIDIZED OLIGOGRAPHENE

Vladimir Buravtsev
DScBiophys, Head of Laboratory,
e-mail: vbur@mail.ru
Andrey Nikolaev
PhD in Biophysics, Researcher,
Institute of Chemical Physics RAS,
Moscow, Russia,
e-mail: gentoorion@mail.ru

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

АННОТАЦИЯ

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

ABSTRACT

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

Ключевые слова: окисленный олиграфен; сорбция; десорбция; антибиотики-гликопептиды.

Keywords: oxidized oligographene; sorption; desorption; glycopeptide antibiotics.

Введение. В настоящей работе проведено изучение сорбционных свойств материала типа ТРГ на примере Окисленного ОлигоГрафена (ООГ) в отношении антибиотиков клинически важной гликопептидной группы, а так же исследование условий десорбции с ООГ антибиотиков этой группы.

Окисленный ОлигоГрафен (ООГ) – вариант ультрадисперсного углеродного сорбента [1], который был разработан на основе, модифицированного кислородосодержащего графита (МКГ) [2].

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

Сорбция антибиотиков – гликопептидов на ООГ. Технологической особен-ностью ООГ как сорбента является необходимость заполнения его ажурной структуры раствором, в котором проводились его испытания.

В работе [3] для изучения сорбции в статических условиях к навескам сорбента (200 мг, 100 мг или 50 мг) добавляли 500 мкл водного раствора антибиотика, концентрацией 0,2; 0,5; 0,8 и 1,0 мг/мл, и полученную суспензию выдерживали 1, 3 или 18 час. при 18 – 20^0С. По окончании сорбции раствор антибиотика отделяли от сорбента центрифугированием на микроцентрифуге в течение 5 – 7 мин. при 5600 – 8850 g. Растворы антибиотиков после сорбции (маточники) дополнительно фильтровали через капроновые 0,2 мкм мембраны, диаметром 8,0 мм, на той же микроцентрифуге в течение 5 мин. при 2 тыс. об/мин.

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

Для эремомицина, ванкомицина и тейкопланина во всех экспериментах жидкая фаза сорбента служила «транзитной областью» – антибиотик иммобилизовался на углеродной матрице и его доля в жидкой фазе сорбента не превышала 23% от всей массы антибиотика, аккумулированного на сорбенте. При дальнейшем увеличении концентрации ООГ аккумулирует его преимущественно в жидкой объемной фазе,

имеющей границу с раствором в реакторе. Таким образом, в ходе проведенного исследования впервые установлена высокая сорбционная способность нового сорбента ООГ в отношении ряда антибиотиков-гликопептидов.

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

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

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

Выводы. Исследования имеют теоретическую и практическую значимость, полученные результаты могут применяться, как при скрининге новых антибиотиков, так и при выделении и очистке уже известных антибиотиков на производстве. Полученые комплексы ООГ-антибиотик могут стать в перспективе лекарственными средствами нового поколения.

Список литературы:

1. Пат. 2327517 Российская Федерация, МПК B01J 20/20, C01B 31/04. Сорбент на основе ультрадисперного графита для детоксикации и стерилизации жидких и газообразных сред и способ его получения / Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С., Николаев А.В., Попова Т.С.; заявитель и патентообладатель Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С. – № 2007105452/15; заявл. 14.02.07; опубл. 27.06.08, Бюл. № 18. – 13 с.: ил.

2. Пат. 2198137 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В., Щербаков В.А.; Чебышев А.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Омега-Холдинг». – № 2002111254/12; заявл. 26.04.02; опубл. 10.02.03.

3. Study of the Sorption of Glycopeptide Antibiotics on an Ultradisperse Carbon Sorbent / Timofeeva A.V. et al. // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2010. – Vol. 46, No 9. – pp. 1-9.

4. Новый ультрадисперсный углеродный сорбент. Исследование условий десорбции некоторых антибиотиков – гликопептидов / Тимофеева А.В. [и др.] // Биотехнология. – 2011. – № 1. – С. 53-59.

МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА (III)

Богданович Николай Иванович
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
e-mail: bogdanovich@narfu.ru
Архилин Михаил Анатольевич
аспирант,
e-mail: m.arhilin@narfu.ru
Кузнецова Лидия Николаевна
к.т.н., доцент,
e-mail: l.kuznetsova@narfu.ru
Институт естественных наук и технологий,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Архангельск
Канарский Альберт Владимирович
д.т.н., профессор,
e-mail: pimp-kstu@mail.ru
Институт пищевых производств и биотехнологии,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, г. Казань
Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н., профессор, академик МАНЭБ, главный научный сотрудник,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
Мухин Виктор Михайлович
Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный изобретатель РФ,
д.т.н., профессор, акад. МАНЭБ, заведующий отделом,
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
Россия, г. Электросталь
Карпачев Владимир Владимирович
Заслуженный работник сельского хозяйства, д.с.-х.н., профессор,
академик МАНЭБ, директор,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк

MAGNETOSUSCEPTIBLE ADSORBENTS ON THE BASIS OF THE HYDROLYTIC LIGNIN WITH IRON (III) HYDROXIDE

Nikolai Bogdanovich
DScTech, Professor, Chair of department,
e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Mikhail Arkhilin
Postgraduate Student,
e-mail: m.arhilin@narfu.ru
Lidiya Kuznetsova
PhD in Engineering, Associate Professor,
Institute of Nature Science and Technologies,
Northern (Arctic) Federal University after M.V. Lomonosov
e-mail: l.kuznetsova@narfu.ru
Albert Kanarskii
DScTech, Professor,
Institute of Food Engineering and Biotechnology,
Kazan National Research Technological University,
e-mail: pimp-kstu@mail.ru
Nadezda Voropaeva
DScChem, akad. MANEB,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,
Viktor Mukhin
DScTech; distinguished Inventor of the Russian Federation,
Professor, akad. MANEB, Head of the laboratory
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
JSCo "Neorganica",
Elektrostal, Russia
Vladimir Karpachev
DSc of Agricultural Sciences, Akad. MANEB, Professor, Director
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,

АННОТАЦИЯ

Улучшена технология получения магнитовосприимчивого адсорбента (МВА) по способу термической обработки гидролизного лигнина и осажденного на его поверхности гидроксида железа (III). Структурные характеристики МВА на основе гидролизного лигнина описаны в сравнении с промышленно выпускаемыми активными углями БАУ-А и ОУ-Б.

ABSTRACT

Technology of obtaining of magneto susceptible adsorbents (MSA) by mean of thermochemical activation of lignin and precipitated on its surface iron (III) hydroxide has been optimized. Structural characteristics of MSA were compared with industrial activated carbon BAU-A.

Ключевые слова: лигнин гидролизный; термохимическая активация; магнитовосприимчивый адсорбент; гидроксид железа (III).

Keywords: hydrolytic lignin; thermochemical activation; magneto susceptible; adsorbent; iron (III) hydroxide.

Как известно, одним из перспективных способов отделения высокодисперсных порошковых адсорбентов от очищаемой среды является метод электромагнитной сепарации, который реализуется приданием адсорбентам магнитных свойств. Снижению затрат при получении МВА способствует придание магнитных свойств отходам органического происхождения. Целью данного исследования является оптимизация получения МВА термической активацией гидролизного лигнина с гидроксидом железа (III) путем выявления влияния его расхода (в пересчёте на Fe_2O_3), pH осаждения и температуры термической обработки на магнитную восприимчивость получаемого адсорбента, параметры пористой структуры и выход готового продукта. В результате проведенных исследований получены магнитовосприимчивые адсорбенты на основе гидролизного лигнина, обладающие при определенных условиях синтеза высокой магнитной восприимчивостью, в 10 раз превышающей этот показатель для магнетита. Изученные магнитовосприимчивые адсорбенты обладают преимущественно мезопористой структурой и высоким объёмом мезопор, тем самым они могут быть рекомендованы для осветления растворов и других процессов.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ

Бурмистров Игорь Николаевич
к.т.н., доцент,
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов
e-mail: glas100@yandex.ru
Панова Лидия Григорьевна,
Гороховский Александр Владиленович

INFLUENCE OF POTASSIUM TITANATES MODIFICATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOSET COMPOSITES

Igor Burmistrov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russia
e-mail: glas100@yandex.ru
Lydia Panova,
Alexander Gorokhovsky

АННОТАЦИЯ

Установлено влияние свойств поверхности наполнителей на основе титанатов калия на механические характеристики эпоксидных компаундов. Методом инфракрасной спектроскопии исследовано химическое взаимодействие между аппретирующими агентами и компонентами эпоксидного связующего и показано, что наличие такого взаимодействия обеспечивает существенное улучшение комплекса прочностных свойств композита. Исследовано влияние количества аппрета на свойства композиционного материала и установлены оптимальные концентрации аппретирующих добавок.

ABSTRACT

The influence of the potassium titanate surface properties on the mechanical characteristics of the epoxy compounds was investigated. The chemical interaction between coupling agents and epoxy binder by infrared spectroscopy was studied, and the significant improvement of the composite mechanical properties with these coupling agents was shown. The effect of the amount of coupling agent on the properties of the composite material and optimum concentration of additives was found.

Ключевые слова: титанат калия; аппрет; модификация поверхности; поверхностно-активное вещество; механические свойства.

Keywords: potassium titanate coupling agent; surface modification; surfactant; mechanical properties.

Эпоксидные материалы находят широкое применение в современной промышленности для производства защитных покрытий, клеев различного назначения, конструкционных пластмасс и т.д. В обеспечение свойств эпоксидных композитов существенный вклад вносит формирование топологической структуры в процессе отверждения. Введение малых добавок структурирующих компонентов оказывает существенное влияние на этот процесс и позволяет регулировать структуру полимерной матрицы и свойства отвержденного материала, в связи с чем, целью данной работы является исследование влияния аппретирования поверхности полититанатов калия (ПТК) на комплекс прочностных свойств эпоксидных композитов.

Влияние аппретирующих агентов свойства ПТК эпоксидных композитов (массовое соотношение компонентов: ЭД-20/ТХЭФ/ПТК/ПЭПА = 70/30/0,1/15), модифицированных 0,1% данных ПТК представлены в табл. 1.

Механические свойства композитов, модифицированных ПТК, удельная поверхность которых больше, чем у ПТК, примерно в 10 раз, существенно не отличаются, а в ряде случаев уступают свойствам композитов, модифицированных ПТК. Наилучше показатели прочностных свойств наблюдаются у композитов, содержащих $ПТК_{АГМ-9}$ и в несколько меньшей степени $ПТК_{А-187}$.

Таблица 1 – Влияние аппретов на свойства ПТК и эпоксидных композитов

Аппрет	$S_{уд.}$, $м^2/г$	Угол смачивания, θ°	Ударная вязкость, $кДж/м^2$	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа
-	8	26±0,7	8±1	42±2
ОП-10	17	23±0,7	7±1	44±2
А-187	19	23±0,7	8±1	49±2
АГМ-9	23	23±0,7	10±1	66±2
ЦТАБ	170	22±0,7	7±1	49±2
Синтамид	190	19±0,7	9±1	48±2
Лаурилсульфат	200	17±0,7	7±1	44±2

Композиты на основе ПТК, модифицированных ОП-10, ЦТАБ, синтамидом и лаурилсульфатом, характеризуются сравнительно невысокими механическими свойствами, что связано с тем, что данные аппреты не содержат групп, которые могут активно взаимодействовать с эпоксидным компаундом.

В композитах на основе ПТК, модифицированных АГМ-9 и А-187 наряду с основной реакцией отверждения эпоксидного олигомера протекает, подтвержденное методом инфракрасной спектроскопии, взаимодействие аминной и эпоксидной групп аппретов с соответствующими группами эпоксидной смолы или отвердителя. Это обуславливает наиболее высокий комплекс свойств данных композитов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в формировании комплекса механических свойств эпоксидных композитов, модифицированных малыми добавками ПТК, ключевую роль играет химическое взаимодействие на границе раздела фаз связующего и наполнителя.

Существенное влияние на свойства композита оказывает количество нанесенной на него аппретирующей добавки. Для разных по природе аппретов ОП-10 и АГМ-9 наблюдаются аналогичные экстремальные зависимости свойств композитов от содержания аппрета, при этом рациональное содержание выбранных АГМ-9 и ОП-10 составляет 0,1 - 0,5 % масс.

В результате проведенных исследований установлены зависимости удельной поверхности и смачиваемости ПТК эпоксидной модельной жидкостью от природы аппретирующих добавок и степени протонирования.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИРУСОВ ГРИППА С ОКИСЛЕННЫМ ОЛИГОГРАФЕНОМ

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

THE STUDIES OF INTERACTION BETWEEN INFLUENZA VIRUSES AND OXIDIZED OLIGOGRAPHENE

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

АННОТАЦИЯ

Изучение адсорбционных свойств вирусов гриппа А и В при взаимодействии с Окисленным ОлигоГрафеном (ООГ), полученным из модифицированного графита с помощью гидротермической обработки показало, что вирусы гриппа активно взаимодействуют с ООГ независимо от антигенной структуры поверхностных белков. Сорбция вирионов происходила в широком диапазоне температур от 8 – 34 ºС в течение от 15 мин. и более. Титр вируса в растворе после взаимодействия с сорбентом уменьшался от 4 до 256 раз. Иммобилизированные вирусы были способны взаимодействовать с гомологичными антителами и иммунными сыворткаами. Десорбция вирусов с ООГ была крайне слаба.

ABSTRACT

It was discovered that oxygen-containing expanded graphite - an Oxidized OligoGraphene (OOG) obtained after hydrotermic treatment of modified graphite became to be able to interact as sorbent OOG with influenza A and B viruses apart from antigenic properties of surface proteins. The sorption of virions was took place rather active in range of temperature 8-34ºC during 15 min and more. The HA titer of viruses in solution decrease after contact with OOG in 4-256 times. The immobilized viruses were able to interact with homological antibodies from immune sera. The desorption of viruses from OOG was extremely small.

Ключевые слова: окисленный олиграфен; вирусы гриппа.

Keywords: oxidized oligographene; influenza viruses.

Широкое распространение вредных, токсических для людей веществ, патогенных микроорганизмов, в том числе и вирусов, ставит вопрос о дезактивации и удалении их из окружающей среды. Известно, что для удаления вирусов из растворов существует два методических подхода – ультрацентрифу-гирование и сорбция их на сорбенты. Одним из таких сорбентов могут быть углеродсодержащие вещества. В частности, активированный уголь является активным сорбентом как для токсических веществ, присутствующих как в газах, так и в жидкостях [1]. Различия в составе и способе получения угля могут определить и свойства последнего, как сорбента. Поэтому представлялось важным исследовать в качестве сорбента другое углеродсодержащее вещество- Окисленный ОлигоГрафен (ООГ), полученный из модифицированного графита [2] с помощью гидротермической обработки. В качества сорбирующего вещества были взяты вирусы гриппа, обладающие наружной белковой оболочкой, с различными антигенными свойствами.

Материалы и методы. Для изучения взаимодействия вируса с сорбентом были взяты эталонные и эпидемические штаммы вируса гриппа А(H1N1, H3N2) и В, изолированные в период 1977 – 2005 гг, обладающие различной структурой поверхностных белков и, соответственно, свойствами, а также приготовленные к ним иммунные крысиные сыворотки. Были исследованы вирусы гриппа: А(H1N1) – А/Новая Каледония/20/99, эпидемические штаммы 2005 гг. изоляции

А/Ставрополь/55/05, А/Ставрополь/56/05 ; А(H3N2) - А/Техас/1/77, А/Филиппины/2/82, А/Сичуань/2/87, А/Калифорния/7/04, реассортант А/ Х-31, полученный в 1969 г. [3]; вирусы гриппа В: В/Гонконг/330/02, В/Шанхай/361/02, принадлежавшим двум эволюционным ветвям, подобным В/Виктория/2/87 и В/Ямагата/16/88 соответственно. Все вирусы были взяты из коллекции Центра экологии и эпидемиологии гриппа НИИ вирусологии РАМН. Вирусы были культивированы в куриных эмбрионах, очищены в градиенте концентрации сахарозы 10 – 50% при 22000 об/мин., сконцентрированы при 25000 об/мин в течение часа. Ультрацентрифугирование проводили в центрифуге L 5 – 50. Вирусы ресуспезировали в физиологическом растворе (ФР) или STE (0.01 М Трис-HCl, 0,1 М NaCl, 0,001 М ЭДТА pH 7,4).

Для определения вируса в растворе использовали реакцию гемагглютинирующей активности (РГА), для определения антител в сыворотках – реакцию торможения гемагглютинирующей активности (РТГА). В реакциях применяли 0,75% взвесь эритроцитов 0 (1) группы крови человека. Определение концентрации белка в препаратах проводили по методу Лоури [4].

Результаты. Как исходное вещество для получения сорбента был взят Окисленный ОлигоГрафен (ООГ). Для устранения возможных побочных эффектов и увеличения эффективности взаимодействия с водорастворимыми комплексами исходное вещество осаждали в воду на магнитной мешалке ММ-5 при температуре кипения. Этот одностадийный процесс приводил к удалению газовой фазы с поверхности и изменению плотности ООГ. Обработанный таким образом ООГ включал частицы с насыпной плотностью 0,01 до 0,03 г/см^3 и характерным размером частиц от 20 до 100 мкм. В результате обработки доступная для вирусных частиц, находящихся в жидкой фазе, поверхность увеличивалась и, соответственно, увеличивалась адсорбционная способность вещества. Для дальнейших исследований, включающих связывание вирусных частиц из вируссодержащих жидкостей, сорбент переносили в среду с нейтральным pH. Процедура сорбции вирусов была следующая. Сорбент добавляли к вируссодержащему раствору. Для активного контакта вируса с сорбентом реакционная смесь помещала на шейкер. После контакта вируса с сорбентом смесь центрифугировали при 2000тыс об/мин в течение 4 мин, надосадочную жидкость исследовали на наличие вируса в РГА. Осадок- иммуносорбент, содержащий сорбент и иммобилизованный вирус, исследовали в экспериментах по десорбции вируса, а также по сорбции антител на иммуносорбент. Сорбция вирусов изучалась в зависимости антигенной вирусов гриппа А и В, а также от разных условий эксперимента.

Также были взяты эталонные штаммы вирусов гриппа А(H3N2), изолированные в разные годы 1971 – 2005 г., имеющих значительные отличия в структуре гемагглютинина и, в том числе, антигенной, эталонные и эпидемические штаммы вирусов гриппа А(H1N1), а также эталонные вирусы гриппа В, различных эволюционных линий, имеющих существенные различия в антигенной структуре гемагглютинина. Исследования сорбции разных штаммов вирусов гриппа А и В на сорбент показало, все вирусы успешно взаимодействовали с сорбентом независимо

от антигенных свойств поверхностных белков. Вирусы гриппа А и В сорбировались на ООГ из вируссодержащих жидкостей: буферных растворов, аллантоисной жидкости куриных эмбрионов. В опытах навески сорбента варьировались от 50 до 200 мг при постоянном объеме вируссодержащей жидкости V= 200 мкл. Начальные титры вирусов, исследуемых в данном эксперименте, в пересчете на 1 мг сорбента находились в диапазоне от 0,6 до 200 гемагглютинирующих единиц (ГЕ). Конечные титры в пересчете на 1 мг сорбента варьировались от 0,04 до 1,7 ГЕ. Падение гемагглютинирующего титра вирусов гриппа, содержащихся в растворе после сорбции, происходило в 4 – 256 раз, в зависимости от концентрации вирусов.

Выводы. Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что Окисленный ОлигоГрафен (ООГ) после гидротермической обработки способен в широком диапазоне температур в короткое время сорбировать на себя вирусы гриппа А и В независимо от их антигенной структуры. Иммобилизованные вирусы сохраняли возможность соединяться с антителами, содержащимися в иммунных сыворотках, приготовленных к вирусам гриппа. Полученные данные могут быть использованы в серологических реакциях для определения специфичности антител к вирусу гриппа, а также для удаления вирусов из резервуаров, зараженных вирусами гриппа птиц. Это особенно важно, поскольку в последние годы участились случаи передачи вируса гриппа тип А от птиц к людям, с тяжелыми последствиями в районах близкого контакта птиц с человеком в различных районах земного шара [5].

Список литературы:

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А – Дарзана / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – С. 607.

2. Пат. 2198137 Российская Федерация, МПК С01В 31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В., Щербаков В.А.; Чебышев А.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Омега-Холдинг». – № 2002111254/12; заявл. 26.04.02; опубл. 10.02.03.

3. Kilbourne, E.D. Future influenza vaccines and the use of genetic recombinants / E.D. Kilbourne // Bull World Health Organ. – 1969. – Vol. 41 (3-4-5). – pp. 643-645.

4. Protein measurement with folin reagent / Lowry O.K. et al. // J. Biol. Chem. - 1951. – Vol. 193. – pp. 265-267.

5. Avian Influenza Fact Sheet // Weekly Epidemiology Record. – 2006. – Vol. 81, No. 14. – pp. 129-136.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ (НАНО)ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЖЕЛЕЗА АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Ревина Александра Анатольевна
Ветеран атомной промышленности и энергетики, д.х.н., профессор,
ведущий научный сотрудник,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, г. Москва
Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н., профессор, академик МАНЭБ, главный научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Мухин Виктор Михайлович
Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный изобретатель РФ,
д.т.н., профессор, акад. МАНЭБ, заведующий отделом,
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
Россия, г. Электросталь
Бусев Сергей Алексеевич
научный сотрудник,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, г. Москва
Чекмарь Дмитрий,
*аспирант, ИФХЭ РАН, РФ, г. Москва**;***
Карпачев Владимир Владимирович
Заслуженный работник сельского хозяйства, д.с.-х.н., профессор,
академик МАНЭБ, директор,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

MODIFIED NANOPARTICULATESILVER AND IRONSORBENTS BASED ONACTIVATED CARBONS

Alexandra Revina
Veteran of Nuclear Power and Energy Industry, DScChem, Professor,
Leading Researcher,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, Russia
Nadezda Voropaeva
DScChem, akad. MANEB,
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

Viktor Mukhin
DScTech; distinguished Inventor of the Russian Federation,
Professor, akad. MANEB, Head of the laboratory
JSCo "Neorganica",
Elektrostal, Russia
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Sergey Busev
Scientific Associate,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, Russia
Dmitriy Chekmar
Postgraduate Student,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Moscow, Russia
Vladimir Karpachev
DSc of Agricultural Sciences, Akad. MANEB, Professor, Director
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Растительные отходы рапса, рыжика, пшеницы и топинамбура (солома), как ежегодно возобновляемое сырье, переработаны в активные угли, которые модифицированы наночастицами серебра и железа для придания специфических свойств углеродсодержащим сорбентам, которые находят широкое применение в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других сферах деятельности человека.

ABSTRACT

Rape, camelina, wheat and Jerusalem artichoke vegetable wastes (straw) as annually renewable raw materials were processed into activated carbons, which were modified with silver nanoparticles for carbonaceous sorbents to acquire specific properties, since carbonaceous sorbents are usually widely used in the food industry, agriculture, medicine and other fields of human activity.

Ключевые слова: активные угли; (нано)частицы серебра и железа; новые функциональные (нано)материалы; растительные сельскохозяйственные отходы; технология переработки и модификации.

Keywords: activated carbons; new functional materials; Ag-nanoparticls; Fe-nanoparticls; the agricultural crop residues; technology to obtain.

Одним из способов создания функциональных материалов с заданными свойствами и определенной функциональной активностью является внедрение наноразмерных частиц (НЧ) металлов в их структуру. В работе выбраны два метода синтеза наночастиц Ag и Fe: радиационно-химическое (RadChem), химическое (Chem) восстановление ионов и формирование наноструктур (методом «молекулярной сборки») в обратно мицеллярных растворах. Основное различие этих двух методов заключается в том, что RadChem синтез проводится в анаэробных условиях, а Chem - обязательно в присутствии кислорода и флавоноидов в качестве катализатора. В результате проведенных исследований разработана технология получения активных углей (РАУ) из соломы рапса, рыжика, пшеницы и топинамбура, изучены их физико-химические и адсорбционные свойства, текстурные характеристики, получены новые функциональные углеродсодержащие (нано)материалы с новым типом активности, содержащие НЧ-Ag и НЧ-Fe. Изучена кинетика формирования и эволюции НЧ-Ag и НЧ-Fe от времени хранения образцов после синтеза, изменение их концентрации при взаимодействии с другими компонентами. Выявлено, что все РАУ являются хорошими адсорбентами, однако характер и кинетика адсорбции определяются видом природного сырья. Для изучения влияния радиационно-химической обработки РАУ на адсорбцию НЧ металлов часть сухих образцов была подвергнута воздействию ионизирующего гамма излучения - ^{60}Co. Изменение характеристик спектров ЭПР РАУ после воздействия ионизирующего излучения подтверждает целесообразность дополнительной радиационно-химической обработки исходных РАУ для повышения адсорбционной емкости РАУ по отношению к НЧ и биологической активности наноматериалов из модифицированного природного сырья (в составе (нано)чипов для предпосевной обработки семян масличных культур и обработки вегетирующих растений).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНФРАКРАСНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
e-mail: Energynano@yandex.ru
Щегольков Алексей Викторович
аспирант,
e-mail: alexxx5000@mail.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
Иконников Владимир Сергеевич
инженер,
ООО «Котовская ТЭЦ»,
Россия, г. Котовск

PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF INFRARED ELECTRIC HEATERS ON THE BASIS OF CERAMIC MATERIALS, WITH ELECTROCONDUCTIVE CARBON NANOSTRUCTURES

Alexander Shchegolkov
PhD in Engineering, Associate Professor,
e-mail: Energynano@yandex.ru
Alexey Shchegolkov
Ppostgraduate Student,
e-mail: alexxx5000@mail.ru
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Vladimer Ikonnikov
engineer
Kotovsk Combined Heat and Power Plant
Kotovsk, Russia

АННОТАЦИЯ

Повышение эффективности потребления электроэнергии для различных технологических нужд связано с разработкой и внедрением устройств нового поколения, к которым относятся электрические инфракрасные нагреватели. Основным условием правильной работы ИК-нагревателя на основе электропроводящей керамики является равномерное распределение в керамической матрице электропроводящего материала. В ходе экспериментальных исследований установлено, что введение углеродных наноструктур в различные смеси глин и последующее их равномерное распределение обеспечивает формирование устойчивого материала с небольшим разбросом параметров в диапазоне 5 %. Исследование и разработка электрических ИК-нагревателей на основе

электропроводящей керамики является перспективным направлением с возможностью широкого внедрения в различные технологии.

ABSTRACT

The increase in efficiency of electricity consumption for various technological needs is closely connected with the development and deployment of new-generation devices such as electroconductive ceramics-based electric infrared heaters. A uniform distribution in the ceramic matrix of a conductive material is the main condition of their correct functioning is a. During pilot studies, it was established that the introduction of carbon nanostructures into various clay mixes and their subsequent uniform distribution ensures the formation of a steady material with small dispersion of parameters in a range of 5%. Research and development activities on conductive ceramics-based electric IR heaters appear to be a perspective trend, with the possibility of widespread introduction into various technologies.

Ключевые слова: электрический инфракрасный нагреватель; углеродный наноматериал (УНМ); керамика.

Keywords: electric infrared heater; carbon nanomaterial (UNM); ceramics.

Повышение эффективности потребления электроэнергии для различных технологических нужд связано с разработкой и внедрением устройств нового поколения, в которых заложены широкие функциональные возможности. Для отопления зданий и сооружений, а также для термической обработки промышленных изделий и сельскохозяйственной продукции доказано эффективное применение электрических инфракрасных нагревателей [1-3]. Это связано с тем, что инфракрасные нагреватели передают тепло непосредственно тем предметам и объектам, которые расположены в их зоне обогрева. Высокую эффективность показывают потолочные ИК-нагреватели, которые нагревают предметы, расположенные в помещении, без потерь энергии в окружающий воздух (как следствие локального (точечного) обогрева поверхностей). Размещая источник тепловыделений на потолке помещения, можно снизить энергозатраты до 20 %, а в ряде случаев и до 50 %, если существуют большие потери тепла с инфильтруемыми воздушными массами. Стоит отметить малое время разогрева, которое составляет 15-30 мин для средневолнового спектра инфракрасного излучения и 30-60 мин для длинноволнового.

Электрические инфракрасные обогреватели длинноволнового диапазона (от 4 до 400 мкм, среди которых 90 % волн имеют длину 8-14 мкм [1-3]) позволяют поддерживать температуру в помещение на 2-4°С ниже, чем при традиционном обогреве, что дает возможность экономить электрическую энергию.

Низкотемпературные (темные) и высокотемпературные (светлые) ИК-нагреватели обладают рядом взаимно дополняющих преимуществ. Однако, темные ИК-нагреватели предпочтительно использовать для обогрева больших помещений, имеющих невысокие потолки, поскольку они имеют небольшую температуру поверхности и высокий срок службы.

Наличие разных типов ИК-нагревателей и особенности их применения приводит к необходимости создания универсального материала, способного под действием электрического напряжения обеспечить соответствующий ИК спектр излучения. Это возможно достигнуть за счет введения электропроводящего материала в керамическую матрицу. Основным условием правильной работы ИК-нагревателя на основе электропроводящей керамики будет равномерное распределение в керамической матрице электропроводящего материала. Это возможно достигнуть при применении углеродных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки серии «Таунит». В этом случае будет обеспечена равномерность распределения электрического поля, которое перейдет в тепловое поле и, как следствие, будет обеспечено инфракрасное излучение в длинноволновом диапазоне от 4 до 400 мкм. Регулируя питающее напряжение и включение определенных секций электродов в таком материале, можно достигнуть соответствующего плавного регулирования и подобрать определенный спектр излучения в диапазоне от 4 до 400 мкм.

Таким образом, исследование и разработка электрических ИК-нагревателей на основе электропроводящей керамики является перспективным направлением с возможностью широкого внедрения в различные технологии.

Список литературы:

1. Электрические установки инфракрасного излучения в животноводстве / Д.Н. Быстрицкий [и др.]. – М.: Энергоиздат, 1981. – 152 с.

2. Зворыкин, Д.Б. Применение лучистого инфракрасного нагрева в электронной промышленности / Д.Б. Зворыкин, Ю.И. Прохоров. – М.: Энергия, 1980. – 175 с.

3. Электронагревательные установки в сельскохозяйственном производстве / В.Н. Расстригин, И.И. Дацков, Л.И. Сухарева, В.М. Голубев; Под общ. ред. В.Н. Расстригина. – М.: Агропромиздат, 1985. – 304 с., ил.

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ И СТРУКТУРНАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ*

Чайка Михаил Юрьевич
к.х.н.,
e-mail: mychaika@mail.ru
Ермакова Александра Сергеевна
аспирант,
e-mail: ermakova1408@yandex.ru
Кравченко Тамара Александровна
д.х.н., профессор,
e-mail: krav280937@yandex.ru
Воронежский государственный университет,
Россия, г. Воронеж

FUNCTIONAL AND STRUCTURAL ACTIVATED CARBON ELECTRODE ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

Mikhail Chaika
PhD in Chemistry,
e-mail: mychaika@mail.ru
Alexandra Ermakova
Postgraduate Student,
e-mail: ermakova1408@yandex.ru
Tamara Kravchenko
DScChem, Professor,
e-mail: krav280937@yandex.ru
Voronezh State University,
Voronezh, Russia

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние структурного и функционального факторов на удельную емкость углеродных суперконденсаторных электродов. Активация КОН приводит к формированию микропористой структуры, что значительно увеличивает удельную емкость. Гидроксид натрия при активации реагирует с энергонасыщенными участками поверхности. Кислотная обработка разрушает углеродную структуру и является малоэффективной для создания электродов, циклируемых при высоких плотностях тока.

ABSTRACT

The influence of structural and functional factors on specific capacity of carbon supercapacitor's electrodes was investigated. KOH Activation leads to the formation of the microporous structure, which considerably increases the specific capacity, NaOH reacts with the most energetic sites of the surface. Acid treatment destroys the carbon structure and is ineffective to create electrodes for at high current densities.

Ключевые слова: темплатный синтез; микроструктура; KOH; NaOH; активация; активный уголь (АУ), удельная площадь поверхности, двойной электрический слой (ДЭС), суперконденсатор (СК).

Keywords: template synthesis; microstructure; KOH; NaOH; activation; Active carbon, specific surface area, electric double layer, a supercapacitor.

Определено влияние фарадеевских процессов с участием поверхностных функциональных групп на удельную емкость электрода СК. Обработка АУ Norit DLC Supra 30 ($S_{уд}$=1900 $м^2/г$) азотной кислотой в присутствии мочевины привела к семикратному увеличению количества поверхностных гидроксогрупп, что подтверждено методом обратного титрования по Боэму [1]. Электрохимические испытания исходного и окисленного АУ выполнены в трехэлектродной ячейке в 3М H_2SO_4 по известной методике [2]. Прямоугольная форма вольтамперной кривой для исходного АУ после окисления меняет форму: наблюдается пик в области потенциалов 0.6 – 0.7 В, который указывает на протекание фарадеевского процесса с участием поверхностных групп. При увеличении скорости развертки потенциала до 15 – 100 мВ/с, удельная емкость окисленного АУ снижается на 64 % (для исходного – на 38 %), пик на вольтамперограммах исчезает, а разрушенная окислительной обработкой структура не позволяет эффективно сформировать ДЭС.

Для выявления влияния структурного фактора на удельную емкость электрода СК был выбран темплатный мезопористый углеродный материал (МУМ) Carbon 23. Травление МУМ проводили в расплаве KOH и NaOH при соотношении масс KOH/C и NaOH/C равном 2, 4, 6. При активации KOH выделяются частицы металлического калия, которые интеркалируют между углеродными слоями, раздвигают их, облегчая процесс разделения, из-за чего происходит разупорядочение фрагментов решетки, т.е. генерируются микропоры и новые реакционные центры для окислительно-восстановительных процессов [3]. Гидроксид натрия реагирует с энергонасыщенными участками поверхности [4], и травление NaOH протекает термодинамически менее полно. Рабочий электрод и ячейка идентичны использованным ранее. Исследования проводили в 3М H_2SO_4 и 1М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле. Емкость увеличилась в обоих электролитах с ростом количества

активатора. Наибольшая емкость 160 Ф/г в 3М H_2SO_4 обнаружена для МУМ Carbon 19 (отношение m(KOH)/m(МУМ) = 6), т.е. емкость возросла на 76%.

Список литературы:

1. Петренко, Д. Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Д. Б. Петренко // Вестник Московского гос. обл. ун-та. – 2012. – № 1. – Химия. – С. 157-160.

2. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры/ Соляникова А.С. [и др.] // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 470.

3. Huang, Y. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers / Huang Y., Ma E., Zhao G. // Industrial Crops and Products. – 2015. – Vol. 69. – pp. 447-455.

4. Comparison between Electrochemical Capacitors Dased on NaOH- and KOH-Activated Carbons / Roldan S. et al. // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24. – pp. 3422-3428.

**Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №13-08-00935_а, 2013-2015 гг.) и Минобрнауки России (проект № 675, 2014-2016 гг. Воронежский госуниверситет).*

DOPANTS BASED ON CARBON NANOTUBES WITH CONTROLLABLE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES*

Sergey Khantimerov
Research Associate,
E-mail: khantim@mail.ru
Nail Suleimanov
Leading Research Associate,
E-mail: nail.suleimanov@mail.ru
E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute RAS,
Kazan, Russia

ABSTRACT

An interaction of multiwalled conical carbon nanotubes (cCNTs) with hydrogen during their electrochemical treatment was studied. Temperature dependence of the conductivity was investigated using the four-probe Van der Pauw method. It was shown that the electrochemical hydrogen absorption leaded to a significant changing in the conductivity of carbon nanotubes. The use of carbon nanotubes with controllable electrophysical properties as dopants for composite materials is discussed.

Keywords: carbon nanotubes; composites; controllable properties.

Currently, the advanced composite materials on the base of polymer matrix doped by modified carbon nanotubes are of a great interest. An intensive research is carried out on the electrical and magnetic properties of CNTs for their use as emitters, EMI shielding materials, etc [1, 2].

This paper presents the results on studies of the electrical and magnetic properties of hydrogenated conical carbon nanotubes [3]. We assumed that the conductivity of cCNT could be changed by the intercalation of atomic hydrogen into their interlayer spacing. It has been suggested that the carbon sheet can react with atomic hydrogen. This hydrogen localized on the carbon π-orbitals, leads to the transition from sp^2 to sp^3 hybridization of the graphite band structure and therefore the metal-semiconductor-insulator junction [4]. The results obtained indicate that the electrochemical hydrogen absorption leaded to a significant reduction in the conductivity of carbon nanotubes (Fig.1).

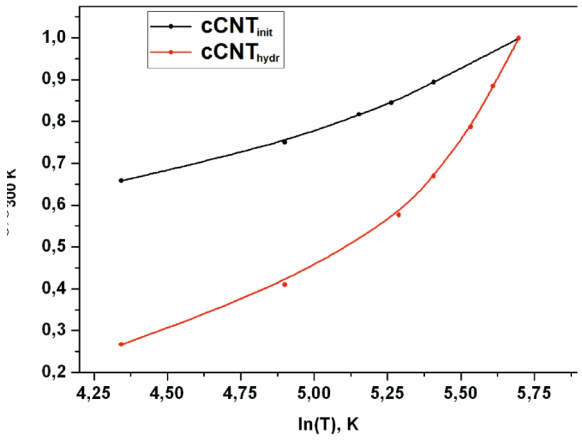


Fig.1 Thermal dependence of the conductivity of initial ($cCNT_{init}$) and hydrogenated ($cCNT_{hydr}$) conical carbon nanotubes.

Besides, the hydrogenation caused changes in magnetic properties of cCNTs. Thus, using the hydrogenation, one can vary the electrical and magnetic parameters of CNTs and as a result the parameters of composite materials based on modified carbon nanotubes.

References:

1. A comparative study of EMI shielding properties of carbon nanofiber and multi-walled carbon nanotube filled polymer composites / Yang Y.L. et al. // J. Nanosci Nanotechnol. – 2005. – Vol. 5. – pp. 927-931.

2. Determination of the DC electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube films and graphene layers from noncontact time-domain terahertz measurements / Dadrasnia E. et al. // Advances in Condensed Matter Physics. – 2014. – Vol. 1. – pp. 1-6.

3. Effect of electrochemical treatment on structural properties of conical carbon nanotubes / Khantimerov S.M. et al. // Applied Physics A. – 2013. – Vol. 113. – pp. 597-602.

4. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidance for graphane / Elias D.C. et al. // Science. – 2009. – Vol. 323. – pp. 610.

**The reported study was supported by RFBR, research project No. 14-08-31384.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОУГЛЕРОДНОЙ БУМАГИ НА ОСНОВЕ УНТ «ТАУНИТ-М»

Уразов Максим Николаевич
м.н.с.,
e-mail: urazov.mn@mipt.ru
Лизунова Анна Владимировна
н.с.,
e-mail: anna.lizunova@gmail.com
Волков Иван Александрович
к.ф.-м.н.,
e-mail: volkov256@yandex.ru
Иванов Виктор Владимирович
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН,
e-mail: ivanov.vv@mipt.ru
Московский физико-технический институт,
Россия, г. Долгопрудный
Хрустов Владимир Рудольфович
к.т.н., с.н.с.,
e-mail: khrustov@iep.uran.ru
Никонов Алексей Викторович
к.ф.-м.н., н.с.,
nikonov@iep.uran.ru
Институт электрофизики УрО РАН,
Россия, г. Екатеринбург

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO-CARBON PAPER BASED ON CNT «TAUNIT-M»

Maxim Urazov
Jr. Researcher,
e-mail: urazov.mn@mipt.ru
Anna Lizunova
Researcher,
e-mail: anna.lizunova@gmail.com
Ivan Volkov
PhD in Phys&Math,
e-mail: volkov256@yandex.ru
Victor Ivanov
DScPhys&Math, member of the RAS,
e-mail: ivanov.vv@mipt.ru
Moscow Institute of Physics and Technology,
Dolgoprudny, Russia

Vladimir Khrustov
PhD in Engineering, Senior Researcher,
e-mail: khrustov@iep.uran.ru
Alexey Nikonov
PhD in Phys&Math, Researcher,
e-mail: nikonov@iep.uran.ru
Institute of Electrophysics, UB RAS,
Ekaterinburg, Russia

АННОТАЦИЯ

Образцы наноуглеродной бумаги, полученные из многослойных углеродных нанотрубок «Таунит-М», обладают достаточно высокой эластичностью. Плотность и удельная проводимость возрастают с уменьшением толщины бумаги, при этом проводимость достигает уровня 10 $(Ом \cdot см)^{-1}$ при толщине около 100 мкм. Микроструктура бумаги характеризуется высокой степенью однородности изотропного расположения углеродных нанотрубок, что подтверждается анализом изображений в растровом электронном микроскопе.

ABSTRACT

Nanocarbon paper samples, which were made from multi-layer carbon nanotubes "Taunit-M", have sufficiently high elasticity. The density and the conductivity increases with decreasing thickness of the paper, while the conductivity reaches a level of 10 $(Ohm \cdot cm)^{-1}$ at a thickness of about 100 microns. The microstructure of the paper is characterized by a high degree of uniformity of the isotropic arrangement of carbon nanotubes, which is confirmed by the analysis of images using scanning electron microscope.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; наноуглеродная бумага; растровая электронная микроскопия; однородность; проводимость; плотность.

Keywords: carbon nanotubes; carbon nanopaper; scanning electron microscopy; uniformity; conductivity; density.

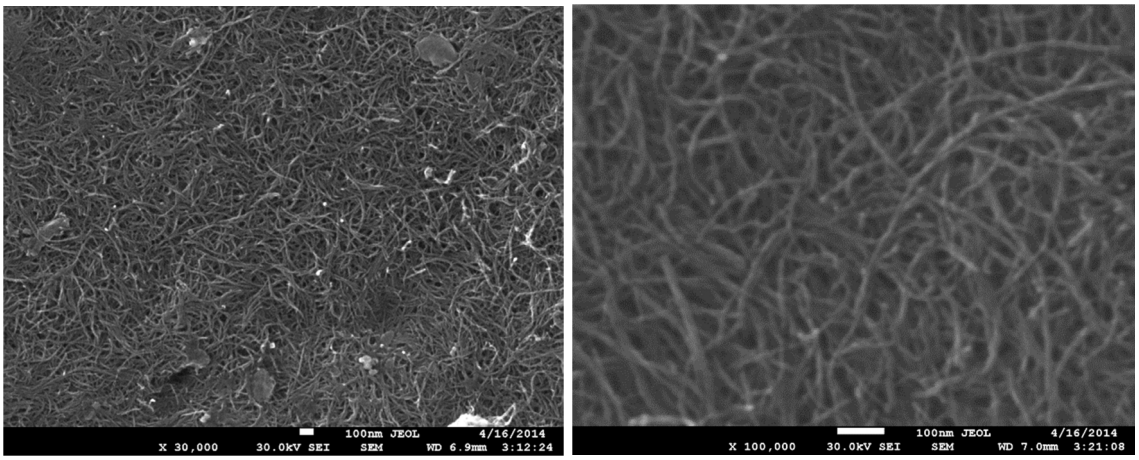
Получение и исследования структуры и свойств наноуглеродной бумаги (УНБ) открывают возможности широкого ряда перспективных применений углеродных нанотрубок (УНТ) в энергетике, электронике, медицине и других отраслях. В настоящее время реализуется одно из наиболее массовых применений УНБ в качестве электромагнитных экранов. Высокая слоевая проводимость нанотрубок в УНБ в сочетании с большой открытой удельной поверхностью позволит использовать данный материал в качестве электродов суперконденсаторов с двойным электрическим слоем и анодов литий-ионных батарей без несущего фольгового металлического коллектора.

В настоящей работе в качестве исходного продукта использовались очищенные многослойные УНТ марки «Таунит-М» («ООО НаноТехЦентр» г. Тамбов). Единичные УНТ по данным просвечивающей электронной микроскопии

(JEM-2100, JEOL) характеризуются средним внешним (10,4 ± 1,0 нм) и внутренним (3,6 ± 0,3 нм) диаметрами, которые имеют переменные значения по длине и деформированные дефектные стенки. В качестве примесей присутствуют неструктурированный углерод (1,2 масс. %) и наночастицы остаточного катализатора (0,8 масс. %).

В основе методики получения УНБ лежит метод фильтрации под давлением однородной дисперсии с УНТ на нанопористом фильтрующем материале. В качестве фильтрующего материала использовали фторопластовую гидрофильную мембрану с наноразмерными порами. После ультразвукового диспергирования получаемая водная дисперсия с УНТ вливается на фильтр, вода отжимается приложением избыточного давления. После полного отжима промывочной жидкости полученная бумага отделяется от фильтра и сушится под гнетом.

Микроструктуру полученных образцов УНБ исследовали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F (JEOL). Было установлено, что средний эффективный диаметр нановолокна на поверхности углеродной бумаги составляет (9,1 ± 0,5) нм, видимая эффективная длина – (348,4 ± 17,4) нм, степень однородности расположения нановолокон – (64,5 ± 3,2)%.



(а) (б)

Рисунок 1 – Изображения поверхности наноуглеродной бумаги с увеличением x30 000 (а) и x100 000 (б)

Для образцов УНБ разной толщины в диапазоне 100 - 500 мкм исследовали проводимость 4-контактным методом и плотность методом обмера и взвешивания. Как видно из графиков на рисунке 2, проводимость и плотность УНБ монотонно возрастают при уменьшении толщины бумаги. Причем проводимость быстро возрастает с увеличением плотности, что логично объясняется ростом числа контактов между соседними волокнами при повышении плотности их укладки в бумаге. Очевидно, что при реализованном уровне проводимости именно количество контактов и контактные сопротивления между отдельными УНТ являются лимитирующими факторами проводимости УНБ. Максимальная проводимость УНБ на уровне 10 $(Ом \cdot см)^{-1}$, реализованная при толщине образцов около 100 нм, оказалась несколько ниже наибольших значений, известных из литературы (~30 $(Ом \cdot см)^{-1}$) [1, 2].

В дальнейших исследованиях целесообразными подходами для повышения слоевой проводимости УНБ должны быть способы повышения плотности укладки УНТ и способы модификации поверхности УНТ с целью уменьшения контактных сопротивлений.

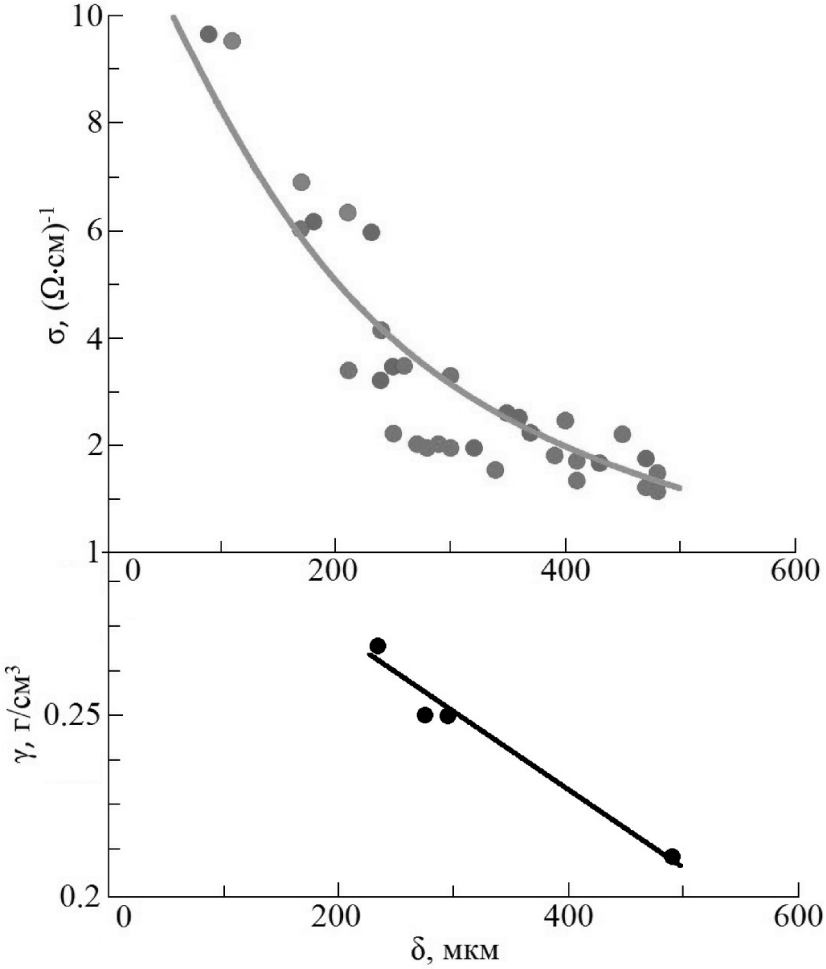


Рисунок 2 – Зависимости проводимости и плотности слоя наноуглеродной бумаги от толщины

Список литературы:

1. Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper / Imai M. et al. // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70 (10). – pp. 1564-1570.

2. Tang, Y. Synergistic effect on electrical conductivity of few-layer graphene/multi-walled carbon nanotube paper / Y. Tang, J. Gou // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – pp. 2513-2516.

О ПРИМЕНЕНИИ НАНОМАТЕРИАЛА «ТАУНИТ» ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И РЕСУРСА СОЕДИНЕНИЙ В КОНСТРУКЦИЯХ ИЗ ПКМ

Вермель Владимир Дмитриевич
д.т.н., начальник НТЦ НПК
Титов Сергей Анатольевич
начальник сектора,
e-mail: s_titov@inbox.ru
Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского,
Россия, г. Жуковский
Корнев Юрий Витальевич
к.т.н.,
Никитина Екатерина Александровна
к.х.н.,
Институт прикладной механики РАН,
Россия, г. Москва

ABOUT USE OF NANOMATERIAL "TAUNIT" FOR INCREASE OF STRENGHT AND FATIGUE DURABILITY OF JOINTS IN CFRP CONSTRUCTION

Vladimir Vermel
DScTech, deputy head science and production center,
Sergey Titov
Head of sector,
Central Aerohydrodynamic Institute,
Zhukovsky, Russia
Yuri Kornev
PhD in Engineering,
Ekaterina Nikitina
PhD in Chemistry,
Institute of Applied Mechanics RAS,
Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Проведено компьютерное моделирование свойств наномодифицированной клеевой композиции (НМК) на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с добавками углеродного наноматериала «Таунит». Показано, что эффективной добавкой для повышения механических сдвиговых показателей клеевой композиции на основе эпоксидной матрицы являются открытые углеродные нанотрубки. Установлено, что введение углеродных нанотрубок в клеевые композиции приводит к увеличению их упругих свойств на 20 – 25 %. Экспериментально показано, что применение НМК в болтовых соединениях приводит к повышению прочности соединения на 18 % и усталостной долговечности не менее чем в 4 раза.

ABSTRACT

Computer simulation of properties of the nanomodified glue composition (NMC) on the basis of ED-20 epoxy with additives of the carbon nanomaterial "Taunit" is carried out. It is shown, that an effective additive for increase of mechanical shearing indicators of glue composition on the basis of an epoxy matrix - are open carbon nanotubes. Eestablished that bringing in of carbon nanotubes to glue compositions leads to increase in their elastic properties by 20 – 25%. The application of NMC in bolted joints leads to increase of strength of joints for 18% and fatigue durability more than 4 times.

Ключевые слова: моделирование; композиционные материалы; наномодифицированная клеевая композиция; нанотрубки; наноиндентирование; прочность; болтовые соединения.

Keywords: simulation; sandwich-type composite; nanomodified glue composition; nanotubes; nanoindentation; strength; bolted joints.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) все шире применяются в изделиях авиационной техники. Однако, современные авиационные конструкции имеют большое количество соединений, как ПКМ-ПКМ, так и ПКМ-металл. В качестве крепежных элементов наиболее часто используются металлические болты или заклепки. Таким образом, в современном самолете насчитывается тысячи узлов и соединений с сотнями тысяч болтов и заклепок. Общая масса крепёжных элементов может достигать нескольких тонн. Обеспечение необходимой прочности соединений достигается, прежде всего, использованием избыточного материала, обеспечивающего снижение действующих напряжений. Повышение прочности соединений позволяет сократить их массу. Повышение ресурса соединений также должно существенно сказаться на снижении трудоемкости обслуживания самолета.

При механическом изготовлении отверстий под крепежный элемент на кромках и обработанной поверхности образуются дефекты типа микротрещин, ворсистости, сколов связующего, расслоений, рис.1. Эти дефекты в сочетании с концентраторами напряжений в виде отверстий и вырезов могут приводить к уменьшению прочности и усталостной долговечности деталей из ПКМ [1, 2].

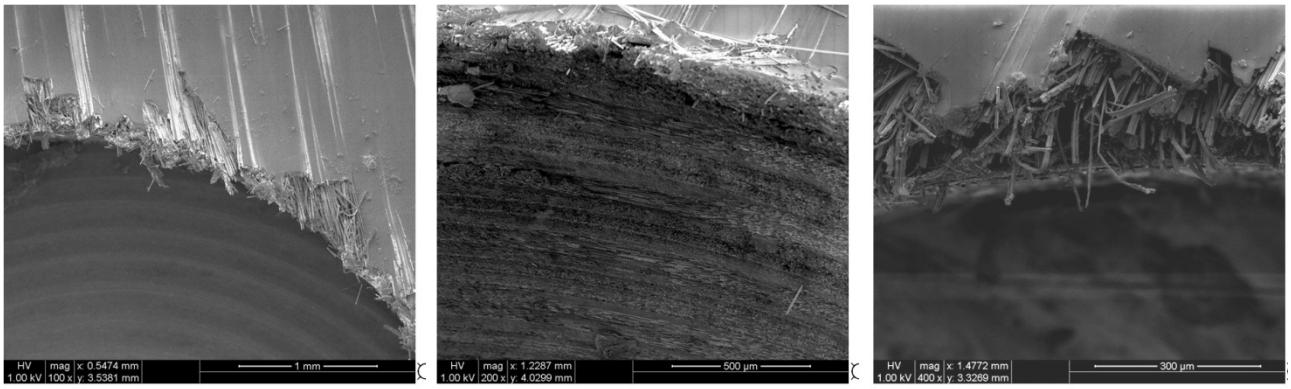


Рисунок 1 – Дефекты на кромках деталей из ПКМ, возникающие при механической обработке - фрезеровании и сверлении

Негативные последствия механической обработки в деталях из полимерных композиционных материалов, можно минимизировать следующими основными способами:

- во-первых, уменьшить степень разрушения кромок путем повышения качества обработки за счет подбора инструмента и режимов обработки композиционного материала, [3, 4];
- во-вторых, разработать на основе стандартной клеевой композиции модифицированную композицию холодного отверждения с высокой прочностью на растяжение, сжатие, сдвиг, и применить её при установке крепежа.

Проведено компьютерное моделирование, которое показало, что одной из наиболее эффективных добавок для повышения механических сдвиговых показателей клеевой композиции на основе эпоксидной матрицы являются открытые углеродные нанотрубки. Для них частицы наполнителя удерживаются фрагментами эпоксидных цепей как водородными, так и Ван-дер-Ваальсовыми дисперсионными силами.

Для экспериментальной оценки эффективности технологии залечивания дефектов и упрочнения зон концентрации напряжений специалистами ФГУП «ЦАГИ» совместно с ООО НПФ «Техполиком» и Тамбовским государственным техническим университетом предложена наномодифицированная клеевая композиция (НКК), в которой в основу клея конструкционного назначения введен углеродный наноматериал «Таунит» (2% по массе) [5], представляющий собой углеродные нанотрубки.

В результате применения НКК на образцах, имитирующих металло-композитное соединение, экспериментально показано, что заполнение наномодифицированной клеевой композицией зазора между кромками отверстия в пластине из углепластика и металлическим стержнем (штифтом) повышает статическую прочность при растяжении (нагрузка прикладывается к штифту и пластине). Пластины из углепластика имели различные виды укладки волокон: продольную и комбинированную при сочетании продольной укладки с укладками под углом 45^0 и 90^0. Результаты испытаний показали, что при устранении дефектов за счет применения наномодифицированной клеевой композиции прочность при разрушении образцов из углепластика увеличивается. Одной из существенных причин является реализация плотных посадок и существенное сокращение концентраторов напряжения в сопряжении отверстие-болт. Для образцов с продольной укладкой волокон 0^0 (100%) увеличивается на 56.6%, а для образцов с комбинированной укладкой волокон: продольной 0^0 (25 и 61.5%), и укладкой под углом 45^0 (50 и 30.8%) и под углом 90^0 (25 и 7.7%) увеличивается в диапазоне от 18.7 до 20.5%.

Усталостная долговечность образцов соединений со сложной укладкой волокон при применении в зазоре между штифтом и отверстием наномодифицированной клеевой композиции увеличилась не менее чем в 4 раза. Сравнение производилось по минимальному значению усталостной долговечности

упрочненных образцов с максимальным значением усталостной долговечности исходных образцов.

Список литературы:

1. Вермель, В.Д. Применение наномодифицированной клеевой композиции для повышения прочности и долговечности элементов конструкций из композиционных материалов / В.Д. Вермель, А.М. Доценко, С.А. Титов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 4(2). – С. 394-398.

2. Сопоставление технологий обработки элементов конструкций из полимерных композиционных материалов / Вермель В.Д. [и др.] // Оборонная техника. – 2012. - Вып. 8-9. – С. 57-61.

3. Machining of composite materials / Abrao A.M. et al. – London, 2010.

4. Drilling polymeric matrix composites / Capello E. et al. // Machining Fundamentals and Recent Advances. – Springer Verlag, 2008. – pp. 167-194.

5. Об исследовании оптимального содержания наночастиц в клеевых соединениях // Вермель В.Д. [и др.] // Механика и наномеханика структурно-сложных и гетерогенных сред. Успехи, проблемы, перспективы: Сб. трудов Всеросс. конф., приуроченной к 20-летию ИПРИМ РАН. – М.: Альянстрансатом. – 2010. – С. 72-77.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Савин Валерий Васильевич
д. ф.-м.н., профессор,
e-mail: VVSavin@kantiana.ru
Чесноков Алексей Викторович
д.т.н., профессор,
e-mail: ACHesnokov@kantiana.ru
Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Россия, г. Калининград
Трензенок Сергей Олегович
директор,
e-mail: s@nanoarmatura.com
ООО «Знаменский Композитный Завод»,
Россия, г. Калининград

PROSPECTS CARBON NANOMATERIALS PRODUCTION OF FIBERGLASS PRODUCTS

Valeriy Savin
DScPhys&Math, Professor,
e-mail: VVSavin@kantiana.ru
Aleksey Chesnokov
DScTech, Professor,
e-mail: ACHesnokov@kantiana.ru
Immanuel Kant Baltic Federal University,
Kaliningrad, Russia
Sergey Trenzenok
Director
e-mail: s@nanoarmatura.com
Znamensky Composite Factory
Kaliningrad, Russia

АННОТАЦИЯ

Работа направлена на разработку физико-технологических основ получения углеродных наноматериалов, создание опытно-промышленной установки получения углеродных наноматериалов; оптимизацию технологических параметров получения углеродных материалов заданного состава и структуры, удовлетворяющих технологическим условиям производства стеклопластиковых изделий; оптимизацию процесса изготовления стеклопластиковых изделий с целью повышения их физико-механических характеристик.

ABSTRACT

The work focused on the development of physical and technological bases for the production of carbon nanomaterials, the creation of a pilot plant for carbon nanomaterial;

optimization of process parameters for obtaining carbon materials of specified composition and structure satisfying the conditions of production of glass fiber technology products; optimization of the manufacturing process of fiberglass products in order to improve their physical and mechanical characteristics.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; стеклопластик; физико-механические характеристики.

Keywords: carbon nanomaterials; fiberglass; physical and mechanical properties.

Знаменский Композитный Завод (Калининградская область) – научно-производственная компания, основным видом деятельности которой является производство стеклопластиковой композитной арматуры, композитного винилового шпунта для берегоукрепления, композитных круглых и профильных труб (столбы для заборов и дорожных знаков) и полиэфирных профилей. Ассортимент предприятия является уникальным и пользуется спросом не только в РФ, но и далеко за ее пределами. Композитные материалы являются материалами будущего благодаря своей высокой прочности, легкости и низкой цены и уже давно завоевали признание во всем мире.

При использовании нанодобавок для производства композитных материалов и изделий из них ввиду слабой изученности этого вопроса приходится на начальном этапе исследований действовать практически методом проб и ошибок. Актуальным направлением исследований является: анализ влияния введения нанодобавок на свойства материала по сравнению с аналогичным материалом без нанодобавок; анализ влияния на свойства композита способа введения нанодобавок в связующее, в отвердитель, затем смешение со смоляной частью или ввод нанодобавок в смоляную часть, затем смешение с отвердителем; анализ влияния на свойства стеклопластика концентрации нанодобавок в связующем.

Контроль за качеством и работы по улучшению выпускаемой продукции являются одним из приоритетных направлений работы ЗКЗ; налажены тесные связи с ФГАОУ ВПО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» в сфере нанотехнологий и изучения технологий изготовления стеклопластиковых изделий. Освоение новых технологий, внедрение современных материалов, выпуск новых видов продукции являются приоритетными направлениями в деятельности завода.

Арматура композитная стеклопластиковая (англ. fibre-reinforced plastic rebar, FRP rebar) является аналогом традиционной металлической арматуры. Изготавливают данную арматуру на основе стекловолокна. Полимерная арматура по характеристикам ничем не уступает металлической, и соответствует всем современным требованиям.

Производство композитной стеклопластиковой арматуры ведется с использованием высоких технологий и отвечает все современным стандартам качества. Внешний вид неметаллической арматуры не сильно отличается от ее металлического аналога – это стержень со спиральной рельефностью.

Знаменский Композитный Завод с 13 августа 2014 года запустил производство собственной модификации композитной арматуры под брендом «Наноарматура» с повышенными техническими характеристиками, превосходящую обычную композитную арматуру на 20%.

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рахметулина Лидия Анатольевна
аспирант
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор
Финаенов Александр Иванович
д.т.н., профессор
Неверная Ольга Геннадьевна
к.х.н., доцент
Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовский государственный технический университет им.Гагарина Ю.А.
Россия, г. Энгельс
Email:lidiyarah@mail.ru

ALTERNATIVE TECHNOLOGY DEPOSITION OF COPPER COATINGS ON CARBON MATERIALS

Lidia Rahmetulina
Postgraduate Student
Andrey Yakovlev
DScTech, Professor
Alexander Finaenov
DScTech, Professor
Ol'ga Nevernaya
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University Gagarin Y.A.
Russia, Engels

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено влияние обработки поверхности углеродного материала в растворе активации на основе меди на структуру и пористость покрытия.

ABSTRACT

The effect of surface treatment of the carbon material in a solution of copper-based activation on the structure and porosity of the coating.

Ключевые слова: металлизация; углеродный материал; подготовка поверхности.

Keywords: metallization; carbon material; surface preparation.

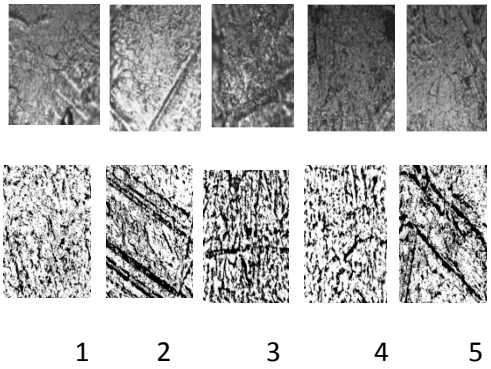
В настоящее время актуально применение электропроводящих материалов, предназначенных для создания экранов, защитных конструкций, устройств, обеспечивающих экранирование электрических, магнитных, электромагнитных полей,

инфракрасных излучений, а также биологическую защиту от их вредного воздействия на человека. Материал с требуемыми свойствами получают химико-гальваническим методом нанесения металлического покрытия, обеспечивающим сплошное двухстороннее никелевое или никелево-медное покрытие материала толщиной от 1 до 12 мкм соответственно, например, на поверхности, выполненные из полимерных, базальтовых, стеклянных, кремнеземных, графитовых материалов. Другой, не менее значимой областью применения металлизированных углеродных материалов, является обеспечение улучшения электропроводности и уменьшения переходного сопротивления в зоне контакта углеродного материала и токоподводящей цепи. Металлизированные углеродные материалы все чаще находят применение в качестве токоотводов в химических источниках тока.

Наиболее распространенным способом металлизации углеродных материалов, обеспечивающим хорошую адгезию металлического покрытия, является химическое нанесение тонкого (от 1 мкм) слоя металла с последующим гальваническим наращиванием до необходимой толщины.

В данной работе предлагается способ предварительной активации поверхности углеродного материала в растворах на основе Cu(I) с целью последующей химической металлизации. В работе проводится сравнение свойств химически нанесенного медного покрытия с предварительной активацией по классической схеме и предлагаемой. Проведено исследование микроструктуры поверхности диэлектрика после меднения. Как видно из рис. 1, полученные образцы обладают сопоставимой сплошностью и равномерностью покрытия. Таким образом, образцы из углеродного материала марки «Графлекс», обработанные в растворе одновалентной меди, приобретают более развитую поверхность с большим количеством центров кристаллизации, чем при активации поверхности кислым раствором хлорида олова и спиртовым раствором нитрата серебра.

Рисунок 1 – Микроструктура поверхности углеродного материала до и после различных способов активации (а) (увеличение х 1200) и его преобразование в бинарное (черно-белое) (б) с помощью программы «Микрошлиф». 1 – исходная поверхность УМ; 2 – активация в растворе олова; 3 – активация в растворе Cu(I) + пг; 4 – активация в растворе серебра и олова; 5 –активация в растворе Cu(I)



При этом использование раствора одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций на этапе подготовки поверхности к химической металлизации. Нанесение химическим способом медного подслоя позволяет получать при последующем электрохимическом наращивании качественные блестящие медные покрытия.

Обработка в разработанных растворах на основе меди обеспечивает закрепление необходимого количества активатора на поверхности и достаточно высокую адгезию металла покрытия к подложке. Пористость покрытия равно распределена по всей поверхности и имеет одинаковое значение.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО ОЛИГОГРАФЕНА В КАЧЕСТВЕ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД

Полетаев Андрей Игоревич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
e-mail: ap2006@rambler.ru
Московский физико-технический институт,
Россия, г. Москва
Ботин Александр Сергеевич
к.ф.-м.н., с.н.с.,
e-mail: alexbotin@yandex.ru
НИИ Скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,
Россия, г. Москва
Буравцев Владимир Николаевич
д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
e-mail: vbur@mail.ru
Николаев Андрей Владимирович
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
e-mail: gentoorion@mail.ru
Институт химической физики РАН,
Россия, г. Москва

APPLICATION OF OXIDIZED OLIGOGRAPHENE AS ACTING BASIS FOR THE DETOXICATION GASEOUS AND LIQUID MEDIA

Andrey Poletaev
DScBiophys, Head of Laboratory,
e-mail: ap2006@rambler.ru
Moscow Institute of Physics and Technology,
Moscow, Russia
Alexander Botin
PhD in Biophysics, Senior Researcher,
e-mail: alexbotin@yandex.ru
N.V. Sklifosovsky Institute of Emergency Medicine,
Moscow, Russia
Vladimir Buravtsev
DScBiophys, Head of Laboratory,
e-mail: vbur@mail.ru
Andrey Nikolaev
PhD in Biophysics, Researcher,
e-mail: gentoorion@mail.ru
Institute of Chemical Physics RAS,
Moscow, Russia,

АННОТАЦИЯ

Получена новая форма кислородсодержащего расширенного графита, которая после многократной химической модификации и термоактивации приводится к получению материала со стопками углеродных слоев меньшей кратности (5-10), вплоть до одиночных листов графена. Авторы данной работы вводят новую классификацию данного вида материала и рассматривают его как Окисленный ОлигоГрафен (ООГ). Приведенные результаты испытаний ООГ в качестве действующей основы для детоксикации газовых и жидких сред указывают на перспективность возможных биотехнологических применений ООГ.

ABSTRACT

It is obtained a new form of an oxygen-containing expanded graphite, which after repeated thermal activation and chemical modification results in a material with piles of carbon layers at the multiplicity of (5-10), until the single sheet of graphene. The authors of this paper introduce a new classification of this type of material and see it as an Oxidized OligoGraphene (OOG). The results of tests OOG as acting basis for the detoxification of gaseous and liquid media indicate a promising potential biotechnological applications OOG.

Ключевые слова: окисленный олиграфен; детоксикация.

Keywords: oxidized oligographene; detoxification.

Модифицированный кислородсодержащий графит (МКГ) – оригинальный аналог хорошо известного и широко распространенного терморасширенного графита (ТРГ). Один из вариантов российской технологии получения МКГ запатентован в 2003 году [1]. Было обнаружено, что МКГ образует прочные «комплексы» с микроорганизмами [2]. Материалы типа МКГ и ТРГ обладают очень высокой поглотительной емкостью, особенно по отношению к гидрофобным соединениям (1:30 – 1:100). По этой причине такие материалы эффективно используются для очистки водных растворов и суспензий от широкого спектра органических загрязнений (от бензола до масел). Поскольку оболочки бактерий и вирусов, а также многие токсины гидрофобны, формы графита, полученные путем термодеструкции, могут эффективно сорбировать и удерживать токсины, антибиотики, вирусные частицы, патогенную микрофлору и многие ксенобиотики (например, диклофенак) [3-5]. Приведенные факты указывают на возможные биотехнологические применения МКГ.

Электронная микроскопия различных образцов МКГ показала, что этот материал представляет собой стопки графеновых листов с кратностью 5-10 в зависимости от технологии приготовления. Многократная химическая модификация и термоактивация позволяет получать материал со стопками меньшей кратности, вплоть до одиночных листов графена. Эти наблюдения позволили считать, что мы имеем дело с окисленным олиграфеном (ООГ). Были исследованы различные технологические варианты получения ООГ, и был

определен оптимальный с точки зрения соотношения функциональных характеристик и стоимости получаемого сорбента.

Было показано, что ООГ может быть использован в нескольких областях: как действующая основа и модификатор для энтеросорбентов – препаратов для профилактики и лечения широко распространенных патологий путем связывания и выведения из желудочно-кишечного тракта патогенных веществ и микроорганизмов; в качестве иммуносорбента – основного биоактивного компонента тест-систем для иммунодиагностики вирусных инфекций; поглотителя для очистки воды от вредных примесей, в том числе биологических; поглотителя для стерилизации воздуха. Для микробиологической очистки газовых смесей ООГ использовали в фильтрах типа «кипящий слой» для избегания «проскока» микроорганизмов через мелкодисперсный сорбент. Испытания проводили на экспериментальной базе (виварий с макаками-резус) ИМБП РАН.

Исследование стерилизации жидких сред показало, что ООГ фильтры способны задерживать и инактивировать до 10^6 клеток на 1 мг сорбента. Исследование фильтров на основе ООГ показало, что вода из загрязненного открытого источника (городской пруд) после однократной фильтрации через патрон с ООГ приобретает свойства питьевой воды в соответствии с санитарными показателями. Наличие окисленных углеродных остатков наделяет ООГ способностью связывать ионы тяжелых металлов. Наибольшей эффективностью обладали фильтры, комбинирующие ООГ с активированным углем. В этом варианте фильтр способен удалять не только ионы металлов, но и ионы хлора.

Использование ООГ для очистки газовых смесей имеет ещё одну привлекательную перспективу: химическая модификация углеродных остатков (окисление) позволяет легировать сорбент с каталитическими добавками, которые, например, могут окислять окись углерода до двуокиси, а также выполнять другие функции детоксикации.

Сорбенты на основе ООГ могут служить основой для создания комплексных систем с введением дополнительных компонент, имеющих специфические сорбционные характеристики. Это позволяет считать, что сорбенты на основе ООГ являются перспективным материалом для разнообразных применений в области экологии окружающей среды и эндоэкологии – нормализации параметров внутренней среды организма.

Список литературы:

1. Пат. 2198137 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Модифицированный графит и способ его получения / Головач О.С., Махонин И.К., Фесенко А.В., Щербаков В.А.; Чебышев А.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Омега-Холдинг». – № 2002111254/12; заявл. 26.04.02; опубл. 10.02.03.

2. Пат. 2327517 Российская Федерация, МПК B01J 20/20, C01B 31/04. Сорбент на основе ультрадисперного графита для детоксикации и стерилизации жидких и газообразных сред и способ его получения / Буравцев В.Н, Чебышев А.В., Ботин А.С., Николаев А.В., Попова Т.С.; заявитель и патентообладатель Буравцев В.Н,

Чебышев А.В., Ботин А.С. – № 2007105452/15; заявл. 14.02.07; опубл. 27.06.08, Бюл. № 18. – 13 с.: ил.

3. Взаимодействия вирусов гриппа А и В с углеродсодержащим сорбентом / Иванова В.Т. [и др.]. // Вопросы вирусологии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С. 40-43.

4. Пат. 2329505 Российская Федерация, МПК G01N 33/531. Способ получения иммуносорбента для связывания вирусоспецифических антител / Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Баратова Л.А., Тимофеева А.В., Буравцев В.Н., Николаев А.В.; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Научно-исследовательский институт вирусологии им. Д.И. Ивановского Российской академии медицинских наук, Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. – № 2007105449/15; заявл. 14.02.07; опубл. 20.07.08, Бюл. № 20. – 8 с.

5. Изучение адсорбционных свойств УДУСа в отношении клеток метициллинорезистентного штамма Staphylococcus aureus (MRSA) / Тимофеева А.В. [и др.] // Биологически активные вещества микроорганизмов прошлое, настоящее, будущее: материалы Всеросс. симп. с международ. участием. – Москва, 2011. – С. 160.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАНОАЛМАЗОВ

Петров Игорь Леонидович
ООО «СКН»,
Россия, г. Снежинск
e-mail: snelion@mail.ru

MODERN TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR THE PRODUCTION OF NANODIAMONDS

Igor L. Petrov
LLC «SKN»,
Snezhinsk, Russia

АННОТАЦИЯ

Рассматриваются технологические решения, ведущие к снижению стоимости производства наноалмазов. Новая конструкция камеры синтеза, модифицированная шашка с повышенным выходом алмазного шихтового материала, высокоэффективная линия предварительной очистки сырого шихтового материала, модифицированный способ очистки наноалмазов, особенности применения кавитации для диспергирования полидисперсных суспензий. Предлагаемые решения позволяют повысить производительность, снизить себестоимость, разнообразить ассортимент выпускаемой продукции и минимизировать экологическую нагрузку при производстве наноалмазов.

ABSTRACT

Examines technological solutions leading to the reduction in the cost of production of nanodiamonds. New camera design synthesis, the modified saber with increased diamond output charge material, a high performance line pre-treatment of raw charge material, a modified method of purification of nanodiamonds, features of application of cavitation for dispersion of polydisperse suspensions. The proposed solutions allow to increase productivity, reduce costs, diversify product range and to minimize the environmental burden in the production of nanodiamonds.

Ключевые слова: наноалмазы; камера синтеза; кавитационный диспергатор; фракции наноалмазов.

Keywords: nanodiamonds; cell fusion; cavitation disperser; the fraction of nanodiamonds.

При производстве наноалмазов каждый этап влияет на конечный результат, как с технической, так и с экономической точки зрения. Комплексная работа была направлена, чтобы улучшить все доступные показатели производства.

С учетом опыта эксплуатации камер синтеза во ВНИИТФ, нами была разработана камера синтеза наноалмазного шихтового материала, имеющая минимальную стоимость в изготовлении и практически не имеющая сварных швов. Единственный шов на обечайке камеры изготавливается методом электрошлакового сплавления. Таким образом обеспечивается прочность в зоне соединения не менее 80% от прочности основного металла. Отсутствие сварных соединений увеличивает надежность и долговечность

камеры, уменьшает толщину стенок, весовые характеристики и главное – стоимость изготовления. Система крышек и стяжек–компенсаторов обеспечивает необходимую герметичность и своевременное гашение энергии взрыва. Базовая конструкция камеры имеет емкость 4 м^3, что позволяет подрывать шашки до 2,5 кг в водяной оболочке и 1,2 кг в ледяной оболочке. Выбрана марка стали для изготовления камеры, которая удовлетворяет комплексу механических свойств и не вносит примеси, затрудняющие процесс очистки, в материал. Шихта накапливается в водной среде, выгрузка осуществляется простым открытием задвижки. Предлагаются различные конструкции затворов в зависимости от регламента проведения взрывных работ на предприятиях, ведущих синтез материала. Прототип камеры выдержал более 10 000 подрывов без видимых изменений в конструкции. Регламент обслуживания прост и не требует квалифицированного персонала. Камера может производиться на различных предприятиях России, что позволяет выбрать оптимального изготовителя.

Изучалось влияние формы шашки классического состава и способа инициирования на количество и состав шихтового материала. Исследовались 7 форм зарядов с различными схемами установки взрывателей. С одной стороны, цилиндрическая форма шашки дала максимальный относительный массовый выход материла, в сравнении с классическими формами зарядов. Однако, была найдена форма шашки, дающая на серии подрывов увеличение на 28% выхода шихтового материала в сравнении с шашкой цилиндрической формы. Разработка зафиксирована в режиме ноу-хау, подготовлена заявка на патент. Разработаны и изготовлены литьевые формы, выполнены эксперименты по выбору плотности материала заряда.

Иногда заказчик продукции требует таких характеристик шихтового материала или наноалмазов, которые отличаются от производственных представлений о том, что лучше, а что хуже. Вне зависимости от применяемых нами схем получения наноалмазов, необходимо проведение предварительной очистки исходного шихтового материала. Кроме того, чистая шихта используется в ряде применений, поэтому была разработана линия, позволяющая проводить комплексную обработку исходной шихты в больших объемах. Была проведена работа по изучению кинетики растворения примесей металлов в исходной шихте. Введено дополнительное оборудование и технологические процессы для уменьшения количества металлических примесей. Решаемые задачи установки – нейтрализация аммиака, фильтрование, растворение примесей металлов и концентрирование твердой фазы шихты. Базовая установка позволяет единовременно обрабатывать до 700 литров суспензии шихтового материала. Перемещение суспензии и пасты в процессе обработки – вакуумное. Установка легко перестраивается, масштабируется целиком или отдельными узлами, входящими в ее состав. Кроме того, отдельные ее части используются в процессе промывок и сгущения наноалмазов при окислении неалмазного углерода. Квалификация обслуживающего персонала соответствует уровню допуска к электрооборудованию на производстве.

Исследовано влияние качества воды на характеристики конечного продукта и создана установка водоподготовки, позволяющая минимизировать примеси, приходящие в продукт с водой. Состав оборудования установки меняется в зависимости от технических характеристик исходной воды. Разработана конструкция системы фильтрации и предварительной обработки воды, позволяющая снизить стоимость установки в пять раз по сравнению с аналогичными, имеющимися на рынке.

На сегодня предприятие имеет три схемы производства, позволяющие выпускать различные виды наноалмазов. Реализованы способ очистки шихты от неалмазных форм углерода озоном; модифицированная технология «борной очистки» и очистка шихты кислотно-марганцевым способом. Первые два варианта подробно описаны, последний способ встречается не так часто. Необходимость введения нового способа обусловлена требованием заказчиков иметь наноалмазы с положительным дзета-потенциалом. Озоновая и борная очистка дают отрицательный знак заряда. Ранее во ВНИИТФ-РФЯЦ был отработан кислотно-хромовый способ очистки шихты. Несмотря на то, что мы разработали технологический процесс использования хромовых отходов для производства пигмента красителей, регламент контроля отходов такого производства дорогостоящий и ответственный. Перманганат калия был применён, как реагент, обладающий большой окислительной способностью. Его стандартный окислительно-восстановительный потенциал в растворе имеет большее значение, нежели для хромовой кислоты: +1,53 В для перманганата калия по сравнению с + 1,36 В для хромовой кислоты в кислой среде. Расчетная себестоимость полного технологического процесса меньше, чем кислотно-хромового, работа с отходами производства существенно проще. При стремлении получить предельно низкое количество несгораемых примесей у наноалмаза, применение комплексного подхода к очистке позволяет получать значение несгораемого остатка в пределах 0,1-0,3 %.

В 1997 году наша команда получила патент на изобретение на способ изготовления суспензий наноалмазов при воздействии ультразвуком. Исследование вопроса показало, что ультразвуковая волна приводит к коагуляции наноалмазов в суспензиях; было предложено использовать кавитацию как способ разрушения агрегатов наноалмазов в жидкостях. В 2007 году на эту тему было подано две заявки на патенты: способ получения гальванических электролитов нами поддерживается в состоянии патента, а способ диспергирования наноалмазов в жидкостях был открыт для всеобщего использования в России.

Работа Н. Петровой, проделанная на основе разработок Т.М. Губаревич, позволила нам увеличить выход фракций 10-30 нм и 100 нм на 10-15% из полидисперсного состояния. Разработан и изготавливается специализированный кавитационный диспергатор, позволяющий с высокой эффективностью разрушать агрегаты в жидкостях. На сегодня мы получаем три рабочих фракции 10-30, 70-100, 3000 нм. Каждая фракция находит свое применение у различных заказчиков.

Наша запатентованная разработка в области гальванических покрытий была внедрена в Индии, на предприятии по изготовлению ткацкого оборудования. Для наших заказчиков был разработан способ получения наноалмаза, модифицированного бором. Получены предельные характеристики для моторных масел, применяемых в бензиновых двигателях. Содержание наноалмазов фракции 30 нм при этом не превышает 0,01-0,03%. Коэффициент трения и характеристики износа превосходят известные аналоги. Ведется работа по созданию масел для дизельных двигателей. На сегодня мы имеем заказы на продукцию с использованием наноалмазов, которая нигде в печати не рассматривалась.

Сегодня существует ряд факторов, которые тормозят внедрение этого перспективного материала для использования в современных разработках. Однако, есть реальные предпосылки для развития направления.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ. ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Новик Александр Александрович
Инженер-разработчик,
ЗАО «Ультразвуковая техника — ИНЛАБ»,
Россия, г. Санкт-Петербург
e-mail: novik.jr@gmail.com

ULTRASONIC DISPERGATION IN NANOMATERIAL'S TECHNOLOGIES. LABORATORY AND INDUSTRIAL DEVICES

Alexander Novik
Research Engineer,
LLC «Ultrasonic technique — INLAB»,
St. Petersburg, Russia
e-mail: novik.jr@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены существующие на сегодняшний день наноматериалы, получаемые с применением технологии ультразвукового диспергирования. Даны теоретические основы технологии, проведен обзор современного лабораторного, полупромышленного и промышленного ультразвукового оборудования для производства наноматериалов.

ABSTRACT

The article presents currently existing nanomaterials which are obtained with application of ultrasonic dispergation. The theoretical foundations of technology are given, modern laboratory, semi-industrial and industrial ultrasonic equipment has been reviewed.

Ключевые слова: ультразвук; диспергирование; кавитация.
Keywords: ultrasound; dispergation; cavitation.

Ультразвуковое диспергирование – это способ получения ультрадисперсных материалов (до 300 – 100 нм) в жидкой среде [1]. Измельчение происходит за счет возникновения кавитационных пузырьков в жидкости, которые, схлопываясь, создают ударную волну с давлением порядка сотен МПа и температурой до 8800 К [2]. Обратная волна с отрицательным давлением, вследствие растягивающего действия, разрушает окружающие частицы. Схема кавитационного измельчения частиц керамики представлена в [3].

Для возникновения кавитации в жидкой среде необходимо создать акустические колебания. Интенсивность колебаний при отсутствии внешнего давления для воды составляет 2,5 Вт/см^2, для спирта – 3 – 5 Вт/см^2. Для создания колебаний такой интенсивности подходят магнитострикционные и пьезокерамические электроакустические преобразователи. В зависимости от задач, они могут иметь различное исполнение и рабочие параметры.

Экспериментально доказана эффективность ультразвукового диспергирования для следующих материалов: аэросил (*Licea-Claverie, A.,* 2013), наножидкости на основе частиц оксида алюминия (*Isfahani, A. H. M.,* 2013), частицы кремния, покрытые метагидроксидом алюминия (*Wyss, H. M.*, 2003), нанокомпозиты на основе тиоацетамида кадмия(II) (*Ranjbar, M.*, 2013), карбонат кальция (*Kow, K. W.*, 2009), нанокристаллическая целлюлоза (*Blachechen, L. S.*, 2013), легирующие добавки на основе нитрата церия (*Zaferani, S.H.*, 2013), биополимерные покрытия на основе пуллулана (*Introzzi, L.*, 2012), проводящие чернила на основе меди и углеродных нанотрубок (*Forsman, J.*, 2013), металлофталоцианины (*Fang W.*, 2015), сложные полимерные соединения на основе хитина (*Szumilewicz, J.*, 2006), ферроцен (*Srinivasan C.*, 2005), высокоактивный метакаолин (*Feng, D.*, 2004), графен (*Stengl, V.*, 2011), оксид графена (*Oh, W. Ch.*, 2010), поливиниловый спирт (*Smeets, N. M. B.*, 2010), биокерамика на основе гидроксиапатита (*Poinern, G. J. E.*, 2011), неорганические фуллереноподобные композиты (*García-Lecina, E.*, 2013), латекс (*Materials Chemistry and Physics 143*, 2013), магнетит (*Banert, T.*, 2004), никель (*Mora, M.*, 2009), карбид кремния (*Celichowski G.*, 2009), композиты на основе перлита и оксида титана (*Giannouri, M.*, 2013).

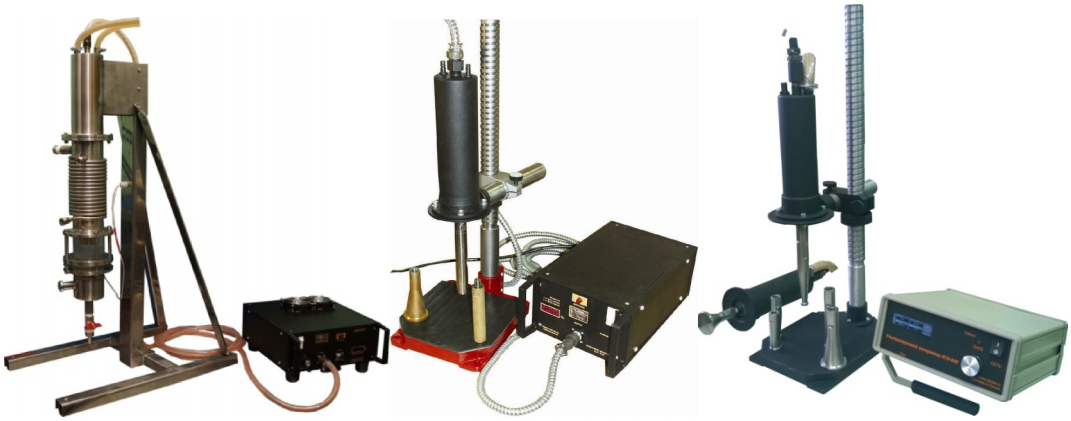


Рисунок 1 – Ультразвуковые лабораторные установки

На рис. 1 представлен внешний вид различных ультразвуковых установок, разрабатываемых и производимых ЗАО «Ультразвуковая техника — ИНЛАБ». Установки предназначены для исследования воздействия интенсивных ультразвуковых колебаний на жидкие среды при различной мощности и частоте, в непроточной или проточной камере диспергатора. Установки обладают высокой производительностью, позволяющей эффективно их использовать в производстве наноматериалов.

Список литературы

1. Новик, А.А. Исследование процесса ультразвукового диспергирования керамических материалов в жидких средах: дисс. … канд. техн. наук: 05.09.10: защищена 26.06.13 : Новик Алексей Александрович. – СПб., 2013. – 131 с.

2. Brennen, C.E. Cavitation and bubble dynamics / C.E. Brennen. – Oxford University Press, 1995. – 84 с.

3. Аганин, А.А. Кумулятивное сжатие кавитационных пузырьков в жидкости / А.А. Аганин // XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Лобачевские Чтения 2012». – Казань, 2012. – URL: http://kpfu.ru/docs/f606019019/aganin.pdf.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РЕАКТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ (НАНО)СТРУКТУРИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Кишибаев Канагат Кажмуханович
м.н.с.,
Ефремов Сергей Анатольевич
д.х.н., профессор, акад. НАН РК, заместитель директора,
Нечипуренко Сергей Витальевич
к.т.н., заведующий лабораторией композиционных материалов,
Тасибеков Хайдар Сулейманович
к.х.н., ассоциированный профессор, заведующий кафедрой
Наурызбаев Михаил Касымович
д.т.н., профессор, акад. НАН РК, директор,
e-mail: nauryzbaev@cfhma.kz
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Казахстан, г. Алматы
Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н., профессор, академик МАНЭБ, главный научный сотрудник,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Карпачев Владимир Владимирович
Заслуженный работник сельского хозяйства, д.с.-х.н., профессор,
академик МАНЭБ, директор,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк

MODIFIED THERMOSETS BASED ON NANOSTRUCTUREDACTIVE CARBONS

Kanagat Kishibayev
Junior Researcher,
e-mail: kanagat_kishibaev@mail.ru
Sergey Efremov
Professor, Aad. NAS RK, Deputy Director,
e-mail: efremsa@mail.ru
Sergey Nechipurenko
Head of the laboratory composite materials,
e-mail: nechipurenkos@mail.ru
Khaidar Tasibekov
Associate Professor,
Head of the Chair analytical, colloid chemistry and technology of rare elements,
e-mail: Tasibekov@kaznu.kz
Mikhail Nauryzbayev
Professor, Acad. NAS RK, Director,
e-mail: nauryzbaev@cfhma.kz
Center of physical and chemical methods of research and analysis,

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
Nadezda Voropaeva
DScChem, akad. MANEB,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Vladimir Karpachev
DSc of Agricultural Sciences, Akad. MANEB, Professor, Director
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведена модификация активных углей на основе сополимера фурфурола полиэфирной смолой и исследованы сорбционные характеристики полученных (нано)материалов различного состава (на примере изучения процессов сорбции метанола и толуола).

ABSTRACT

In this work the modification of activated carbons based on a copolymer polyester resin and furfural Sorption characteristics of the (nano) materials of different composition(for example, study the sorption of methanol and toluene).

Ключевые слова: модификация; активные угли; сополимер фурфурола; полиэфирная смола; сорбционные характеристики; наноматериалы; метанол; толуол.

Keywords: modification; activated carbons; copolymer furfural; polyester resin; sorption characteristics; (nano) materials; methanol and toluene.

Модификация активных углей (АУ) с использованием полимеров позволяет получать новые наноматериалы различного функционального и конструкционного назначения. В данной работе проведена модификация АУ на основе сополимера фурфурола полиэфирной смолой и исследованы сорбционные характеристики полученных (нано)материалов различного состава (на примере изучения процессов сорбции метанола и толуола). Из полученных результатов следует, что наилучшей сорбционной емкостью по отношению к метанолу и толуолу обладает АУ на основе сополимера фурфурола (реактопласта) без полиэфирной смолы, имеющий развитый объем микро- и мезопор. Низкая сорбционная емкость АУ на основе сополимера фурфурола (реактопласта) с введением полиэфирной смолы по отношению к метанолу и толуолу обусловлена, вероятно, плавлением полиэфирной смолы при карбонизации и блокировкой систем микро- и мезопор, образующихся при термодеструкции пространственно-сшитой полимерной структуры, формирующейся из термореактивного мономера - фурфурола. Активные угли с такой пористой структурой и высокой механической прочностью могут найти широкое применение в качестве основы катализаторов и химических поглотителей (в санитарной очистке отходящих газов, системах жизнеобеспечения, детоксикации почв, сточных вод и т.п.). Катализаторы на основе исследованной углеродной матрицы могут быть использованы в противогазовой технике, нефтехимическом синтезе, в производстве химико-фармацевтических препаратов и др.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПАРАФИНА ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ И РЕКУПЕРАТИВНЫХ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: Energynano@yandex.ru

USE OF THE NANOMODIFIED PARAFFIN FOR REGENERATIVE AND RECUPERATIVE SYSTEMS OF ACCUMULATION OF THERMAL ENERGY

Alexander Shchegolkov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: Energynano@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены особенности применения различных теплообменных устройств и материалов, используемых в системах накопления тепловой энергии. Выявлены недостатки в существующих конструкциях, связанные с низкой эффективностью и загрязнением различными бактериями. Предложено использовать наномодифицированный парафин для систем рекуперации тепловой энергии.

ABSTRACT

Features of use of various heatexchange devices and materials which are involved in their design are considered. The shortcomings of the existing designs connected with low efficiency and pollution by various bacteria are revealed. It is offered to use the nanomodified paraffin for systems of recovery of thermal energy.

Ключевые слова: теплоаккумулирующий материал; парафин; углеродные нанотрубки.

Keywords: heat-retaining material; paraffin; carbon nanotubes.

Для обеспечения эффективности процессов, связанных с вентиляцией, циклическим охлаждением или нагревом, необходимо реализовать быстрое по времени накопление теплоты с небольшим временем удержания и последующей отдачей тепла. К таким процессам относятся процессы вентиляции воздуха в отапливаемых помещениях [1], салонах автобусов и автомобилей, а также самоспасателях с экзотермическими реакциями. Для таких процессов применяются рекуперативные и регенеративные теплообменники. В качестве материалов, в которых происходит накопление теплоты, выступают различные металлы или сплавы [1-3]. В случае агрессивных сред могут применятся различные полимерные материалы, такие как лавсан. В тоже время, как показывает практика, при их применении наблюдается целый ряд негативных эффектов, в первую очередь это коррозионные явления, формирование на рабочих поверхностях болезнетворных бактерий и плесени; кроме того, полимеры имеют низкую эффективность, что приводит к

увеличению их массо-габаритных характеристик [3]. Для решения указанных недостатков представленных материалов, необходимо использовать материал, который имел бы коррозионную устойчивость, высокую теплоемкость и возможность самоочистки от бактерий и плесени. В этом отношение актуально рассмотреть парафин, модифицированный углеродными нанотрубками (УНМ серии «Таунит») [4], который обладает более высокой теплопроводностью и способностью удерживать форму в широком температурном диапазоне как в режиме самоочистки, так и в рабочем процессе. Способность проводить электрический ток и при этом нагреваться, обеспечит самоочистку от бактерий и плесени за счет действия электрического тока и высокой температуры (около 100 ^{o}C), при этом модифицированный парафин сохраняет прежнюю форму. Наномодифицированный парафин может быть нанесен тонким слоем на тонкие силиконовые поверхности (рис. 1), которые в регенеративном или рекуперативном теплообменнике компонуются с целью создания устройства с низким аэродинамическим сопротивлением. Для подвода электрического тока предусмотрена система электродов, которая монтируется на силиконовую поверхность. Уровень питающего напряжения соответствует ПУЭ (7 редакция).

Наномодифицированный парафин и реализуемая на его основе система рекуперации (как в регенеративных теплообменниках, так и рекуперативных) имеет хорошие перспективы применения как в системах вентиляции больших промышленных помещений, так и в небольших установках, где требуется смена теплоносителя с промежуточным накоплением тепла и последующей отдачей новому потоку.

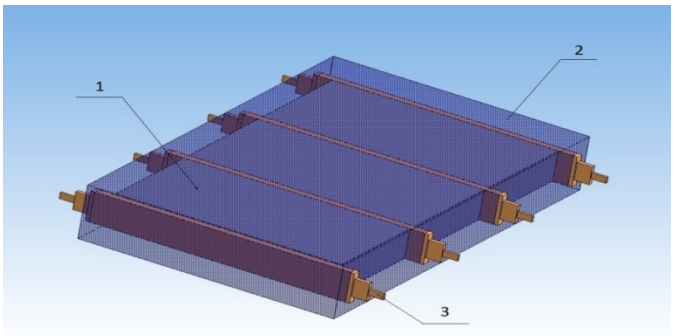


Рисунок 1 – Фрагмент материала на основе наномодифицированного парафина
1 – наномодифицированный парафин; 2 – силиконовая оболочка;
3 –электрические контакты

Список литературы:

1. Бурков, В.В. Алюминиевые теплообменники сельскохозяйственных и транспортных машин / В.В. Бурков. – М.: Машиностроение, 1985. – 339 с.

2. Васильев, Г.П. Теплохладоснабжение зданий и сооружений с использованием низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоев Земли. Монография / Г.П. Васильев. – М.: Граница, 2006. – 173 с.

3. Электротехнология / Басов А.М. [и др.]. – М.: Агропромиздат, 1985. – 256 с.

4. Пат. 2466333 Российская Федерация, МПК F24H7/00, B82B 1/00. Электротеплоаккумулирующий нагреватель / Калинин В.Ф., Щегольков А.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» ФГБОУ ВПО ТГТУ. – № 2011118301/06; заявл. 05.05.11; опубл. 10.11.12, Бюл. № 24. – 6 с.: ил.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Комаров Фадей Фадеевич
д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией элионики
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
e-mail: komarovF@bsu.by
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: nanotam@yandex.ru
Кривошеев Роман Михайлович
м.н.с. лаборатории элионики,
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com
Мильчанин Олег Владимирович
с.н.с. лаб. элионики,
Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Республика Беларусь, г. Минск

LUMINESCENCE OF POLYURETHANE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

Fadei Komarov
DScPhys&Math, Professor, Head of the Laboratory of Elionics
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
Alexey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
E-mail: nanotam@yandex.ru
Raman Kryvasheyeu
Junior Researcher of the Laboratory of Elionics,
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus
e-mail: kryvasheyeu@gmail.com

Oleg Milchanin
Senior Researcher of the Laboratory of Elionics,
Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Minsk, Belarus

АННОТАЦИЯ

Исследованы фотолюминесцентные свойства полиуретановых образцов, модифицированных добавками углеродных нанотрубок. Установлено, что введение в полиуретановую матрицу углеродных нанотрубок приводит к сдвигу основной полосы фотолюминесценции (ФЛ) в коротковолновую область и росту интенсивности полосы с увеличением концентрации добавки.

ABSTRACT

Luminescent properties of polyurethane modified with carbon nanotubes were examined. It was established that the addition of carbon nanotubes in the polyurethane matrix leads to a shift of the main PL band to shorter wavelengths and higher intensity of the band with increasing concentration of the additive is observed.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полиуретан; фотолюминесценция.
Keywords: carbon nanotubes; polyurethane; photoluminescence.

Известно, что уже небольшие добавки углеродных нанотрубок (УНТ) значительно изменяют свойства полимеров [1]. Широко исследуются процессы поглощения и отражения электромагнитного излучения полимерами с УНТ в широком диапазоне длин волн. С другой стороны, представляет интерес и исследование оптических свойств нано-структурированных полимерных материалов с УНТ в обычном видимом диапазоне излучений. Эффекты квантования в нано-структурах могут приводить к появлению уникальных оптических характеристик таких материалов, что может быть использовано для создания новых оптических покрытий и оптоэлектронных приборов.

На рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции от полиуретановых образцов, содержащих в качестве добавок углеродные материалы – «Таунит» (углеродные нанотрубки малого диаметра (≈ 15 нм) с минимальным разбросом по размерам и высоким аспектным числом) и таурит (смесь равномерно распределенных высокодисперсных кристаллических частиц окиси кремния в аморфной углеродной матрице). В чистом полиуретане наблюдается линия ФЛ с максимумом при 386 нм. Разложение спектра на полосы с гауссовой формой линии, показанное на рисунке, приводит к двум пикам ФЛ при 386 и 450 нм, что хорошо согласуются с данными работы [2]. Спектр ФЛ полиуретана связывался с рекомбинацией экситонов в основной цепи с бинафтил группой, которая присутствует как π-сопряженный компонент в полимере.

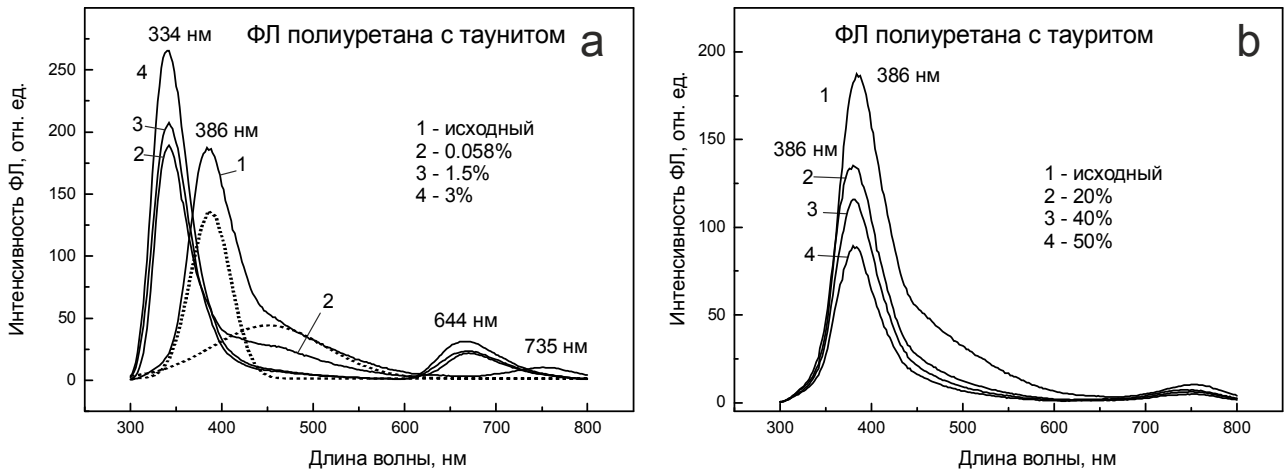


Рисунок 1 – Спектры ФЛ от полиуретана с добавками: «Таунита» (a) и таурита (b)

При введении в полиуретан «Таунита» наблюдается существенный сдвиг основной полосы ФЛ в коротковолновую область. При этом длинноволновое плечо ФЛ уменьшается в образце с концентрацией «Таунита» 0.058%, и отсутствует в образцах с 1.5 и 3% «Таунита». Полосы ФЛ всех образцов с таунитом расположены при 334 нм. Интенсивность полос ФЛ возрастает при росте концентрации «Таунита». Интенсивная ФЛ с длиной волны максимума, отличной от ФЛ полиуретана, может быть связана с функционализацией люминесцирующих групп полиуретана, то есть взаимодействием с УНТ.

В отличие от композита полиуретан-«Таунит», в образцах полиуретана с добавками 20, 40 и 50% таурита интенсивность ФЛ монотонно падала с ростом концентрации таурита. Это говорит о том, что таурит не взаимодействует с функциональными группами полиуретана, обеспечивающими его ФЛ.

Список литературы:

1. Углеродосодержащие минералы и области их применения / Борботько Т.В. [и др.]. – Минск: Бестпринт, 2009.

2. Study of photovoltaic performance of host-guest system comprising photoluminescent polyurethane and rhodamine B dye / Pokhrel B. et al. // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 122. – pp. 3316-3321.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК «ТАУНИТ» ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРБИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Мамулат Станислав Леонидович
Руководитель центра,
Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Россия, г. Москва
E-mail: slmamulat@mail.ru
Аншин Сергей Михайлович
Научный сотрудник,
Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Россия, г. Москва
E-mail: asm51@bk.ru
Кузнецов Денис Валерьевич
к.т.н., заведующий кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов
Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Россия, Москва
E-mail: dk@misis.ru

RESULTS OF APPLICATION OF CARBON NANOTUBES FOR THE MODIFICATION OF POLYMER-BITUMEN BINDERS FOR ROAD CONSTRUCTION

Stanislav Mamulat
Head of the center
National University of Science and Technology "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: slmamulat@mail.ru
Sergey Anshin
Research scientist,
National University of Science and Technology "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: asm51@bk.ru
Denis Kuznetsov
PhD in Engineering,
Head of the department of functional nanosystems and high temperature materials
National University of Science and Technology "MISIS"
Moscow, Russia
E-mail: dk@misis.ru

АННОТАЦИЯ

Применение углеродных нанотрубок «Таунит» позволило расширить низкотемпературную часть диапазона пластичности битумного вяжущего, модифицированного сополимерами стирол-бутадиена с существенным снижением вязкости полимер-битумного вяжущего при технологических температурах.

ABSTRACT

Application of carbon nanotubes “Taunit” has increased the low temperature part of the plasticity of the bitumen binder, modified styrene-butadien copolymers with decreasing the viscosity of the mixture under the processing temperature.

Ключевые слова: полимербитумные вяжущие; углеродные нанотрубки; модификаторы битумных вяжущих.

Keywords: polymer modified bitumen binders; carbon nano tubes; modifiers for asphalt binders.

Внедрение в РФ системы стандартов испытания физико-химических и реологических параметров Superpave позволило параметрически описать недостатки битумных вяжущих, затрагивающие прежде всего их эксплуатационные свойства при низких температурах. Так, испытания более 50-ти видов битумов (БНД и БНДУ), полимербитумных вяжущих (ПБВ) и резино-битумных вяжущих показали отсутствие вяжущих, обладающих требуемыми характеристиками для эксплуатации в регионах с минимальными температурами ниже -28°С, при том, что на ¾ территории РФ минимальные температуры достигают -34°С и ниже.

Увеличение низкотемпературной части диапазона пластичности битумного вяжущего с учетом действия факторов окислительного «старения» требует не только специальной подготовки битумного сырья для последующей модификации, но и расширения спектра применяемых модифицирующих материалов и добавок [1, 2].

Авторами была проведена совместная с сополимерами стирол-бутадиен-стирола модификация битума и «гибридного» (резино-полимер-битумного) вяжущего рядом пластифицирующих модификаторов и углеродными нанотрубками «Таунит». Перед введением в полимер-битумную композицию нанотрубки распределялись в пластифицирующих модификаторах с ультразвуковой обработкой в установке Helsher.

В результате, применение наряду с комплексным модификатором МПБ углеродных трубок «Таунит» позволило:

- расширить на 2°С диапазон пластичности со снижением эксплуатационной температуры с -28°С до -32°С;
- улучшить реологические характеристики композиции (рис.1);
- существенно снизить «технологическую» вязкость композиции при температуре 135°С.

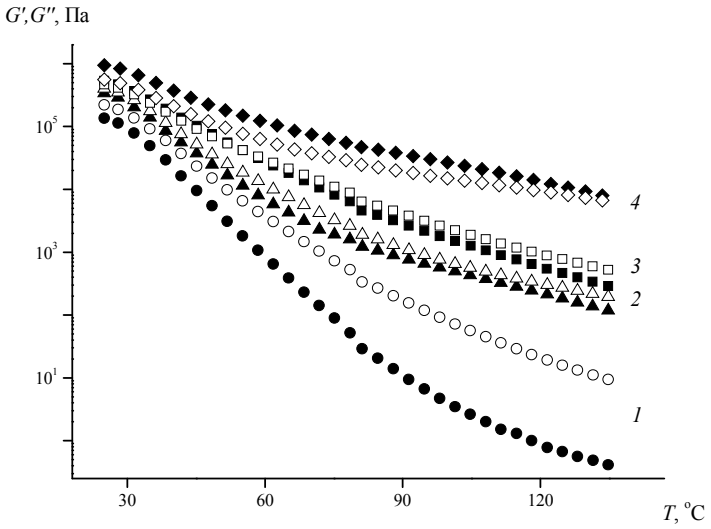


Рисунок 1 – Температурные зависимости модуля упругости (черные значки) и модуля потерь (светлые значки) битума марки 90/130 (*1*) модифицированного добавкой 1.25% смеси УНТ/МПБ и содержащего: 3.5% СБС и 10% каолина (*2*); 3,5% СБС и 10% АПДДР (*3*); 7,5% СБС и 10% АПДДР (*4*). Данные получены при частоте 10 $с^{-1}$

Список литературы:

1. Кинг, Г.Н. Свойства полимерно-битумных вяжущих и разрабатываемые в США методы их испытания / Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский // Новости в дорожном деле: Науч.-техн. информ. сб. – М.: Информавтодор, 2004. – Вып. 6. – С. 1-28.

2. Technical Guideline: The Use of Modified Bituminous Binders in Road Construction. – Pretoria: Asphalt Academy, 2007. – 100 p.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

Литовка Юрий Владимирович
д.т.н., профессор
Ткачёв Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Дьяков Игорь Алексеевич
к.т.н., доцент
Симагин Дмитрий Николаевич
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: polychem@list.ru

USING OF THE NANOMATERIALS IN ELECTROCHAMICAL COATING

Yury Litovka
DScTech, Professor
Alexey Tkachev
DScTech, Professor
Igor Dyakov
PhD in Engineering, Associate Professor,
Dmitriy Simagin
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: polychem@list.ru

АННОТАЦИЯ

Добавление наноуглеродных материалов (нанотрубок «Таунит», графена) в гальванические электролиты позволило получить покрытия с улучшенными качественными показателями. Для цинковых покрытий повышается коррозионная стойкость; для никелевых и хромовых – износостойкость и микротвёрдость; для покрытий благородными металлами снижается переходное электросопротивление и повышается износостойкость; для оксидных покрытий алюминия повышается износостойкость и повышается коэффициент теплоотдачи. Для всех покрытий добавление наноуглеродных материалов в электролиты приводит к снижению неравномерности покрытия.

ABSTRACT

The addition of nanocarbon materials (nanotubes "Taunit", graphene) in galvanic electrolytes allowed us to obtain coatings with improved quality indicators. For zinc coating increases the corrosion resistance; nickel and chrome – wear resistance and microhardness; for coatings of noble metals reduces the electro resistance and increases wear resistance; the oxide coatings of aluminum increases the wear resistance and increases the heat transfer coefficient. For all coatings, the addition of nanocarbon materials in the electrolytes reduces the non-uniformity of the coating.

Ключевые слова: наноуглерод; электрохимические покрытия; качественные показатели.

Keywords: nanocarbon; electrochamical coating; quality indicators.

Гальванические покрытия обладают ценными качествами, которые используют в различных технологиях для придания поверхности деталей специальных свойств: твёрдости, износостойкости, пористости, коррозионной стойкости и др. При этом в каждом конкретном случае наиболее важными могут являться разные показатели. Так, при покрытии подвижных контактов электронной аппаратуры благородными металлами (золото, серебро, палладий) главными являются такие свойства покрытия, как износостойкость и переходное электросопротивление. Для хромовых покрытий – износостойкость и декоративность. Для цинковых – коррозионная стойкость. При этом для всех без исключения гальванических покрытий одним из важнейших является показатель неравномерности.

Целью данной работы является повышение качественных показателей гальванических и электрохимических покрытий.

Поставленная цель достигается добавлением в электролиты углеродных нанотрубок (УНТ), зарегистрированных под торговой маркой «Таунит», а также графена.

В результате разработки и исследования процессов получения наномодифицированных покрытий хромирования, никелирования, цинкования, серебрения, палладирования, золочения в лабораторных условиях получены положительные результаты: покрытия получаются износостойкими (от 20 до 50% повышение износостойкости по сравнению с традиционными покрытиями), имеют высокую микротвёрдость (в 1,4 раза превосходящую обычные покрытия), повышенную коррозионную стойкость, низкую неравномерность. При этом наилучшие результаты получены при концентрациях углеродных нанотрубок в электролитах 60 – 100 мг/л.

Изменение свойств покрытий происходит вследствие того, что углеродные нанотрубки являются дополнительными центрами кристаллообразования. В результате покрытие получается мелкокристаллическим, плотным и, как следствие, износостойким и твёрдым.

Кроме того, наномодифицированные оксидные, цинковые и никелевые покрытия имеют высокие теплоотдающие свойства, что позволяет использовать их для повышения эффективности работы теплоотдающих элементов энергетического оборудования. Такие покрытия получаются при концентрациях углеродных нанотрубок в электролитах 600 мг/л.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МАРКИ «ТАУНИТ»

Леус Зинаида Григорьевна
к.х.н.,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Редкозубова Елена Петровна
инженер,
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

A METHOD FOR PRODUCING MASTERBATCHES OF “TAUNIT” CARBON NANOTUBES

Zinaida Leus
PhD in Chemistry,
e-mail: nanotam@yandex.ru
Elena Redkozubova
Engineer,
Alexey Tkachev
DScTech, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Настоящее исследование посвящено разработке концентратов углеродных наноматериалов производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов: «Таунит-М», графен многослойный марки «Таунит-ГМ» и их окисленных форм для эпоксидных смол.

ABSTRACT

In the present research, the development of masterbatches of the “Taunit-M” carbon nanomaterial and “Taunit-GM” multi-layered graphene produced at “NanoTechCenter” Ltd. (Tambov, Russia) and their oxidized forms for epoxy resins is considered.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; графен; концентраты; метод получения.

Keywords: carbon nanotubes; graphene; concentrates; method of obtaining.

«Таунит-М» представляет собой полученные CDV методом коаксиальные углеродные нанотрубки (УНТ) диаметром 8-15 нм, длиной более 2 мкм (ТУ 2166-001-77074291-2012). Удельная поверхность по адсорбции метиленового голубого составляет 300 $м^2/г$ по ГОСТ 13144. В работе использовались две окисленные формы «Таунита-М». Одну из них получают окислением «Таунита-М»

концентрированной азотной кислотой, вторую - гипохлоритом натрия. Функциональные группы, полученные методом окисления азотной кислотой, в основном представлены карбоксильными группами с их содержанием 0,4-1 ммоль/г. Механохимическое окисление УНТ гипохлоритом натрия в шаровой мельнице приводит к получению укороченных трубок с преимущественно гидроксильными группами на поверхности, хотя имеются также и карбоксильные функции.

Графен многослойный марки «Таунит-ГМ» (ТУ 2166-010-77074291-2013) представляет собой двумерные графеновые пластины толщиной до 15 нм. Удельная поверхность по адсорбции метиленового голубого составляет не менее 80 $м^2$/г по ГОСТ 13144 .

Выпускные формы всех этих материалов представляют собой водные пасты с хорошо дипергированными наночастицами с массовой долей их от 3 до 10 %. Поэтому было целесообразно исследовать возможность получения их концентратов на основе жидких эпоксидных смол через прямой контакт сырого углеродного материала с эпоксидной смолой. Исследование процесса удаления влаги на разных этапах получения концентрата подтвердило известный факт, что сушка водной пасты с целью последующего введения в смолу сухих наночастиц сопровождается сильнейшей агрегацией их, требующей затем сложного процесса диспергирования. Сушка же смеси исходной водной пасты с небольшим количеством эпоксидной смолы дает хороший результат. При этом при изготовлении смеси наблюдалось отделение прозрачных капель воды. Состояние дисперсии УНТ (0,5 масс. %) в эпоксидной смоле ЭД-22, полученной разбавлением сухого остатка смолой осталось тем же, что и в исходной водной пасте. Контроль качества дисперсий осуществляли с помощью оптического просвечивающего микроскопа марки Микромед 1 при увеличении в 400 раз. Хорошее состояние дисперсии и обнаруженный факт отделения воды при механическом смешивании водной пасты УНТ с эпоксидной смолой позволили предположить возможность получения концентратов нанотрубок в эпоксидных смолах из водных паст в определенных условиях. В качестве эпоксидных смол использовали жидкие смолы с динамической вязкостью при 25 ^{0}С 16 Па·с и менее (ЭД-20, ЭД-22, DER-330). Для реализации процесса использовали планетарную мельницу «PULVERIZETTE – 5», FRITSCH GmbH, Германия. В результате серии опытов было обнаружено, что процесс необходимо проводить в два этапа. Первый этап необходим для перемешивания и гомогенизации всего материала. На втором этапе осуществляется высокоэнергетическое воздействие на массу, приводящее к ее разделению на две фазы: жидкую водную и твердую, представляющую собой концентрат наноматериала в смоле. Для каждого этапа выбраны условия процесса: температурный и временной режимы, скорость вращения стаканов с материалом, размер и количество размалывающих шаров. Также были определены границы концентраций водных паст наноматериалов (2-10 масс. %), обеспечивающие положительный результат. Первая ступень обработки в планетарной мельнице осуществлялась с использованием небольшого количества шаров. В этих условиях

шло перемешивание и гомогенизация смеси. Затем количество шаров в массе увеличивали до получения удовлетворительного результата, заключающегося в том, что трубки с эпоксидной смолой отделялись от воды в виде порошка. Полученную суспензию фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» под вакуумом водоструйного насоса и дважды промывали на фильтре дистиллированной водой. Отделенная вода оставалась прозрачной в течение продолжительного времени, агломерации и седиментации не наблюдалось, что указывало на полное поглощение наноматериала смолой. Таким образом получали концентраты окисленных «Таунита-М» и «Таунита-ГМ» с массовой долей наночастиц 20±3 % в виде черных сыпучих неслеживающихся порошков. Порошкообразные концентраты подвергали сушке в вакуумном шкафу при температуре 80-100 ^{0}C. Разработанные концентраты представляют собой выпускные товарные формы и предназначены для модифицирования эпоксидных и других термореактивных смол. Кроме того, они являются исходным материалом для получения менее концентрированных составов в виде паст, гелей и дисперсий требуемых концентраций.

Концентрат при введении в модифицируемый полимер должен быть хорошо перемешан для получения гомогенной дисперсии, чтобы не имело места наличие зон полимера с разной концентрацией наночастиц. Для получения оптимальных результатов смешения концентрат сначала заливают небольшим количеством смолы и оставляют на 12 часов для набухания. Затем перемешивают со скоростью 500 об/мин и, наконец, со скоростью 5000 об/мин, при этом продолжительность процесса составляет не менее 30 мин. Хороший результат дает также трехвалковая мельница «EXAKT 80E», EXAKT, Германия. Концентраты могут разбавляться чистой эпоксидной смолой, или же они могут также вводиться в смесевые эпоксидные системы. С другой стороны, при разбавлении концентратов для определенных задач могут также использоваться органические растворители. Во всех этих случаях необходимо, чтобы все жидкие компоненты хорошо совмещались. Не рекомендуется первоначально разбавлять концентрат органическим растворителем из-за возможности агрегации нанотрубок.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ЦЕЛЬЮ ВЫДЕЛЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Кузнецова Наталия Юрьевна
Аспирант 2 года обучения,
e-mail: kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru
Финаенов Александр Иванович
д.т.н., профессор,
e-mail: carbon@techn.sstu.ru
Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор,
e-mail: aw_71@mail.ru
Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Энгельс

OPPORTUNITY ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS TO OBTAIN OF GRAPHENE PREPARATIONS

Nataliya Kuznetsova
Postgraduate of 2 years training,
e-mail: kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru
Aleksander Finaenov
DScTech, Professor,
e-mail: carbon@techn.sstu.ru
Andrei Yakovlev
DScTech, Professor,
e-mail: aw_71@mail.ru
Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University them. Yuri Gagarin,
Engels, Russia

АННОТАЦИЯ

Рассматривается возможность получения коллоидно-графеновых препаратов электрохимическим синтезом через стадию анодного окисления графита

ABSTRACT

Considered the possibility of obtaining colloidal- grapheneof preparation electrochemical synthesised through the stage of anodic oxidation of graphite

Ключевые слова: электрохимический синтез; анодное окисление графита; интеркалированный графит; терморасширенный графит; графен; графеновые препараты; коллоидно-графеновые препараты.

Keywords: electrochemical synthesis; anodic oxidation of graphite; intercalated graphite; thermally expanded graphite; graphene; graphene preparations; colloidal-graphene preparations.

В последнее время одним из перспективных направлений в области углеродных материалов является разработка методов получения и исследования графена и графеновых препаратов. Если рассматривать графен, как материал, то он обладает высокими значениями ряда характеристик. Это электропроводность, теплопроводность, значительная механическая прочность. Возникает возможность использовать материал с такими свойствами для создания суперконденсаторов, новых электронных приборов, сверхпроводников, наносенсоров и др. [1].

На сегодняшний день получение графена осуществляется путем расщепления графитовых структур на монослои и пачки углеродных слоев, которые на последующих стадиях наносятся в виде покрытий [2,3].

Такое направление является универсальным. Оно значительно расширяет область применения графеновых препаратов. Сложной задачей является стабилизация графенов до момента их осаждения по месту. Для этого сформировали задачу по получению графено-графитовых препаратов, которые представляют собой пачки графенов, состоящих из 4-10 слоев, и обладающих стабильными свойствами в водных и водно-органических растворах. Такие препараты, как правило, получают через стадию интеркалирования графита с последующим терморасширением.

Интеркалирование графита осуществляют химическим и электрохимическим способом. Химический способ является наиболее многостадийным и длительным, с низкой экологической безопасностью в связи с введением дополнительных окислителей. Электрохимический метод, наоборот, позволяет получать интеркалированные соединения графита (ИСГ) с заданными свойствами в управляемом режиме и в одну стадию.

При анодной обработке частицы окисленного графита обнаруживают структуру, соответствующую расслоению на отдельные пачки. При последующем терморасширении они расслаиваются с образованием терморасширенного графита (ТРГ). Насыпная плотность ТРГ может достигать 0,6-0,8 г/дм^3 высокотерморасширенного графита (ВТРГ), что свидетельствует о наличие в пачках графита всего 6-10 графеновых слоев [4].

Многочисленные эксперименты подтверждают возможность получения ТРГ в концентрированных серных кислотах с сообщением высокой удельной емкости графиту с низкой насыпной плотностью при использовании электрохимического способа. Так же можно проводить повторный цикл анодной обработки этих материалов. Это позволяет получать стабильные коллоидно-графеновые препараты.

Список литературы:

1. Novoselov, K.S. The rise of graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim // NatureMaterials. – 2007. – Vol. 6. – pp. 183-191.

2. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films / Li X. et al. // Nature Nanotech. – 2008. – Vol. 3. – pp. 538-542.

3. Hernandez, Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez // Nature Nanotech. – 2008. – Vol. 3. – pp. 563-568.

4. Получение графено-графитовых препаратов электрохимическим методом / Кузнецова Н.Ю. [и др.] // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сб. II Междунар. конф. молодых ученых в 2 т. Т. II. – Саратов, 2014. – С. 20-25.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ТЕРМОЭДС И ТЕРМОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$*

Калинин Юрий Егорович
д.ф.-м.н., профессор,
e-mail: Kalinin48@mail.ru
Макагонов Владимир Анатольевич
e-mail: vlad_makagonov@mail.ru
Ситников Александр Викторович
д.ф.-м.н., доцент,
e-mail: Sitnikov04@mail.ru
Воронежский государственный технический университет,
Россия, г. Воронеж

INFLUENCE OF CARBON ON THERMOPOWER AND THERMOVOLTAIC EFFECT IN THIN-FILM STRUCTURES BASED ON THE $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$

Jury Kalinin
DScPhys&Math, Professor,
e-mail: Kalinin48@mail.ru
Vladimir Makagonov
e-mail: vlad_makagonov@mail.ru
Aleksandr Sitnikov
DScPhys&Math, Associate Professor,
e-mail: Sitnikov04@mail.ru
Voronezh State Technical University,
Voronezh, Russia

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние углерода на температурные зависимости удельного электрического сопротивления, термоэдс и термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе полупроводникового твердого раствора $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$. В нанокомпозитах $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ – C установлены доминирующие механизмы электрической проводимости и их последовательная смена с ростом температуры. В слоистых структурах исследованных композитов с разным содержанием углерода обнаружен термовольтаический эффект.

ABSTRACT

Influence of carbon on the temperature dependences of electrical resistance, thermopower and thermovoltaic effect in thin-film structures based on semiconductor solid solution $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ have been studied. The dominant mechanisms of electrical conductivity and their succession changing with increasing temperature have been established in $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ – C nanocomposites. In layered structures of the studied composites with different carbon content thermovoltaic effect has been observed.

Ключевые слова: термоэлектрики; электрическая проводимость; термоэдс.

Keywords: thermoelectric; electrical conductivity; thermopower.

Образцы получены в атмосфере аргона P_{Ar} = 3,6×10^{-4} Torr методом ионно-лучевого распыления составной мишени, состоящей из основания на основе твердого раствора $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ с закрепленными на нем навесками углерода, с последующей конденсацией на ситалловые подложки. Объектами исследований электрических свойств и термоэдс были тонкопленочные образцы $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ - C толщиной от 2,5 до 3 μm. Термовольтаический эффект исследован в двухслойных структурах, в слоях которых концентрация углерода изменялась в широких пределах.

Методами рентгеновской и электронной дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированные пленки $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ – C являются наноструктурированными. Показано, что добавление углерода в твердый раствор $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ приводит к подавлению роста кристаллитов и снижению анизотропности тонких пленок $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ – C.

Исследования концентрационной зависимости удельного электрического сопротивления тонких пленок $Sb_{0,9}Bi_{1,1}Te_{2,9}Se_{0,1}$ – C при комнатной температуре показали, что она имеет S-образную кривую, типичную для перколяционных систем. Концентрационная зависимость термоэдс изменяется по кривой с максимумом при концентрации углерода ~ 13 ат. %.

Исследования низкотемпературных зависимостей удельного электрического сопротивления и термоэдс в области температур 77 – 300 К позволили установить последовательную смену доминирующих механизмов проводимости: прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми при температурах 77 – 150 К, прыжковая проводимость по ближайшим соседям при температурах 150 – 210 К, прыжковый механизм электропереноса с переменной длиной прыжка в хвосте локализованных состояний на краю зоны проводимости при температурах, близких к комнатным, сменяемый для образцов за порогом протекания переносом носителей заряда, возбужденных за край подвижности в нелокализованные состояния.

Температурные зависимости электрической проводимости и термовольтаического эффекта при высоких температурах имеют активационный характер, обсуждение природы которых носит дискуссионный характер.

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-97533).*

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ*

Усольцева Надежда Васильевна
д.х.н., профессор,
e-mail: nv_usoltseva@mail.ru
Смирнова Марина Викторовна
н.с.,
e-mail: m_yakemseva@yahoo.com
Смирнова Антонина Игоревна
к.ф.-м.н., с.н.с.,
e-mail: antonia_smirnova @mail.ru
Казак Александр Васильевич
к.х.н., с.н.с.,
e-mail: alexkazak86@gmail.com
Ивановский государственный университет,
Россия, г. Иваново
Гвоздев Александр Анатольевич
д.т.н., профессор,
e-mail: a.a.gvozdev@yandex.ru
Ивановская государственная сельскохозяйственная академия,
Россия, г. Иваново
Рожкова Наталья Николаевна
д.х.н., профессор,
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru
Институт геологии Карельского научного центра РАН,
Россия, г. Петрозаводск

FUNCTIONALNANOMATERIALS BASED ONMESOGENS AND CARBON NANOPARTICLES

Nadezhda Usol'tseva
DScChem, Professor,
e-mail: nv_usoltseva@mail.ru
Marina Smirnova
Scientific researcher,
e-mail: m_yakemseva@yahoo.com
Antonina Smirnova
PhD in Phys&Math, Senior researcher,
e-mail: antonia_smirnova @mail.ru
Alexandr Kazak
PhD in Chemistry, Senior researcher,
e-mail: alexkazak86@gmail.com
Ivanovo State University,
Ivanovo, Russia

AlexandrGvozdev
DScTech, Professor,
e-mail: a.a.gvozdev@yandex.ru
Ivanovo State Agricultural Academy,
Ivanovo, Russia
Natalia Rozhkova
DScChem, Professor,
Institute of Geology,
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru
Karelian Research Centre of RAS,
Petrozavodsk, Russia

АННОТАЦИЯ

С целью изучения влияния концентрации и типа углеродных наночастиц на физические и физико-химические свойства мезогенов, обладающих геликоидальными мезофазами, исследованы дисперсии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и шунгитового наноуглерода (ШУ) в матрицах эфиров холестерола и сегнетоэлектрической смеси «Felix» M 4851-050. Обсуждаются причины сходства и различий в проявлении физических и физико-химических свойств матриц, содержащих различные типы наночастиц.

ABSTRACT

In order to study the effect of the concentration and type of carbon nanoparticles on the physical and physico-chemical properties of mesogensshowing helical mesophases, the dispersions of multi-walled carbon nanotubes and shungitenanocarbon in the matrices of cholesterol esters and ferroelectric mixture «Felix» M 4851-050 were investigated. The reasons for the similarities and differences in the manifestation of the physical and physico-chemical properties of matrices containing different types of nanoparticles are discussed.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; шунгитовый наноуглерод; геликоидальные мезогены; реология; электрооптические свойства.

Keywords: multi-walledcarbon nanotubes; shungite nanocarbon; helical mesogens; rheology; electro-optical properties.

В области создания новых органических композиционных материалов особое место занимает сочетание жидких кристаллов (ЖК) и углеродных наночастиц [1]. На первый взгляд, ЖК и углеродные нанотрубки принадлежат к «различным мирам», но в последнее время появляется все больше информации, свидетельствующей об их большом сходстве: оба материала являются анизотропными; как и органические каламитные мезогены, нанотрубки могут формировать ЖК-фазы, они дополняют друг друга, обеспечивая взаимную ориентацию [1, 2]. Компоненты этих дисперсий по своим физико-химическим свойствам, с одной стороны, способны обеспечивать в различных устройствах

оптимальные характеристики по быстродействию, электропроводности и др., а с другой стороны – выдерживать высокие механические нагрузки, перепад температур, интенсивное световое облучение.

Среди ЖК-матриц очень перспективны геликоидальные мезогены – сегнетоэлектрики (СЭЖК) и холестерики (ХЖК), широко применяемые в электрооптике, трибологии, индикации температур и пр. [3]. Однако, публикации, касающиеся влияния углеродных наночастиц на эксплуатационные свойства геликоидальных мезогенов, носят противоречивый характер. В докладе обобщаются результаты изучения авторами влияния концентрации и типа диспергированных углеродных наночастиц (МУНТ и ШУ) на физико-химические и физические свойства различных матриц геликоидальных мезогенных соединений (СЭЖК и ХЖК типов). Объектами наших исследований являлись:

- жидкокристаллические матрицы: сегнетоэлектрическая смесь FelixM 4851-050 фирмы Clariant; представители ряда сложных эфиров холестерола, имеющие плоский полициклический фрагмент и алифатический заместитель различной степени протяженности;
- многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) «Таунит-М» (с наружным диаметром 8–15 нм, внутренним диаметром 4–8 нм, удельной поверхностью 300 $м^2/г$, чистотой > 98 %, производства ООО «НаноТехЦентр» Тамбов, Россия) [4];
- шунгитовый наноуглерод (ШУ) – получен из высокоуглеродистой шунгитовой породы Шунгит 1-разновидности (месторождение Шуньга). ШУ характеризуется многоуровневой фрактальной структурой, в основе которой лежат графеновые фрагменты, ~ 1 нм толщиной, формирующие турбостратные стопки и глобулярную композицию стопок со средним линейным размером 6 нм [5].

На основании изучения влияния МУНТ на мезоморфизм и термодинамику фазовых переходов СЭЖК и ХЖК-матриц была установлена общая тенденция к незначительному влиянию МУНТ (до 0,04 мас. %) на температурный диапазон существования N*-фазы и существенному расширению SmA*-фазы для СЭЖК и SmA – в случае ХЖК (на ~13°C при 0,04 мас. % МУНТ) [6, 7].

Исследование термотропногомезоморфизма ХЖК-матрицы с ШУ показало, что добавление этого углеродного наполнителя не влияет на ориентационный порядок ЖК, но расширяет температурный интервал существования SmA фазы. Качественно температурно-концентрационные зависимости мезоморфных свойств системы ХЖК–ШУ повторяют мезоморфизм систем ХЖК–МУНТ.

Реологические свойства дисперсий ШУ и МУНТ в температурном интервале существования SmA-, N*- и изотропной фаз имеют как сходства, так и различия. Имеется общая тенденция повышения модуля упругости (G’) при введении ШУ не менее, чем на 25% в N*-фазе. В тоже время, значение вязкости композиций ХЖК–ШУ по сравнению с системами ХЖК–МУНТ понижается, равно как понижается и значение упругости системы в SmA фазе [8].

Вероятно, частицы ШУ в системе ХЖК–ШУ при охлаждении являются зародышеобразователями сиботактической нематической фазы. В свою очередь,

сиботактические кластеры N*-фазы приводят к созданию более бездефектной структуры SmA-фазы, что и приводит к расширению температурного интервала ее существования.

Учитывая полученные результаты, мы также провели испытания трибологических свойств систем, где в качестве присадок к индустриальному маслу использовались ХЖК, дисперсии ХЖК–ШУ и ХЖК–МУНТ.

Список литературы:

1. Scalia, G. Liquid Crystals of Carbon Nanotubes and Carbon Nanotubes in Liquid Crystals / Liquid Crystals beyond displays. Chemistry, Physics, and Applications. Ed. by Quan Li // John Wiley & Sons, Inc. – 2012. – pp. 341-378.

2. Aggregates of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystal dispersions: experimental evidence and physical picture / Minenko S.S. et al. // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, No. 4. – pp. 454-459.

3. Stegemeyer, H. Liquid Crystals / H. Stegemeyer. – Darmstadt: Steinkopf, 1994. – 231 p.

4. ООО «НаноТехЦентр» – Таунит. URL: http://nanotc.ru.

5. Рожкова, Н.Н. Наноуглерод шунгитов / Н.Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.

6. Dispersions of multi–wall carbon nanotubes in ferroelectric liquid crystals / Yakemseva M. et al. // European Physical Journal E. – 2014. – Vol. 37, No 7.

7. Physical properties of cholesteric liquid crystals – carbon nanotube dispersions / Usol'tseva N.V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. (JPCS). – 2014. – Vol. 558. – pp. 012003.

8. Реологические характеристики дисперсий различных углеродных наночастиц в холестерических мезогенах как присадок к СОТС / Усольцева Н.В. [и др.] // Трение и износ. – 2015. – Т. 36, № 5. – С. 499-505.

**Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014–2016 гг., грант № 4.106.2014/К.*

РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В КРАЙНЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

Захарычев Евгений Александрович
к.х.н.,
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, г. Нижний Новгород
e-mail: zakharychev@list.ru

RADAR ABSORBING PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES/POLYMER COMPOSITES IN EXTREMELY HIGH FREQUENCY RANGE

Evgeniy Zakharychev
PhD in Chemistry
Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
Russia, Nizhny Novgorod
e-mail: zakharychev@list.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию радиопоглощающих свойств композитов на основе полимерного связующего и углеродных нанотрубок (УНТ) в частотных диапазонах 52-73 ГГц и 30-37 ГГц. В качестве наполнителей исследованы многослойные УНТ трех видов, отличающихся длиной и диаметром, а также функционализированные УНТ.

ABSTRACT

This work is devoted to the study of radar absorbing properties of carbon nanotubes (CNTs)/polymer composites in the frequency ranges 30-37 and 52-73 GHz. Three species of unmodified multi-walled CNTs differing by their length and diameter and one species of functionalized CNTs were investigated as fillers.

Ключевые слова: радиопоглощающие материалы; углеродные нанотрубки; нанокомпозиты.

Keywords: radar absorbing materials; carbon nanotubes; nanocomposites.

Нами было выполнен ряд работ по разработке радиопоглощающих материалов с УНТ для диапазонов 52-73 и 30-37 ГГц ГГц, а также по исследованию влияния функционализации УНТ на свойства радиопоглощающих материалов (РПМ) [1, 2].

Для частотного диапазона 52-73 ГГц исследовались материалы на основе эпоксидного связующего и УНТ марок «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД» (а также графита и технического углерода для сравнения). Массовая доля УНТ в композите варьировалась от 0,02 до 40 %. Целью работы было создание РПМ, обладающего гарантированными поглощающими свойствами во всем указанном диапазоне. Измерение радиопоглощающих свойств композитов проводили рупорным методом, и по максимальным (наихудшим) во всем диапазоне значениям

коэффициентов стоячей волны (КСВН) рассчитывали коэффициенты отражения на границе раздела фаз воздух–РПМ и коэффициенты поглощения. Соотношения коэффициентов отражения и поглощения для полученных композитов приведены на рис. 1а.

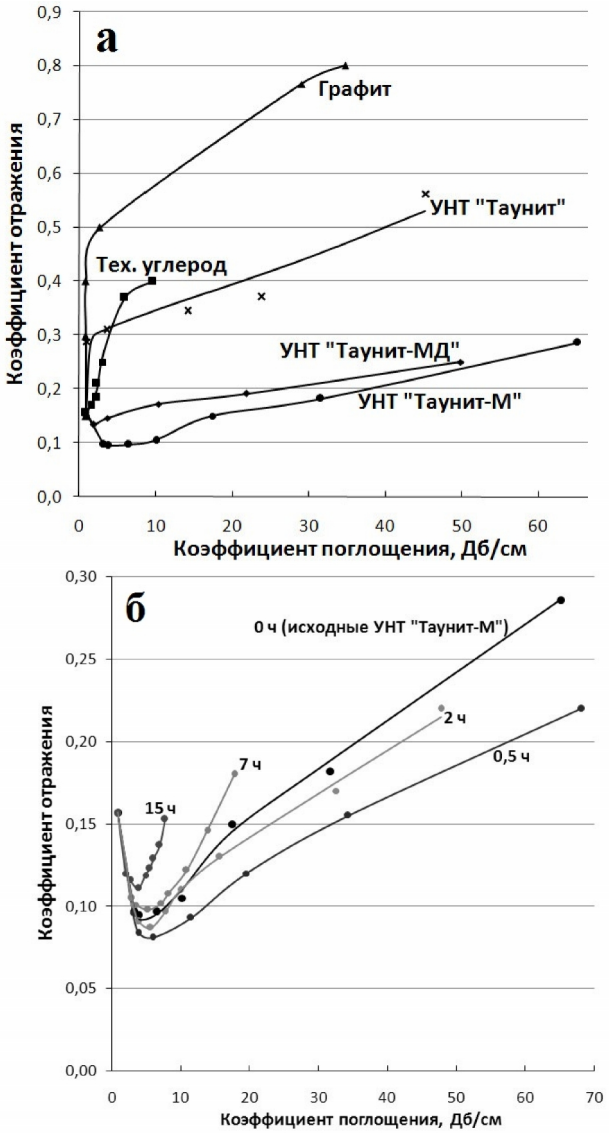


Рисунок 1 – Соотношение коэффициентов отражения и поглощения для РПМ с УНТ разных марок (а) и УНТ «Таунит-М» с разной продолжительностью функционализации (б)

Наилучшим соотношением поглощающих и отражающих свойств (т.е. минимальным коэффициентом отражения при равных коэффициентах поглощения) обладают композиты с УНТ марки «Таунит-М». Для данных УНТ были проведены исследования по влиянию их функционализации в смеси серной и азотной кислот на свойства РПМ. Аналогичные соотношения коэффициентов отражения и поглощения для УНТ с разной продолжительностью функционализации приведены на рис. 1б.

Для частотного диапазона 30-37 ГГц нами проводились аналогичные исследования, и был разработан материал на основе силиконовой резины, УНТ «Таунит-М» и стеклянных микросфер. Внешний вид и частотная зависимость

КСВН для материала толщиной 1,6 мм приведена на рис. 2 (частотная зависимость КСВН измерялась волноводным методом при размещении РПМ на металлической подложке).

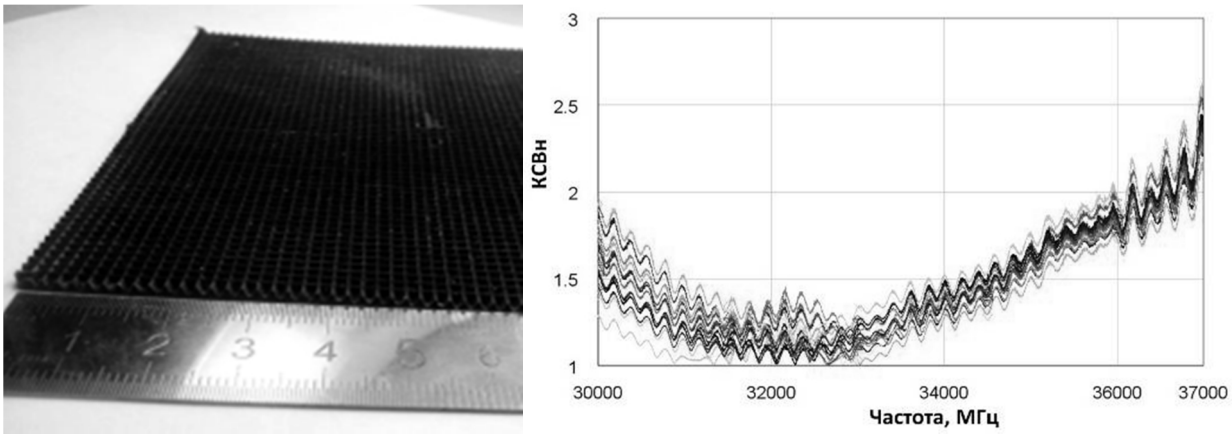


Рисунок 2 – Внешний вид РПМ на основе силиконовой резины (а) и частотная зависимость КСВН для данного материала в диапазоне 30-37 ГГц.

Список литературы:

1. Создание полимерных композиционных радиопоглощающих материалов с углеродными нанотрубками для крайне высокочастотного диапазона / Захарычев Е.А. [и др.] // Перспективные материалы. – 2013. – № 2. – С. 24-30.

2. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на радиопоглощающие свойства полимерных композитов на их основе / Захарычев Е.А. [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 2. – С. 301-306.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЭВП*

Завражин Дмитрий Олегович
к.т.н.,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

SOLID-PHASE EXTRUSION OF THE NANOMODIFIED POLYMERIC MATERIALS ON THE BASIS HDPE*

Dmitry Zavrazhin
PhD in Engineering
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние углеродных наноматериалов на процесс твердофазной экструзии полимеров. Проведена сравнительная оценка эксплуатационных характеристик композиционных материалов, прошедших твердофазное формование. Показано, что использование методов твердофазной обработки полимер-углеродных нанокомпозитов позволяет получить изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

ABSTRACT

Influence of carbon nanomaterials on process of solid-phase extrusion of polymers is investigated. The comparative assessment of operational characteristics of the composite materials which passed solid-phase formation is carried out. It is shown that use of methods of solid-phase processing polymer - carbon nanocomposites allows to receive products with the improved operational characteristics.

Ключевые слова: твердофазная экструзия; ПЭВП; углеродные наноструктурные материалы; модифицированные полимер-углеродные материалы.

Keywords: solid-phase extrusion; HDPE; carbon nanostructural materials modified polymer-carbon materials.

Современные полимерные материалы являются сложными композитами, содержащими наряду с полимерной матрицей ряд компонентов, выбор которых определяется условиями эксплуатации готовых изделий. В частности, для улучшения прочностных характеристик готовых изделий в полимерные композиты в последнее время добавляют малые (до 1-2 %) добавки наноматериалов. В данной работе в качестве модифицирующего вещества использовали углеродные наноматериалы (УНМ) «Таунит» (нановолокна, многостенные нанотрубки) – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита с размером частиц 40-100 нм, что позволяет формировать полимерную матрицу с повышенными

прочностными характеристиками. Производитель углеродных наноматериалов «Таунит» – ООО «Нанотехцентр» (Россия, Тамбов).

Использование методов твердофазной технологии позволяет получить изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В частности, повышаются прочностные показатели в условиях срезывающих напряжений, повышается предел текучести, предел прочности при разрыве, относительное удлинение при разрыве. При этом увеличивается диапазон термической стабильности и снижается уровень остаточных напряжений полученных экструдатов. Использование твердофазной технологии позволяет решить общую фундаментальную задачу по созданию новых композиционных материалов и изделий с улучшенными физико-механическими свойствами и широким спектром применения в промышленности.

Экспериментально были определены величина необходимого давления формования и значения прочности в условиях срезывающих напряжений и одноосного растяжения исходного полимерного материала (ПЭВП) и наномодифицированных полимер-углеродных материалов на его основе. Образцы исследуемых материалов выполнены в форме цилиндров диаметром 0,005 м. Все эксперименты проводились на универсальной испытательной машине УТС 101-5.

В результате проведенных испытаний установлено, что для двух полимер-углеродных систем (ПЭВП + 0,1 масс. часть и ПЭВП + 0,5 масс. частей УНМ) наблюдается снижение необходимого давления формования. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

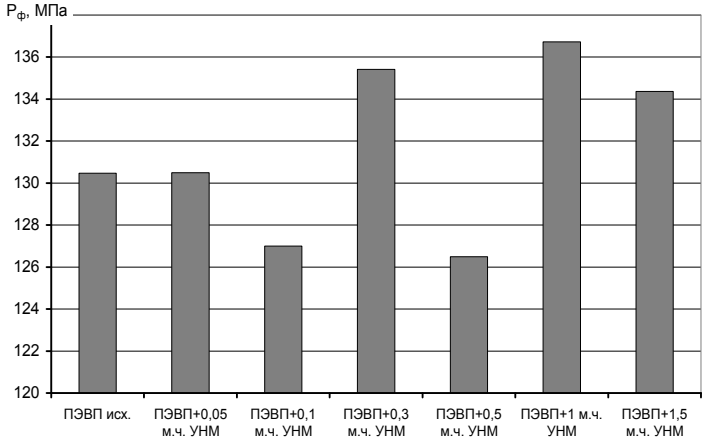


Рисунок 1 – График зависимости необходимого давления твердофазной экструзии $P_ф$ полимерного материала ПЭВП и нанокомпозитов на его основе в зависимости от концентрации модифицирующей добавки при степени деформирования $\lambda_{экс} = 2,07$; $T_{экс} = 298$ К.

Проведенные испытания прочностных характеристик в условиях срезывающих напряжений образцов, прошедших твердофазную экструзию, показали повышение прочности образцов полимер-углеродных систем ПЭВП + 0,3 масс. части и ПЭВП + 0,5 масс. частей УНМ приблизительно на 10-15 %, а при определении максимального напряжения при растяжении исходного полимерного материала и композитов на его основе было выявлено, что добавление модифицирующей добавки начиная уже с 0,05 масс. частей способствует повышению максимального значения при растяжении образцов на 30-35 % (рис. 2, 3).

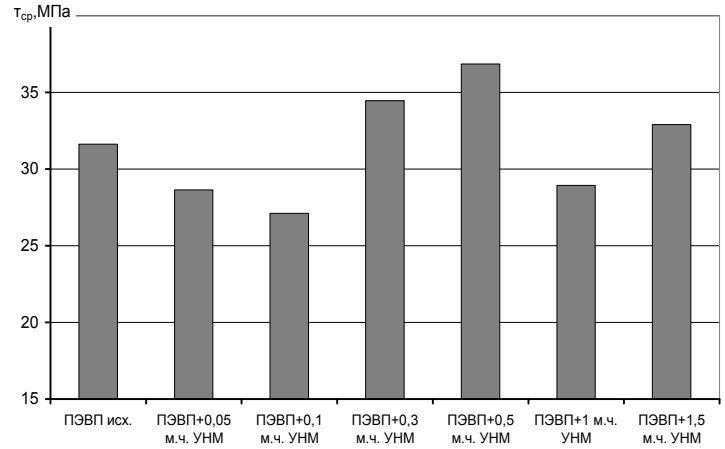


Рисунок 2 – График изменения прочности в условиях срезывающих напряжений $\tau_{ср}$ полимерного материала ПЭВП и нанокомпозитов на его основе в зависимости от концентрации модифицирующей добавки при степени деформирования $\lambda_{экс}$=2,07; $T_{экс}$= 298 К.

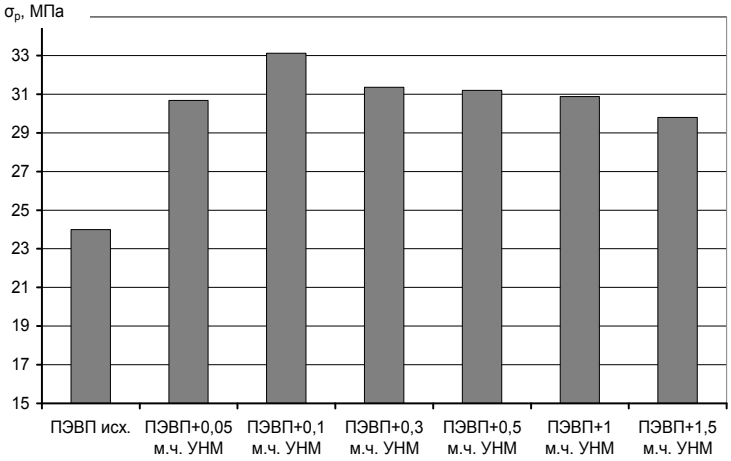


Рисунок 3 – График изменения максимального напряжения при растяжении σ_p полимерного материала ПЭВП и нанокомпозитов на его основе в зависимости от концентрации модифицирующей добавки.

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о влиянии на физико-механические свойства полимера даже незначительных объемов вносимого модификатора. При комплексной оценке полученных результатов выявлено, что оптимальное количество вносимого модификатора составляет 0,5 масс. частей УНМ.

Список литературы:

1. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы: Монография / Баронин Г.С. [и др.]. – М.: Машиностроение-1, 2002. – 320 с.

2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

3. Раков, Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками / Э.Г. Раков // Рынок легкой промышленности. – 2007. – № 48.

4. Елецкий, А.В. Упрочнение полимеров однослойными углеродными нанотрубками // www.nanometer.ru. – 2007. – № 9.

**Работа выполнена в рамках ведущей научной школы РФ (НШ-2411.2014.3).*

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ДЕНДРИТОВ

Данилаев Максим Петрович
д.т.н., профессор,
e-mail: danilaev@mail.ru
Богослов Евгений Александрович
к.т.н.,
e-mail: bogoslov_kai@mail.ru
Морозов Олег Геннадьевич
д.т.н., профессор,
e-mail: microoil@mail.ru
Польский Юрий Ехилевич
д.ф.-м.н., профессор,
e-mail: danilaev@mail.ru
Насыбуллин Айдар Ревкатович
к.т.н.,
e-mail: aydar.nasybullin@mail.ru
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева,
Россия, г. Казань
Пашин Дмитрий Михайлович
Генеральный директор,
e-mail: info@nanort.ru
ООО «Центр трансфера и технологий»,
Россия, г. Казань

ABOUT POSSIBILITY OF USE OF THERMOPLASTIC DEPOLYMERIZATION PRODUCTS FOR PRODUCTION OF CARBON DENDRITES

Maxim P. Danilaev
DScTech, Professor,
e-mail: danilaev@mail.ru
Evgeniy A. Bogoslov
PhD in Engineering,
e-mail: bogoslov_kai@mail.ru
Oleg G. Morozov
DScTech, Professor
e-mail: microoil@mail.ru
Aydar R. Nasybullin
PhD in Engineering,
e-mail: aydar.nasybullin@mail.ru
Kazan National Research Technical University after A.N. Tupolev,
Kazan, Russia

Dmitry M. Pashin
General Director,
e-mail: info@nanort.ru
LLC «Center of Technologies Transfer»,
Kazan, Russia

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты экспериментальных исследований формирования углеродных дендритных структур в плазме газового разряда атмосферного давления при использовании продуктов деполимеризации полимерных материалов.

ABSTRACT

The results of experimental studies of carbon dendrite structures formation from polymer materials depolymerization products in gas discharge plasma are presented.

Ключевые слова: полистирол; стирол; СВЧ поле; деполимеризация; углеродные дендриты.

Keywords: polystyrene; styrene; SHF field; depolymerization; carbon dendrites.

В данной работе проводится анализ возможности получения углеродных дендритов с воспроизводимыми физико-химическими свойствами на поверхности игольчатого электрода в плазме газового разряда атмосферного давления с использованием продуктов деполимеризации полимерных материалов. При получении углеродных дендритов в плазме газовых разрядов происходит разложение исходных органических продуктов [1-3]. Поскольку максимум распределения электронов по энергиям в барьерном разряде лежит в пределах 2-5 эВ, то при выборе исходных органических продуктов следует учитывать, что энергии связей в молекулах не должны превышать 4-5 эВ. В данной работе в качестве исходного продукта получения дендритных структур использовались продукты деполимеризации стирола. Этот выбор обусловлен следующими соображениями: средняя энергия диссоциации молекул стирола с образованием частиц углерода составляет ~ 4-4,5 эВ [4]; методы деполимеризации стирола достаточно хорошо изучены и отработаны [5]; в настоящее время остро стоит проблема утилизации полистирола и продуктов его деполимеризации. Получение продуктов деполимеризации полистирола проводилось путем нагрева смеси измельченного полистирола с порошком графита в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (СВЧ). Формирование углеродных дендритов осуществлялось в плазме газового разряда атмосферного давления [6].

Формирование углеродных дендритов начиналось с образования одного или нескольких каналов на острие игольчатого электрода при плотности тока ~ 25 мА/см^2. Минимальная мощность разряда, необходимая для получения углеродных дендритов составила ~200 Вт. С увеличением подводимой мощности происходило увеличение скорости роста дендритов. В пределах изменения напряженности поля в разряде 0,6-1 кВ/см скорость роста дендритов составила ~ 1 мм/мин. Увеличение подводимой мощности выше порога ~300 Вт приводило к срыву роста дендритов из-за сильного

разогрева игольчатого электрода. Отношение электронной температуры (T_e) к кинетической температуре газа вблизи игольчатого электрода (T_k), при котором наблюдался рост углеродных дендритов на поверхности электрода, составляло $T_e/T_k \sim 10$. При уменьшении отношения T_e/T_k за счет уменьшения электронной температуры или увеличения температуры T_k рост углеродных дендритов прекращался.

Анализ химического состава и структуры дендритов проводился методами Оже-спектроскопии с использованием Оже-спектрометра JAMP-9500F (JEOL, Япония) и многофункционального рентгеновского дифрактометра SMARTLAB (RIGAKU, Япония). Показано, что элементный состав и структура полученных углеродных дендритов совпадает с соответствующими параметрами углеродных дендритов, полученных с использованием очищенных исходных продуктов (мономеров) [7].

Проведенные экспериментальные исследования показали возможность использования продуктов деполимеризации полистирола для получения углеродных дендритов. Необходимыми условиями получения таких структур являются значения энергий связей в молекулах исходных органических продуктов не более 5 эВ и отношение температуры электронов к кинетической температуре газа вблизи игольчатого электрода, на котором осуществляется рост углеродных структур ~10.

Список литературы:

1. Growth of carbon dendrites on cathode above liquid ethanol using surface plasma / Kozak D. et al. // Carbon. – 2014. – Vol. 70. – pp. 87-94.

2. Microstructure and stress in nano-crystalline diamond films deposited by DC glow discharge CVD / Heiman A. et al. // Diamond and Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – pp. 601-607.

3. Structural evolution on the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering / Zhao J. et al. // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – pp. 744-751.

4. Энергия разрыва химических связей / Гуревич Л.В. [и др.] // Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

5. Функционально адаптивные СВЧ-технологии в задачах переработки термопластичных полимерных материалов / Насыбуллин А.Р. [и др.] // Вестник МарГТУ. – 2011. – № 3(13). – С. 13-25.

6. Получение углеродных дендритов из продуктов переработки полимерных материалов / Данилаев М.П. [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2015. – Т. 88. – № 3. – С. 748-753.

7. Vertically oriented grapheme sheets grown in metallic wires for greener corona discharges: low power consumption and minimized ozon emission // Zheng B. et al. // Energy Environ Sci. – 2011. Vol. 4. – pp. 2525.

**Работа выполнена при поддержке задания №11.34.214/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.*

РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Громаковский Дмитрий Григорьевич
д.т.н., профессор, директор,
Научно-технический центр «Надежность»,
Самарский государственный технический университет,
Россия, г. Самара,
e-mail: pnms3@mail.ru

THE DEVELOPMENT OF NANOTECHNOLOGY HARDENING FRICTION SURFACES OF MACHINE PARTS

Dmitry Gromakovsky
DSCTech, Professor, Director,
Scientific-technical center «Reliability»,
Samara State Technical University,
Samara, Russia
e-mail: pnms3@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В докладе приведены результаты разработки и исследования эффективности двух технологий: образования наноразмерных защитных пленок «металл-фтор» и диффузионного армирования дефектов на поверхностях трения деталей машин и приборов.

ABSTRACT

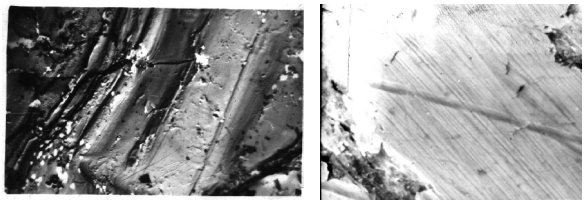
In the report the results of development and research on the effectiveness of two technologies: formation of nanoscale protective films "metal-ftor" and reinforcement by diffusion of defects on the surfaces of friction parts of machines and devices.

Ключевые слова: нанотехнология; упрочнение поверхностей; защитная фторсодержащая плёнка; диффузионное молекулярное армирование поверхностей; фторированный графит.

Keywords: nanotechnology; surface hardening; protective fluoride film; the diffusion of molecular reinforcement surfaces; fluorinated graphite.

Технологии реализуются в производственных условиях и обеспечивают существенное увеличение ресурса работоспособности узлов трения.

Способ и технология повышения ресурсных характеристик узлов трения путем образования наноразмерных пленок «металл-фтор». Подтвержден патентами РФ № 1011674, № 1030401, № 1498052, № 2017802, № 2027745.



До обкатки После обкатки

Рисунок 1 – Изменения поверхностей после обкатки с присадкой FeF

Способ реализуется при обкатке узлов трения машин при введении в обкаточное масло фторированного графита FeF_3. Состояние поверхностей после обкатки приведено на рис. 1.

Результаты оценки снижения трения и роста нагрузочной способности приведены на рис. 2. В целом, при при-менении данного способа, ресурсные характеристики в среднем повышаются до 25%. Способ испытан на железнодорожных дизелях Куйбышевской железной дороги, газотурбинном авиадвигателе НК16-С4, двигателях КАМАЗ и узлах трения технологических машин.

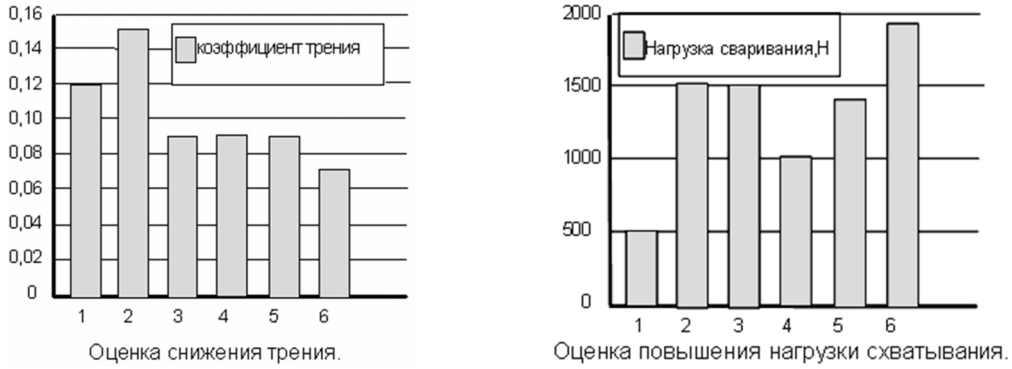


Рисунок 2 – Результаты оценки эффективности фторосодержащих пленок

Способ диффузионного молекулярного армирования дефектов на поверхностях трения. Подтвержден патентом РФ № 2198954. Предполагает диффузионное внедрение органических молекул в материал деталей по выходам на поверхность трения дефектов кристаллической решетки (рис. 3).

Реализация способа производится путем помещения упрочняемых деталей в нагретое масло – «Индустриальное-20» (+80...90 ºС), время упрочнения 3…5 мин.

При возбуждении в масле резонансных колебаний разрушаются молекулы масел, а образующиеся активные частицы диффундируют в поверхность по активированным выходам дефектов.

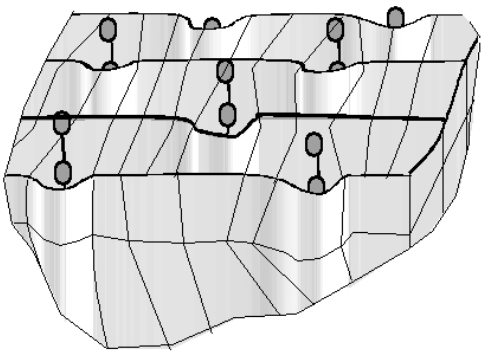


Рисунок 3 – Схема пассивации поверхностных дефектов

Результаты испытания упрочнённых поверхностей на стали 40Х

№ п/п	Виды обработки	Микротвердость Hμ, кГс/мм^2	Удельная энергия активации пластической деформации, Дж/мм^3
1	Обработка притиркой на чугунной плите	250	20,8
2	ППД (накатка)	430	21,2
3	Упрочнение по технологии СВС	825	21,5
4	Упрочнение взрывом	465	21,7
5	Новый способ (после ППД)	795	22,2

Общие результаты:

- Способ повышает износостойкость - до 25%;
- Способ снижает и стабилизирует силы трения - до 15%.

Способы испытаны в лаборатории СамГТУ на клапанных системах космических аппаратов АО «РКЦ «Прогресс», двигателях КАМАЗ, подшипниках и зубчатых парах технологических машин.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ – НАНОУГЛЕРОД И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горшков Николай Вячеславович
к.т.н., с.н.с.,
Гороховский Александр Владиленович
д.х.н., декан,
Смирнова Ольга Алексеевна
к.х.н., доцент,
Гоффман Владимир Георгиевич
д.х.н., профессор,
e-mail: algo54@mail.ru
Саратовский государственный технический имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE POTASSIUM POLYTITANATE – NANOCARBON COMPOSITES AND THEIR APPLICATION AS ELECTRODE MATERIALS

Nikolay Gorshkov
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Alexander Gorokhovsky
DScChem, Professor,
Olga Smirnova
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Vladimir Goffman
DScChem, Professor,
Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russia

АННОТАЦИЯ

Методом импеданс-спектроскопии исследованы электрофизические свойства композитов на основе полититаната калия и углеродных наноматериалов, полученных в соотношении 50:1. Выявлено существенное различие в свойствах при использовании различных модификаций наноуглеродва. Проанализированы причины выявленных различий.

ABSTRACT

Electrophysical prop[erties of the composites based on the potassium polytitanate modified with different kinds of nanocarbon used in the proportion of 50:1 were investigated. Significant differences in the electric behavior were recognized for different modifications of nanocarbon. The causes of such influence was analyzed.

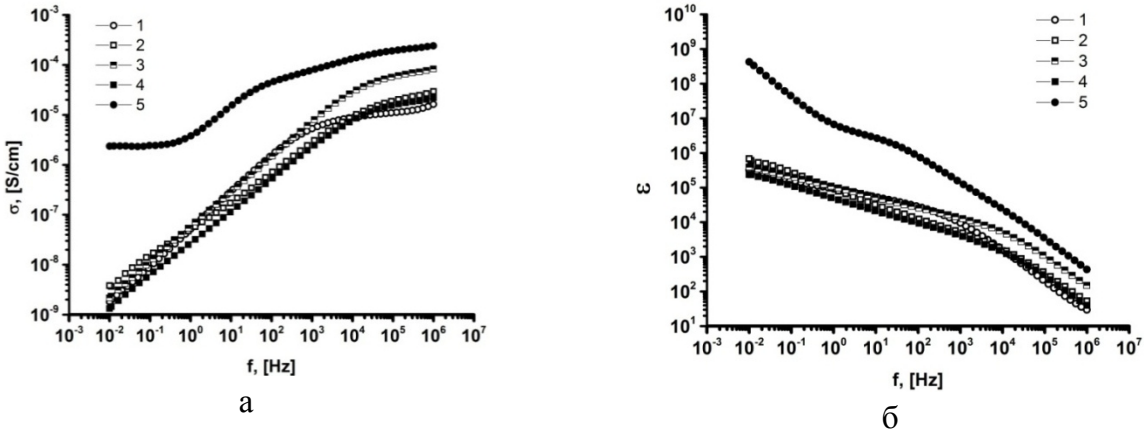
Ключевые слова: электрофизические свойства; полититанат калия; углеродные нанотрубки; астралены.

Keywords: tribologic properties; potassium polytitanate; carbon nanotubes; astralenes.

Для изготовления образцов использовался нанопорошок полититаната калия (ПТК), производства «Нанокомпозит» (г. Саратов); астрален марок A, B, C, производства «НТЦ Прикладных Нанотехнологий» (г. Санкт-Петербург); углеродные нанотрубки (УНТ), производства «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Композиты, полученные при высаживании частиц наноуглерода на ПТК в соотношении 50:1 прессовали в формы диаметром 8 мм с титановыми электродами под давлением 20 МПа. Толщина отпрессованного материала составляла 1,0 ± 0,1 мм.

Исследование электрофизических свойств проводили путем измерения импеданса в частотном диапазоне от 0,01 Гц до 1 МГц с амплитудой 100 мВ с использованием импеданс-спектрометра Novocontrol Alpha AN. По измеренным значениям действительной и мнимой частей импеданса (Z' и Z'') определяли диэлектрическую проницаемость (ε) и комплексную удельную проводимость (σ).

Влияние небольших добавок наноструктурированных углеродных материалов существенно увеличило проводимость для объекта ПТК-УНТ (рис.1а).



а б

Рисунок 1 – Частотные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б): 1 – ПТК; 2 – ПТК- Астрален А; 3 – ПТК- Астрален В; 4 – ПТК- Астрален С; 5 – ПТК – УНТ

Проводимость ПТК-УНТ имеет частотно независимый участок на частотах ниже 1 Гц, что может свидетельствовать о возросшей электронной проводимости за счет проводящих каналов, которые позволяют уменьшить количество больших барьеров. Перколяционный порог для астраленов в данных композитах не достигнут, об этом свидетельствует во многом схожий характер частотной зависимости проводимости относительно ПТК без добавок (рис. 1а).

Увеличение проводимости ПТК-УНТ оказывает влияние на диэлектрическую проницаемость, так как рост потерь на DC проводимость приводит к высоким значениям $\varepsilon \approx 10^9$.

Для композитов системы ПТК-астралены наличие добавок несущественно меняет характер частотной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 1 б), из чего можно сделать вывод о незначительном вкладе процессов переноса заряда в астраленах на ПТК в данных пропорциях.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования композита системы ПТК-УНТ для изготовления распределенных электродов в суперконденсаторах.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА

Краснянский Михаил Николаевич
д.т.н., профессор
Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор
Гладышев Николай Федорович
к.х.н.
ngladyshev@mail.ru
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов

PERSPECTIVES OF USING NANOMODIFIED CARBONS IN AIR PURIFICATION AND RECOVERY SYSTEMS

Mikhail N. Krasnyansky
DScTech, Professor
Alexey G. Tkachev
DScTech, Professor
Nikolay F. Gladyshev
PhD in Chemistry,
ngladyshev@mail.ru
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

АННОТАЦИЯ

Определены перспективные направления использования наномодифицированных углей в системах очистки и регенерации воздуха, в том числе используемых в устройствах индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания и здоровья человека.

ABSTRACT

Perspective directions nanomodified coal use in purification systems and air regeneration, including those used in the devices of individual and collective protection of respiratory organs and human health.

Ключевые слова: адсорбирующие материалы; катализаторы; электроспиннинг; регенерация воздуха.

Keywords: adsorbent materials; catalyst; electrospinning; air recovery.

Жизнедеятельность людей при работе в чрезвычайных ситуациях и условиях загрязнения воздуха вредными веществами антропогенного или природного происхождения требует разработки и реализации современных средств индивидуальной защиты дыхательной системы человека от их воздействия. Наиболее распространенный на сегодня способ решения данной проблемы

заключается в использовании адсорбирующих материалов на основе углей различного состава.

На практике в защитных устройствах используются два процесса очистки – адсорбция и катализ.

При этом для этих процессов необходима очень развитая поверхность адсорбента или катализатора. Наномодифицированные угли, разрабатываемые в Тамбовском государственном техническом университете, как раз и обладают таким свойством. Но высокая дисперсность является и препятствием к применению их в системах жизнеобеспечения.

Существенно уменьшить процесс пылеобразования в ходе эксплуатации, при этом сохранив высокую дисперсность, возможно при введении мелкодисперсных частиц адсорбента в матричный раствор полимера на стадии его приготовления и последующем электроформовании полученной дисперсии.

Такие волокна полимера, полученные на установке электроспиннинга, при наложении друг на друга в процессе формования образуют макропоры. Последнее обстоятельство обеспечивает универсальность синтезируемых поглотителей с точки зрения возможности очистки воздушных потоков, не только от вредных газов и паров, но и мелкодисперсных аэрозольных частиц и находящихся в воздухе нанообъектов.

Еще одним эффективным применением разрабатываемых материалов является область катализа. При синтезе углеродных нанотрубок на торце трубки остается катализатор в виде кристалла нанодисперсного металла Mn, Co, Cu или Ni, которые обладают высокой каталитической активностью по отношению к CO при низких температурах. Использование этих структур в качестве наполнителя в волокна полимера позволит существенно повысить устойчивость катализаторов в процессе эксплуатации.

Третьей областью применения новых материалов позиционируется кондиционирование температуры, которое является одним из важнейших параметров, определяющих комфортность пребывания в защищаемом объекте, а во многих случаях и его жизнедеятельность.

Для решения задачи кондиционирования температуры необходимо создание теплоаккумулирующих парафиновых материалов с наноуглеродным наполнителем на гибкой матрице. Первые пилотные эксперименты, проведенные совместно со специалистами ОАО «Корпорация «Росхимзащита», подтвердили высокую эффективность использования образцов парафиновых материалов с наноуглеродным наполнителем на гибкой матрице в средствах защиты изолирующего типа.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ В АСФАЛЬТОБЕТОНАХ

Высоцкая Марина Алексеевна
к.т.н., доцент,
e-mail: roruri@rambler.ru
Шеховцова Светлана Юрьевна
аспирант
Беляев Дмитрий Владиславович
студент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Россия, г. Белгород

PROSPECTS OF USE OF THE NANOMODIFIED ZEOLITE TUFF IN ASPHALT

Marina Vysotskaya
PhD in Engineering, Associate Professor,
e-mail: roruri@rambler.ru
Svetlana Shekhovcova
Postgraduate Student
Dmitriy Belayev
Student
Belgorod Shukhov State Technological University,
Belgorod, Russia

АННОТАЦИЯ

Целью работы является разработка наномодифицированного агента, позволяющего управлять показателями свойств асфальтобетона в заданном векторе. В качестве объектов исследования рассматривались цеолитсодержащие туфы. Модификация цеолита заключалась в объединении минеральной подложки с наноструктурированным полимерным компонентом. Предложенная технология позволяет синтезировать гибридный цеолитовый наполнитель для эффективных дорожных асфальтобетонов.

ABSTRACT

The aim of the work was to develop nanomodified agent available to steer the properties of the asphalt concrete in a given vector. As objects of study examined zeolite tuffs. Modification of the zeolite was to integrate the mineral substrate with nanostructured polymeric component. The proposed technology allows to synthesize a hybrid zeolite filler for effective road asphalt.

Ключевые слова: цеолитовый туф; нанотрубки; гибридный наполнитель.
Keywords: zeolitic tuff; nanotube; hybrid filler.

Анализ мировых разработок лёг в основу теоретических предпосылок исследования модификации цеолита. В пользу его применения, как основы для синтеза наномодифицированного агента для асфальтобетонов, свидетельствует наличие трёхмерного алюмосиликатного каркаса, образующего системы полостей с диаметром

входных отверстий от 0,3 до 1 нм.

В результате совместного измельчения цеолитсодержащей породы и полимерного компонента, разрыхлённая пористая структура поверхностного слоя частиц порошка выступает эффективным адгезивом для распределения и закрепления на поверхности и в объёме полимерного наномодифицированного компонента. На основании этого предложена технология последовательного многостадийного распределения нанотрубок и их носителей на поверхности и в структуре цеолита, позволяющая синтезировать гибридный наполнитель.

В процессе модификации изменяются архитектура пор за счёт их кольматации полимерным компонентом (рис. 1), а также повышается реакционная способность наполнителя за счет образующейся на его поверхности полимерной пленки, модифицированной нанотрубками.

После модификации наполнителя его пористость уменьшилась на 15%, а удельная поверхность увеличилась в 3 раза, что свидетельствует о заполнении поровых окон цеолита полимерной матрицей с высокой удельной поверхностью, что установлено методом адсорбции азота, рис. 2, согласно которым объём пор с радиусом меньшим 96,4 нм изменяется более чем на 20 %. Адсорбция углеводородов битума на поверхности модифицированного гибридного наполнителя происходит интенсивнее, чем на традиционном известняке и цеолите.

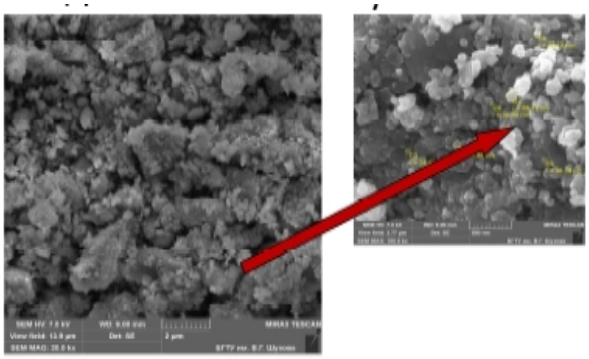


Рисунок 1 – Снимок модифицированного цеолитового туфа

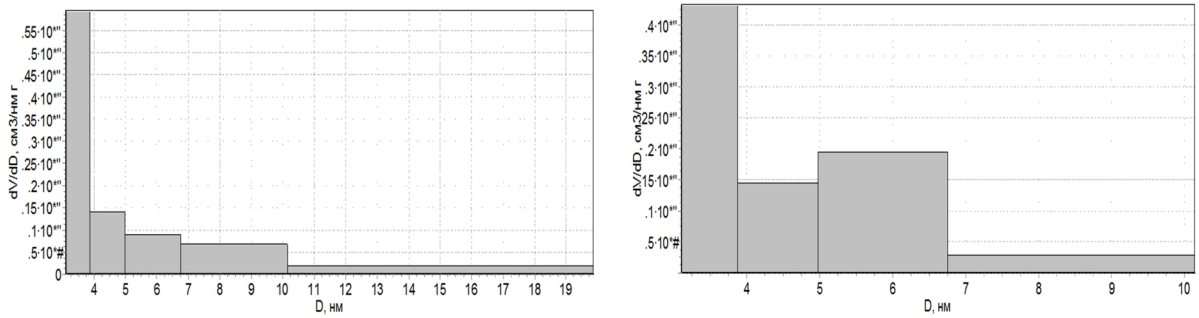


Рисунок 2 – Распределение пор исходного (а) и модифицированного (б) цеолита

Разработаны принципы повышения эффективности асфальтобетона, заключающиеся в целенаправленном регулировании процессов структурообразования на границе раздела фаз за счёт внедрения в технологию приготовления композита наномодифицированного агента, полученного при совместном помоле цеолитсодержащего туфа и наномодифицированного полимерного компонента.

При помощи многокритериальной оценки качества асфальтобетона подобрано соотношение разработанного наполнителя и традиционного минерального порошка в составе плотных асфальтобетонных смесей, что позволило получить сдвиго-, трещино- и коррозионностойкие асфальтобетоны, отличающиеся высокими физико-механическими показателями.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЛИЧНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НАНОУГЛЕРОДА

Гороховский Александр Владиленович
д.х.н., профессор,
Третьяченко Елена Васильевна
к.х.н., доцент,
Никитюк Татьяна Валентиновна
к.х.н., доцент,
Бурмистров Игорь Николаевич
к.т.н., доцент,
e-mail: algo54@mail.ru
Саратовский государственный технический имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ANTIFRICTION ADDITIVES BASED ON POTASSIUM POLYTITANATE MODIFIED WITH DIFFERENT NANOCARBON PARTICLES

Alexander Gorokhovsky
DScChem, Professor,
Elena Tretyachenko
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Tatiana Nikityuk
PhD in Chemistry, Associate Professor,
Olga Smirnova
PhD in Engineering, Associate Professor,
Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russia

АННОТАЦИЯ

Синтезированы нанокомпозитные порошки на основе полититаната калия, модифицированного углеродными нанотрубками или графеновыми нанопластинами. Показано, что их использование в качестве антифрикционных добавок к стандартным смазочным материалам приводит к существенному улучшению трибологических характеристик.

ABSTRACT

The nanocomposite powders based on potassium polytitanate modified with carbon nanotubes or polygraphene nanoplates. It was shown that their use as antifriction additives to some standard lubricate compositions allowed significant improving of tribology characteristics.

Ключевые слова: трибологические свойства; полититанат калия; углеродные нанотрубки; граефеновые нанопластины.

Keywords: tribologic properties; potassium polytitanate; carbon nanotubes; graphene nanoplates.

Эффективность работы машин и механизмов во многом зависит от качества используемых смазочных материалов. Наиболее простой способ улучшения качества смазочных материалов - использование в их составе антифрикционных добавок, наиболее распространенной из которых является дисульфид молибдена; однако, при достаточно высокой цене он имеет ряд недостатков, затрудняющих его использование в тяжелонагруженных узлах.

Целью работы являлась разработка опытных образцов добавок к смазочным композициям на основе композитных гетероструктурных нанопорошков, модифицированных полититанатом калия (ПТК), и привитых к ним графеновых нанопластин (ГНП) или углеродных нанотрубок (УНТ).

Для приготовления смазочных композиций использовали стандартную пластичную смазку Литол-24 (ГОСТ 21150-87) и нанокомпозиты, полученные на основе базового ПТК или ПТК, допированного цинком (ПТК/Zn), модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ) и полиграфеновыми нанопластинами (ГНП) ПГ и гетероструктурных порошков, полученных на основе их комбинации в соотношении 10:1 (рисунок 1). Антифрикционные добавки вводили в смазочную композицию в количестве 3 масс. % (по аналогии с MoS_2 в составе зарубежных смазок – аналогов). Испытания проводили на четырехшариковой машине трения МТУ-1М в соответствии с ГОСТ 9490-76.

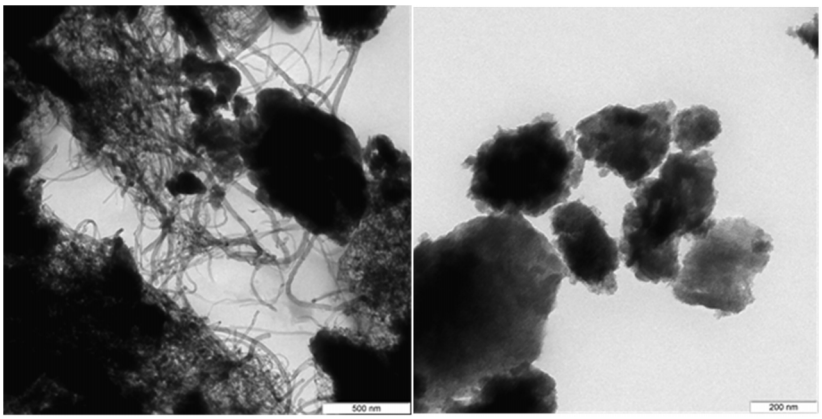


Рисунок 1 – Электронные фотографии (ПЭМ) порошков ПТК, модифицированных УНТ (слева) и ГНП (справа)

Таблица 1 – Трибологические свойства базовой смазки Литол-24, содержащей различные антифрикционные добавки (3 масс. %) в сопоставлении со свойствами зарубежных коммерческих аналогов на основе добавок MoS_2.

№	Тип добавки	Диаметр пятна износа, мм	Момент силы трения, отн. ед.	Критическая нагрузка, Н
1	Литол-24	0,64	18,0	1410
2	ПТК	0,53	17,4	1746
3	ПТК/Zn	0,43	12,6	1688
4	Megaplex	0,38	16,0	1685
5	Claas	0,41	15,6	1540
6	Mobil	0,45	13,5	1851
7	ПТК/УНТ	0,35	13,0	2130
8	ПТК / ГНП	0,33	12,2	2177
9	ПТК/ Zn/ ГНП	0,31	11,1	1960

Полученные результаты (таблица 1) показывают существенное улучшение трибологических свойств полученных смазок. При этом частицы ПТК (особенно–допированные соединениями цинка) выполняют роль высоко-эффективного антифрикционного наполнителя, а привитые на их поверхность УНТ и, особенно, ГНП, обеспечивают высокие противозадирные свойства и увеличение критической нагрузки.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ КАК НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ

Мухин Виктор Михайлович
Лауреат премии Правительства РФ, Заслуженный изобретатель РФ,
д.т.н., профессор, акад. МАНЭБ, заведующий отделом,
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
Россия, г. Электросталь
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Спиридонов Юрий Яковлевич
д.б.н.,
ВНИИ фитопатологии,
Россия, г. Голицино
e-mail: spiridonov@Vniif.rosmail.com
Воропаева Надежда Леонидовна
д.х.н., профессор, академик МАНЭБ, главный научный сотрудник,
Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
Россия, г. Липецк
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

CARBON ADSORBENTS AS NANOMATERIALS FOR SOIL DETOXICATION

Viktor Mukhin
DScTech; distinguished Inventor of the Russian Federation,
Professor, akad. MANEB, Head of the laboratory
JSCo "Neorganica",
Elektrostal, Russia
e-mail: bionanotex_l@mail.ru
Yury Spiridonov
DScBiolog,
All-Russian Research Institute of Phytopatology,
Golitsino, Russia
e-mail: spiridonov@Vniif.rosmail.com
Nadezda Voropaeva
DScChem, akad. MANEB,
All-Russian Rapeseed Research Institute,
Lipetsk, Russia,
e-mail: bionanotex_l@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы экологической безопасности агропромышленного комплекса. Разработаны требования к наноструктуре активных углей (АУ) для детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов. Показано, что углесорбционная детоксикации таких почв позволяет повысить урожайность на 20–100% и обеспечивает получение экологически чистой продукции растениеводства.

ABSTRACT

There have been investigated the problems of environmental safety in the agricultural sector. The requirements for active carbons nanostructure polluted by pesticides remnants have been developed. It has been shown that carbon sorption detoxication of these soils allows to heighten the crop capacity by 20-100% and allows getting ecological safe production of plant growing.

Ключевые слова: экологическая безопасность; активный уголь; микропоры; гербициды; детоксикация почв; плодородие.

Key words: environmental safety, active carbon, micro pores, herbicides, soil detoxication, productivity.

Основой производства сельскохозяйственной продукции является почва, которая многие годы подвергалась и подвергается достаточно сильному угнетению в результате интенсивного применения часто токсичных пестицидов.

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры. Активные угли – это высокопористые твердые вещества, полученные на основе углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящихся в очищаемых средах (воздухе, газах, воде, жидкостях, почве) [1].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) активные угли характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглотительная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Нами установлено, что агросорбенты должны иметь объем микропор не менее 0,2-0,3 $см^3/г$ при существенном развитии тонких пор (0,6-0,8 нм), позволяющих прочно удерживать как молекулы самих пестицидов, так и продукты их деструкции, при этом транспортная пористость должна быть так же хорошо развита для обеспечения хорошей кинетики поглощения этих веществ.

Использование активных углей для детоксикации почв путем фиксации находящихся в них остаточных количеств пестицидов и продуктов их полураспада имеют два важных аспекта: повышение урожайности на загрязненных сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20-80% в зависимости от вида

возделываемых культур и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции.

По данным ВНИИ фитопатологии, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов США с га и только в Московской области может составить до 30 млн. долларов США за год. Это тем более важно, что в целом по России по имеющимся данным загрязнение пестицидами в дозах, вызывающих подавление роста культурных растений, отмечается на 50 млн. га пашни. При условии форсированного внедрения активных углей для этих целей в сельскохозяйственную практику в ближайшие годы потребность в них только Краснодарского края - региона интенсивного земледелия – составит 25-30 тыс. т/год [2].

Важным аспектом проводимых нами исследований и рекомендуемых разработок для сельскохозяйственного экологически чистого производства является то, что получать активные угли можно из различных первичных ежегодно возобновляемых растительных отходов и таким образом решать вопросы экологизации АПК для получения экологически чистой пищевой продукции.

Список литературы:

1. Мухин, В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 305 с.

2. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

СЕКЦИЯ 4.
«МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕРОДНОЙ НАНОИНДУСТРИИ»

ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ «НКЦ «ЛАБТЕСТ» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Абуткина Елена Наилевна
специалист по оборудованию,
«НКЦ «ЛАБТЕСТ»
Россия, г. Москва
E-mail: e.abutkina@lab-test.ru

INSTRUMENTATION FOR CARBON NANOMATERIALS RESEARCH SUPPLIED BY «RCC «LABTEST»

Elena Abutkina
Application and Sales Specialist,
«RCC «LABTEST»
Moscow, Russia
E-mail: e.abutkina@lab-test.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены основные принципы работы и примеры применения анализаторов производства Quantachrome (США) для определения удельной поверхности и размеров пор материалов (от 0,35 нм и выше, включая расчеты по методам NLDFT и QSDFT), процессов адсорбции водорода углеродными микропористыми материалами по давлением. Представлено оборудование Wyatt (США) для определения размеров наночастиц методом динамического рассеяния света и их дзета-потенциала.

ABSTRACT

The main research methods and application examples of Quantachrome instrumentation were shown. The major research areas are surface area, pore size distribution from 0,35 nm including NLDFT and QSDFT calculations, hydrogen high-pressure adsorption and storage. Wyatt Dynamic Light Scattering analysers for particle size and zeta-potential determination were presented.

Ключевые слова: удельная поверхность; распределение пор по размерам; адсорбция водорода; определение размеров наночастиц; нелинейная теория функционалов плотности; теория функционалов плотности негомогенных твердотельных состояний; динамическое рассеяние света; дзета-потенциал.

Keywords: surface area; pore size distribution; hydrogen adsorption; nanoparticle size; NLDFT; QSDFT; DLS; zeta-potential.

Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» специализируется на поставке и поддержке исследовательского оборудования для анализа состава и свойств самых разнообразных материалов. Наиболее интересным для исследования углеродных наноматериалов является оборудование производства компании Quantachrome (США), позволяющее определять такие характеристики, как удельная поверхность, характер пористости и размеры пор, а также исследовать адсорбцию водорода на углеродных микропористых материалах под давлением. Для подобных исследований целесообразно использовать анализаторы, работающие на основе сорбционного волюметрического метода.

Зачастую углеродные наноразмерные структуры имеют поры порядка размеров молекулы : от 0.35 – 2 нм, по терминологии ИЮПАК именуемые

микропорами. Микропоры представляют определенные сложности для исследования, т.к. интрузионный метод и оптическое детектирование в этом диапазоне невозможны. Использование волюметрического сорбционного метода осложнено тем, что заполнение этих пор адсорбатом происходит при довольно низком, порядка 10^{-2}-10^{-4} мм рт.ст. , давлении. При условии высокоточного детектирования низкого давления, волюметрический сорбционный метод дает надежные результаты, хорошо согласующиеся с методами XRD/SACS (дифракция/малоугловое рассеяние рентгеновских лучей).

Волюметрический анализатор удельной поверхности и размеров пор Autosorb-iQ-MP, оснащенный датчиками давления в диапазонах до 1000, 10 и 1 мм рт. ст., позволяет проводить высокоточные исследования микропористых материалов, достигая значения 10^{-7} по шкале относительных давлений P/P0. В приборе используются новейшие статистические методы для расчетов удельной поверхности и распределения пор по размерам, включая моделирование по теории функционалов плотности NLDFT и QSDFT. В программном обеспечении прибора имеется обширная библиотека этих методов, в том числе специально разработанных под углеродные материалы. Классические модели не применимы для исследований микропористых материалов, т.к. речь идет о порах порядка размеров молекулы.

Анализаторы iSorb позволяют проводить исследования процессов газовой сорбции водорода, метана, углекислого газа под давлением до 200 атмосфер. Могут быть получены полные изотермы адсорбции и десорбции с заданными параметрами равновесия и выбора относительного давления, имеется большой выбор моделей для обработки данных. Применение анализаторов iSorb актуально при разработках углеродных микропористых материалов, используемых для хранения водорода, метана и т.д.

Методом динамического рассеяния света (DLS) с помощью анализатора DynaPro NanoStar, производства Wyatt (США), измеряются размеры наночастиц в диапазоне 0.5-1000 нм. Определяемой величиной при этом является гидродинамический радиус частицы. Анализатор размеров частиц Mobius при этом также позволяет определять их дзета-потенциал, основываясь на исследовании электрофоретической подвижности.

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ СДВИГА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЖИДКОСТЕЙ*

Беляев Павел Сергеевич
аспирант
Петрашева Мария Александровна
аспирант
Дивин Александр Георгиевич
д.т.н., доцент
Захаров Юрий Андреевич
студент,
Тамбовский государственный технический университет,
Россия, г. Тамбов
e-mail: kafedra@uks .tstu.ru

MEASUREMENT SETUP TO DETERMINE THE DEPENDENCE OF SHEAR RATE OF THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF NANOFLUIDS

Pavel S. Beljaev
Postgraduate Student
Maria A. Petrasheva
Postgraduate Student
Alexander G. Divin
DScTech, Associate Professor,
Yuri A. Zaharov
Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
e-mail: kafedra@uks.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены сведения о физической модели измерительного устройства, составе измерительной установки и представлены экспериментальные данные о зависимости от скорости сдвига теплофизических характеристик трансформаторного масла, содержащего углеродный наноматериал «Таунит»

ABSTRACT

Provides information about the physical model of the measuring device, the measurement setup and presents experimental data on the dependence of shear rate of thermal characteristics of transformer oil containing carbon nanomaterial «Taunit».

Ключевые слова: наножидкости; углеродные нанотрубки; теплопроводность; сдвиговое течение.
Keywords: polymers nanofluids; carbon nanotubes; thermal conductivity; shear flow.

Наножидкостями принято называть суспензии на основе наночастиц твердой фазы [1]. Для использования таких жидкостей в качестве теплоносителей важно знать, как зависят их теплофизические характеристики от концентрации наночастиц и от скорости сдвига при их течении по технологическим каналам.

Для обеспечения возможности исследования при высокой температуре зависимости от скорости сдвига теплофизических характеристик материалов в жидкой фазе, содержащих наночастицы, предложено измерительное устройство на базе двух коаксиальных цилиндров (рис.1). Внутренний цилиндр этого средства измерения изготовлен из термостойкого материала (полиэфирэфиркетона), выдерживающего длительное температурное воздействие до 200°С и сохраняющего при этом свои механические характеристики и химический состав.

Рабочая часть цилиндра *1* имеет два проволочных электрических нагревателя *4, 5* из константана и два термопреобразователя сопротивления из медной проволоки, размещенные в непосредственной близости от обмоток нагревателей. Таким образом, можно считать, что термопреобразователи позволят определить температуры нагревателей. Внутренние обмотки 4 защищены гильзой *2*, поверх которой размещены обмотки 5.

В ходе теплофизического эксперимента через обмотки нагревателя *4* и *5* проходит электрический ток, что вызывает выделение в них тепла. Температуры обмоток при этом поддерживаются равными за счет регулирования мощности, подаваемой на внутреннюю обмотку. Таким образом, тепловой поток, выделяемый нагревателем *5*, идет преимущественно в защитный слой гильзы *6*, далее в исследуемую жидкость *3* и наружный цилиндр *7*. Вследствие этого, нагреватель 4 можно считать охранным.

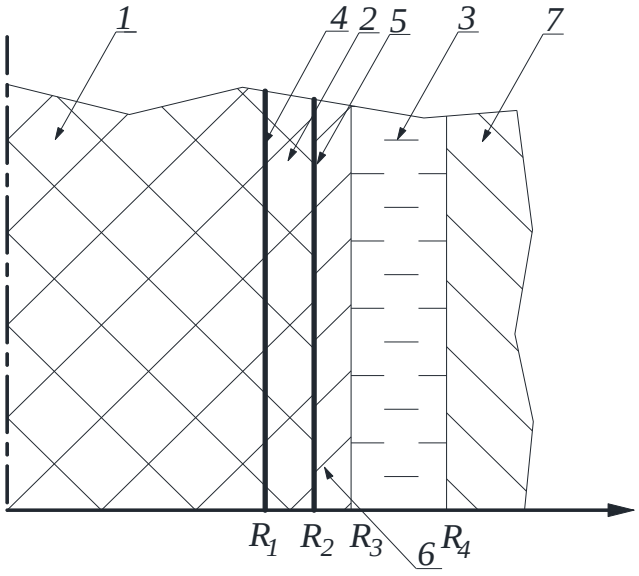


Рисунок 1 – Схема измерительного устройства
1 – внутренний цилиндр, *2* – защитная гильза, *3* – исследуемая жидкость, *4* – охранный нагреватель, *5* – основной нагреватель, *6* – защитная гильза, *7* – внешний (вращающийся) цилиндр

В докладе представлена математическая модель температурного поля в слоях измерительного устройства после включения нагревателей [2, 3]. Эта модель включает в себя дифференциальные уравнения, начальные, граничные и дополнительные условия. Решение обратной задачи позволяет определить теплофизические характеристики исследуемой жидкости.

Принципиальная электрическая схема измерительной установки для определения теплофизических характеристик жидкостей методом коаксиальных цилиндров представлена на рис. 2.

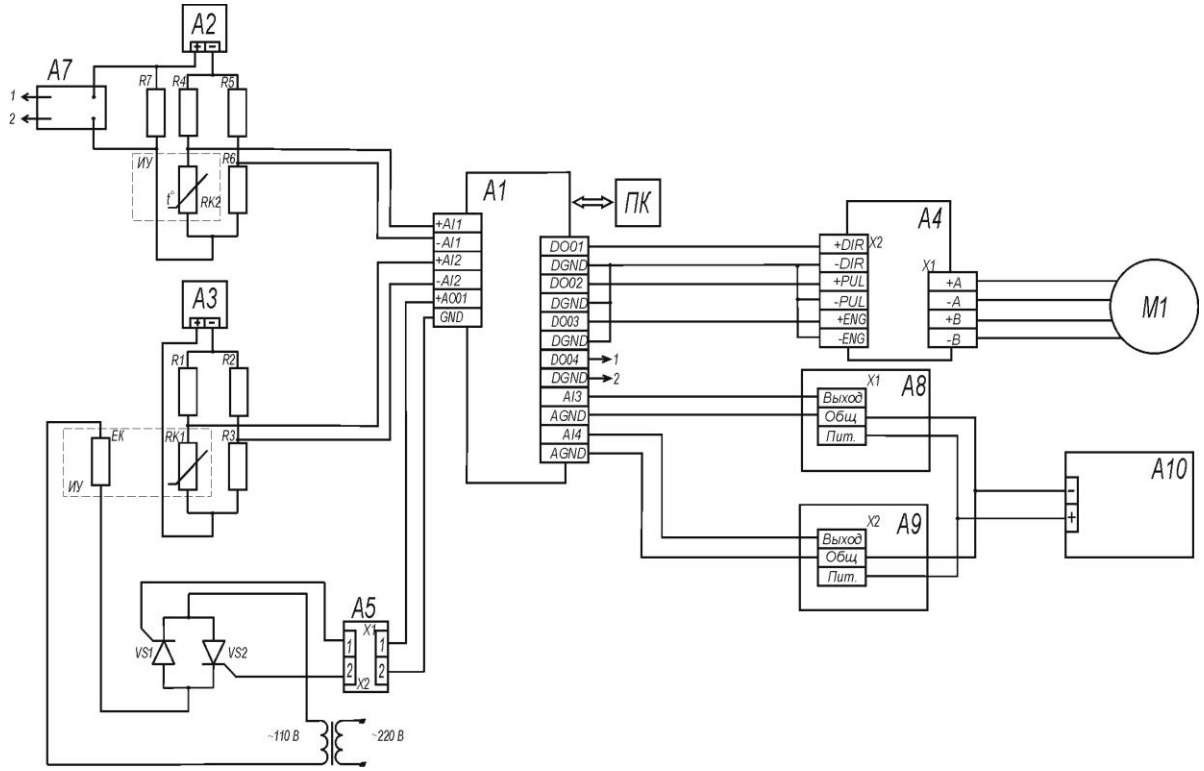


Рисунок 2 – Принципиальная электрическая схема измерительной установки для определения теплофизических характеристик жидкостей в зависимости от скорости сдвига

Термопреобразователь сопротивления *RK*2 включен в измерительный мост по двухпроводной схеме. Мост запитан от блока питания *HY* 3003*D*-2 напряжением 30 В через балластное сопротивление *R*7, которое в режиме нагрева шунтируется твердотельным реле *A*7 типа *M-ODC5*. Выходное напряжение моста поступает на канал *AI*01 платы сбора данных *A*1 типа *PCI* 6251 по дифференциальной схеме. Цифровой эквивалент напряжения разбаланса преобразуется программно в процессоре персонального компьютера (ПК) в значение температуры. Одновременно с этим, в соответствии с ПИД-законом регулирование формируется выходной сигнал на аналоговом выходе *AO*01 платы *A*1, который управляет работой блока БУСТ (*A*5). Выход этого блока – постоянное напряжение в диапазоне (0…127) В, которое поступает на нагреватель *EK* измерительного устройства (ИУ). Термопреобразователь сопротивления *RK*1, расположенный в ИУ в непосредственной близости от нагревателя *EK*, воспринимает его температуру, которую программный ПИД-регулятор поддерживает равной температуре ИУ в месте установки *RK*2 за счет изменения мощности, подводимой к нагревателю *EK*.

Измерение крутящего момента, передаваемого на внутренний цилиндр измерительного устройства за счет сил вязкого трения в слое исследуемой жидкости осуществляется при помощи тензодатчиков *A*8 и *A*9, первый из которых работает на сжатие, а второй на растяжение. Разность выходных напряжений преобразователей пропорциональна крутящему моменту и слабо зависит от изменения температуры. Преобразователи запитаны напряжением 15 В от блока питания *A*10, а их выходные сигналы подключены к каналам *AI*3 и *AI*4 платы сбора данных по схеме с общей землей.

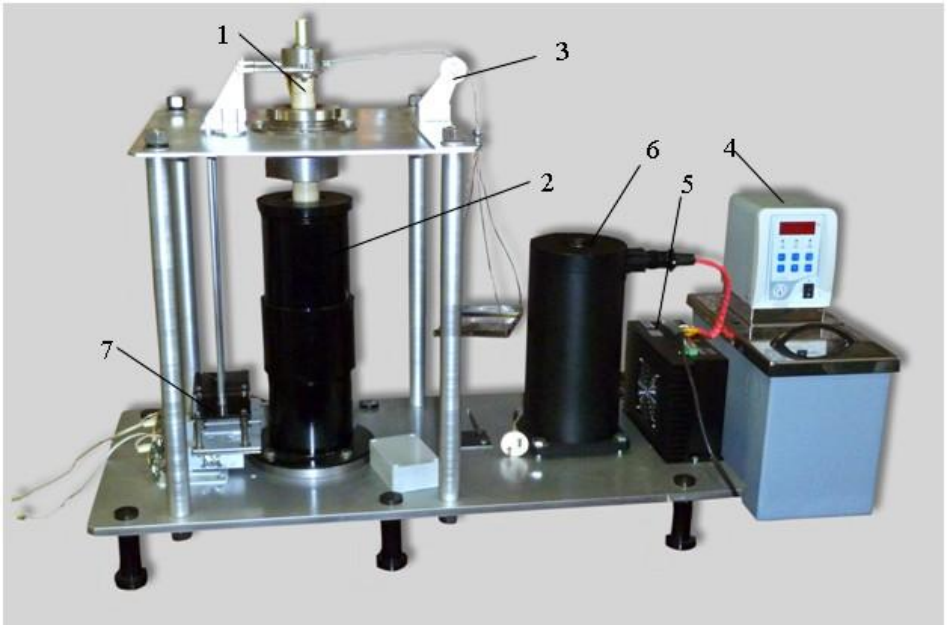


Рисунок 3 – Вид измерительного устройства для определения зависимости теплофизических характеристик жидких полимерных материалов от скорости сдвига

1 – внутренний цилиндр, 2 – рубашка теплообменника, 3 – устройство для калибровки, виброчастотных преобразователей; 4 – термостат LT-208; 5 – блок управления шаговым двигателем; 6 – шаговый двигатель; 7 – тензорезисторные преобразователи

Измерительное устройство может быть использовано для определения теплофизических и реологических характеристик жидкостей как в условиях сдвига, так и в покое. На рис. 4 показаны зависимости теплопроводности от скорости сдвига для суспензии, приготовленной на основе трансформаторного масла и углеродного наноматериала «Таунит», при различных концентрациях последнего.

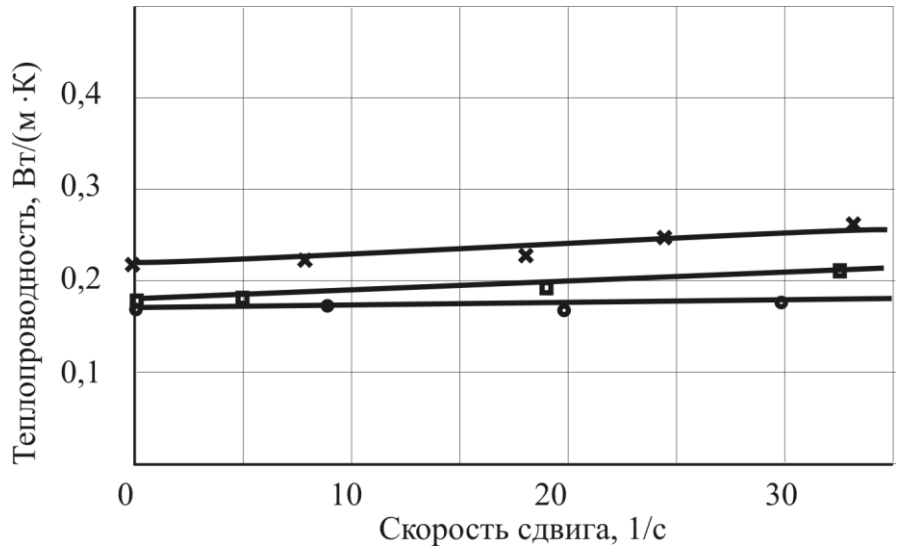


Рисунок 4 – Зависимость теплопроводности от скорости сдвига для суспензии, приготовленной из трансформаторного масла и наноуглеродного материала «Таунит» при концентрациях: ○ – 0 г/мл, □ – 0, 04 г/мл, × – 0,12 г/мл.

Как видно из рисунка, теплопроводность чистого масла с увеличением скорости сдвига остается практически постоянной, что говорит об отсутствии конвективного теплообмена в слое жидкости при вращении наружного цилиндра. С увеличением концентрации наблюдается рост теплопроводности суспензии, как в неподвижном состоянии, так и при ее течении. При этом теплопроводность зависит также от скорости сдвига. Такой эффект возникает вследствие того, что при сдвиговом течении возможно появление вторичных течений, обусловленных вращением частичек твердого материала в сдвиговом потоке.

Применение данного измерительного устройства позволяет определить кривую течения жидкостей, обладающих ньютоновскими и неньютоновскими реологическими свойствами, а также теплопроводность, удельную теплоемкость и коэффициент температуропроводности материалов в жидкой фазе с погрешностью, не превышающей 7%.

Список литературы:

1. Исследование теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия / Бардаханов С. П. [и др.] //Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – № 3 (1). – С. 27-33.

2. Belyaev, V.P. Optimization of the device for determining the diffusion coefficient of solvents in thin products from capillary-porous materials / V.P. Belyaev, S.V. Mishchenko, P.S. Belyaev // Перспективы науки. – 2012. – № 5 (32). – С. 144-146.

3. Разработка устройства для реализации комплекса методов измерения теплофизических характеристик / Ковалев Е.Н. [и др.] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14. – № 2. – С. 293-298.

**Тезисы доклада подготовлены в рамках выполнения работ по Госзаданию Минобрнауки №539 (базовая часть).*

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ МОДИФИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Пухаренко Юрий Владимирович
д.т.н., член-корреспондент РААСН,
зав. кафедрой технологии строительных материалов и метрологии,
Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Санкт-Петербург
e-mail: tsik@spbgasu.ru
Летенко Дмитрий Георгиевич
к.ф.-м.н., доцент,
Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, г. Санкт-Петербург
e-mail:dletenko@mail.ru

METHODS AND INVENTORIES FOR CONTROL OF MODIFYING OF BUILDING MATERIALS BY CARBON FULLEROID NANOPARTICLES

Jurii V. Pukharenko
DScTech, Correspondent Member of RAASN, Professor,
Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia
e-mail: tsik@spbgasu.ru
Dmitrii G. Letenko
PhD in Psys&Math, Associate Professor,
Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia
e-mail:dletenko@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены примеры применения углеродных фуллероидных наночастиц (УФН) при разработке и производстве новых строительных материалов, а также методы, приборы и системы контроля технологических процессов, при модификации строительных материалов УФН.

Приведены экспериментальные данные по изменению структуры цементного камня в присутствии дисперсий УФН. С применением электронной микроскопии, ренгенноструктурного анализа и метода динамического рассеяния света проведено исследование наноструктур как в жидкой, так и в твёрдой среде.

ABSTRACT

The examples of use of the carbon fulleroid nanoparticles (CFN) for the development and production of new building materials are given. It is also presented the methods and inventories for technological processes control when modifying building materials by CFN.

Experimental data on the change in the structure of cement stone in the presence of CFN dispersions are given. With application by electronic microscopy, the rentgenostructure analysis and the method of dynamic light scattering the study of nanostructures both in liquid and in solid medium are fulfilled.

Ключевые слова: углеродные фуллероидные наночастицы; наномодификация; контроль; строительные материалы.

Keywords: carbon fulleroid nanoparticles; nano modification; control; building materials.

Модификация углеродными фуллероидными наночастицами (УФН), как метод повышения потребительских свойств строительных материалов, является одним из активно развивающихся направлений строительного материаловедения. Об этом свидетельствует большое число публикаций как в российских, так и в зарубежных научных изданиях. Достигнутые различными авторами, в том числе и нами, результаты [1-2] позволяют говорить об экономической целесообразности использования различных УФН при производстве строительных материалов. Однако, применение УФН в строительстве сдерживается по ряду причин, основной из которых является отмечаемая многими авторами нестабильность технологических процессов при модифицировании материалов углеродными наночастицами.

Целью данной работы было создание методов и системы контроля технологических процессов при модификации строительных материалов УФН, а так же подбор соответствующего приборного обеспечения.

Полученные теоретические и экспериментальные данные позволяют утверждать, что специфическое действие УФН с полиэдральной топологией обусловлено характерным углом между графеновыми плоскостями и радиусом соединения ребер, соответствующим радиусу фуллерена С60. Основным признаком активного состояния УФН с полиэдральной топологией в модифицируемой среде или материале является наличие фрактальной перколяционной сетки из УФН с характерной спектральной размерностью, равной 1,327. Методами, позволяющими контролировать активность УФН при модификации среды или материала, являются, помимо электронной микроскопии, измерение проводимости, зета-потенциала (потенциала течения), и рассеяния света в среде или материале непосредственно в процессе модификации.

Список литературы:

1. Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей/ Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы. – Наука. – 2006. – № 8 – С. 11-13.

2. Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств. / Летенко Д.Г. [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2010. – № 1 (22). – С. 108-118.

НОВАЯ МЕТОДИКА И КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ СЫПУЧИХ УГЛЕРОДНЫХ И ДРУГИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ*

Головин Юрий Иванович
д.ф.-м.н., профессор
Самодуров Александр Алексеевич
к.ф.-м.н.
Тюрин Александр Иванович
к.ф.-м.н., доцент
Пирожкова Татьяна Сергеевна
аспирант
Макеева Мария Александровна
студент,
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,
Россия, г. Тамбов
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

NEW METHOD AND DEVICE FOR COMBINED CHARACTERIZATION AND RAPID DIAGNOSIS LOOSE CARBON NANOMATERIALS

Yuri Golovin
DScPhys&Math, Professor
Alexander Samodurov
PhD in Phys&Math
Alexander Tyurin
PhD in Phys&Math, Associate Professor
Tatyana Pirozhkova
Postgraduate Student
Maria Makeeva
Student,
G.R. Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

АННОТАЦИЯ

Описан новый метод характеризации и экспресс-диагностики высокопористых, сыпучих и других слабосвязанных сред в насыпном виде, основанный на наномеханических испытаниях миллиграмовых образцов материалов. Продемонстрирована возможность идентификации различных по морфологии и структуре ансамблей углеродных наноматериалов, содержащих нанотрубки.

ABSTRACT

The work introduces the newly created express diagnostics technique for characterization of highly porous and weakly bound media. The developed technique and equipment are based on nanomechanical tests of materials' milligram samples. Identification capabilities of this technique are shown for various turfs of carbon nanotube ensembles.

Ключевые слова: экспресс-диагностика; углеродные нанотрубки; сыпучие среды; наномеханические испытания.

Keywords: express diagnostics; carbon nanotubes; granular media; nanomechanical tests.

Оригинальная методика характеризации материала основана на деформировании микропробы (m ~ 1 мг) одноосным сжатием в квазиоднородных условиях с одновременной регистрацией нескольких параметров [1]. Стандартное оборудование для проведения подобных испытаний отсутствует. Разработанный программно-аппаратный комплекс включает измерительно-силовую головку; тестовую ячейку на предметном столике; контроллер для управления, сбора и первичной обработки потоков данных; компьютер с программным обеспечением, организующим все циклы работы комплекса. Разработанный метод базируется на анализе зависимости деформации материала от прикладываемой нагрузки при нескольких повторяющихся циклах нагружения-разгрузки. Подобные подходы используются при локальном зондовом тестировании, в частности, методами атомно-силовой микроскопии и наноиндентирования [2-4].

Новая методика апробирована на агрегатах углеродных нанотрубок (УНТ) и матах из полимерных нановолокон полиметилметакрилата (ПММА) и фторопласта-42 (Ф42) диаметром 100 – 600 нм. Испытано 7 типов УНТ диаметром 10 – 30 нм с насыпной плотностью от 0,007 до 0,3 г/см^3, синтезированных при различных условиях методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов.

Комбинации параметров проведения испытаний позволили разделять различные, в том числе близкие по структуре, типы УНТ с достаточной селективностью. В результате схожие по морфологии и насыпной плотности образцы УНТ попадали в одни области пространства в выбранных координатах, а отличающиеся от них – в другие. Это позволило разработать удобные для лабораторной практики методы характеризации волокнистых наноматериалов в насыпном состоянии, основанные на анализе многоцикловых кривых нагружения-разгрузки. Преимущество таких методов состоит в оперативности получения результатов при существенно меньшей стоимости диагностической аппаратуры, простоте пробоподготовки и уменьшении влияния субъективных факторов на получаемый результат. Предложить подход к обработке результатов, позволяющий создать методику, обладающую достаточной селективностью как для идентификации различных материалов (в том числе близких по морфологии и структуре видов УНТ), так и для экспресс-контроля стабильности характеристик синтезируемого продукта.

Список литературы:

1. Пат. 2475722 Российская Федерация, МПК G01N 19/00, B82Y 35/00. Способ идентификации материала в насыпном виде и устройство для его осуществления / Головин Ю.И., Головин Д.Ю, Самодуров А.А., Ткачев А.Г., Тихомиров М.Ю., Иволгин В.И.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального оборазования «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина». – № 2010152162/28; заявл. 20.12.10; опубл. 20.02.13, Бюл. № 5.

2. Головин, Ю.И. Индентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2009. – 311 с.

3. Головин, Ю.И. Современные проблемы нано-и микротвердости твердых тел / Ю.И. Головин, А.И. Тюрин //Материаловедение. – 2001. – № 1. – С. 14.

4. Тюрин, А.И. Новые комбинированные приборы по динамическому наноиндентированию и результаты исследования кинетики формирования отпечатка, микромеханизмов пластичности и разрушения твердых тел в микро- и наношкале / А.И. Тюрин, Т.С. Пирожкова, И.А. Шуварин // Computational nanotechnology. – 2015. – № 3. – С. 45-50.

**Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 15-19-00181).*

ЛАБТЕСТ
LABTEST

ЛАБТЕСТ

www.lab-test.ru

Quantachrome
INSTRUMENTS

+7 (495) 605-3507; info@lab-test.ru

С НАМИ НАДЁЖНО

NOVA

Quadrasorb

Autosorb-iQ

Линейка приборов компании Quantachrome разработана для определения удельной поверхности и размеров пор различных материалов по методу газовой адсорбции.

Анализаторы NOVAtouch идеально подходят для определения удельной поверхности и пористости большинства типовых материалов. Представляет собой следующее поколение одного из самых популярных анализаторов NOVA, дополненных сенсорным дисплеем.

Анализаторы Autosorb-iQ-MP незаменимы при детальных исследованиях микропористых материалов, позволяя получать высокоточные изотермы адсорбции при относительных давлениях от 10^{-8} P/P0.

Autosorb-iQ-C – непревзойденный прибор серии, может работать в режиме как статической физисорбции, так и хемосорбции, а также реализует динамические хемосорбционные методы с дополнительной приставкой.

Quantachrome Instruments - мировой лидер в производстве оборудования для исследования порошков и пористых материалов. Помимо представленных приборов компания выпускает ртутные и жидкостные анализаторы размеров пор, анализаторы динамической хемосорбции, пикнометры, анализаторы газовой сорбции под давлением и т.д.

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», является официальным дилером Quantachrome, США, в России.
Адрес: Москва, Б.Тишинский пер. д.38
www.lab-test.ru, info@lab-test.ru, +7-(495)-605-3507

EcoPoint SCIENTIFIC

BRUKER

LUMOS ИК-Фурье микроскоп

LUMOS – автономный полностью автоматизированный ИК-Фурье микроскоп для спектрального анализа микрообъектов в ИК-диапазоне. Конструкция LUMOS сочетает высокое качество визуального наблюдения с максимальным удобством инфракрасного спектрального анализа.

- Автономный полностью автоматизированный ИК-Фурье микроскоп
- Удобство и простота эксплуатации
- Моторизованный кристалл нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)
- Большое рабочее расстояние, достаточно места для размещения образцов
- Превосходные характеристики как в видимом, так и в ИК-диапазонах

Полностью автоматизированный, простой в эксплуатации ИК-Фурье микроскоп

LUMOS – это автономный микроскоп со встроенным ИК-Фурье спектрометром. Благодаря высокому уровню автоматизации LUMOS является функциональной и интуитивно понятной системой.

Моторизированный кристалл НПВО

Основной инновацией является моторизация кристалла НПВО. Это позволяет проводить измерения в режиме НПВО полностью автоматически. Встроенный датчик давления обеспечивает постоянное прижимное усилие между кристаллом и образцом, что непременно в имэйджинговых измерениях и картировании.

Валидация

LUMOS оснащен автоматическими тестами для квалификации функционирования (OQ) и эксплуатации (PQ). Программное обеспечение OPUS соответствует требованиям GMP/GLP/cGMP и опционально рекомендациям FDA 21 CFR p 11. Также доступна опция квалификации в соответствии с Европейской (2.2.24) и Японской (2.25) фармакопеей.

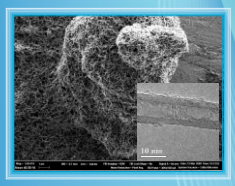
EcoPoint LLC
Старомарьинское ш., 6/1 | Москва | Россия
Москва: +7 (495) 6485884 | +7 (495) 9280623 | E-mail: info@epsci.ru
Санкт-Петербург: +7 (812) 927-2035 | E-mail: sale@epsci.ru

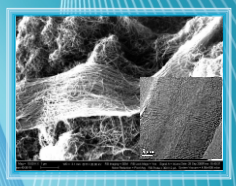
EcoPoint SCIENTIFIC

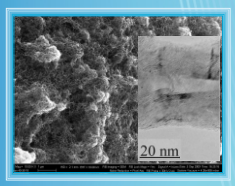
Общество с ограниченной ответственностью
«НаноТехЦентр»

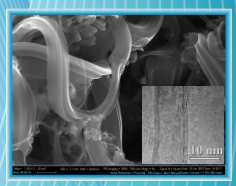
УНМ серии “Таунит”

По результатам диагностики полученным в таких исследовательских учреждениях, как Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Институт физики твердого тела РАН, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт проблем химической физики РАН, УИЦ “Нанотехнологии и наноматериалы” ТГУ им. Г.Р. Державина продукты, выпускаемые под торговой маркой Таунит”, представляют собой углеродные, квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита цилиндрической формы с внутренним каналом -многослойные углеродные нанотрубки.





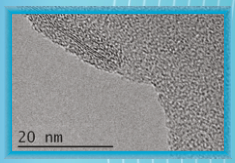


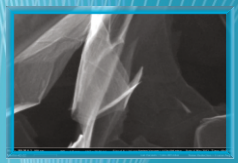


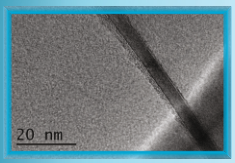
Параметры	“Таунит”	“Таунит-МД”	“Таунит-М”	“Таунит-4”
Наружный диаметр, нм	20÷70	30÷80	8÷15	4÷8
Внутренний диаметр, нм	5÷10	10÷20	4÷8	1÷2
Длина, μм	2 и более	20 и более	2 и более	100 и более
Общий объем примесей (%) (после очистки)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см^3	0,4÷0,6	0,03÷0,05	0,03÷0,05	0,03÷0,05
Удельная геометрическая поверхность, м^2/г	120÷130 и более	180÷200	300÷320 и более	650
Термостабильность (°С)	до 600	до 600	до 600	до 600

Графеновые нанопластинки “Таунит-ГМ”

Представляет собой пластинки графена диаметром до 100 мкм и средней толщиной 3-5 нм. Выпускается в виде пасты в воде или органических растворителях с массовым содержанием полиграфена 3-5 %.







Параметры	многослойные	малослойные
Число графеновых слоев	15÷25	3÷5
Толщина нанопластин, нм	6÷8	1÷2
Размер нанопластин, мкм	2÷10	2÷10
Содержание нанопластин, масс. %	4÷7	10÷12
Содержание кислорода, масс. %	9÷13	9÷13
Содержание серы, масс. %	менее 0,7	менее 0,7
Удельный коэффициент поглощения, л·г$^{-1}$·см$^{-1}$	30÷33	58÷63

Области применения УНМ серии “Таунит”

- **Композиционные материалы** – модифицирующая добавка УНТ повышает прочность (в 1,5-3 раза), электропроводность, теплопроводность, изменяет структуру композитов на основе полиэтилена, полипропилена, фторопластов, полиуретана и др.
- **Клеевые составы** – с добавлением УНТ повышается прочность соединения, адгезия, водостойкость и др.
- **Наномодификатор смазочных материалов** – позволяет восстанавливать изношенные детали узлов трения различных механизмов (двигатели, зубчатые передачи), снизить энергопотребление до 15%, увеличить в 1,5-2 раза межремонтный срок, уменьшить вибрацию и нагрев.
- **Гальванические покрытия** – добавка УНТ (0,001÷0,01%) позволяет в 1,5-3 раза увеличить твердость покрытия (Ni, Cr, Zn), снизить пористость, повысить триботехнические характеристики поверхности.
- **Фильтры** – модифицирование УНТ позволяет повысить эффективность очистки газов и жидкостей.
- **Лаки и краски** – добавка УНТ повышает прочность покрытия, адгезию, антикоррозионные свойства, гидрофобность поверхностей.
- **Строительные материалы и дорожные покрытия** – применение сверхмалых добавок (0,001÷0,0001%) в бетоны повышает в 1,2-2 раза их прочность, температуроустойчивость, снижает трещинообразование;
- **Присадки к топливу** - добавка УНТ позволяет увеличить октановое число на 9-13 единиц.

Наши координаты:

Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106
Тел.: +7(4752)-63-92-93
Факс: +7(4752)-63-55-22
E-mail: nanotam@yandex.ru; postmaster@kma.tstu.ru
www.nanotc.ru

Научное издание

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

Материалы
I Международной научно-нновационной практической конференции
11 - 13 ноября 2015 г.

Издательство ИП Чеснокова А.В.
392020, г. Тамбов, ул. О. Кошевого 14. Тел. (4752) 53-60-84.

Подписано в печать 02.11.2015 г. Формат 60x84[1]/16.
Объем – 29,7 усл. печ. л. Тираж 200 экз. Заказ № 477.