

УДК 69

КАРПОВ Алексей Иванович, канд. техн. наук, референт, Международная инженерная академия; Газетный пер., 9, стр. 4, г. Москва, 125009, Российская Федерация, e-mail: info@nanobuild.ru



РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ.

Часть 2

С целью популяризации научных достижений в реферативной форме публикуются основные результаты исследований российских и зарубежных ученых.

По направлению «Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель–медь» впервые предложена экспериментально обоснованная схема синтеза наноразмерных порошков системы никель-медь методом восстановления из водных растворов солей металлов и определены оптимальные условия получения рентгенографически чистых порошков. Определены условия получения и фазовый состав смешанных гидроксидов никеля и меди, в т.ч. устойчивых при хранении во влажных условиях. Предложен способ стабилизации гидроксида меди.

По направлению «Исследование электронного строения функционализированных углеродных нанотрубок спектроскопическими методами с использованием синхронного излучения» практическая значимость выполненного исследования заключается в разработке одного из разделов физической химии: комплексного изучения электронного строения углеродных нанотрубок, в том числе функционализированных, набором экспериментальных (спектроскопических с использованием

синхротронного излучения разных энергий) и теоретических методов, а также в развитии общих методов современной прикладной плазмоники для идентификации особенностей дефектообразования в углеродных наносистемах пониженной размерности

Ключевые слова: наноразмерная система никель–медь, синтез наноразмерных порошков, углеродные нанотрубки, наносистемы.

Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель–медь

Актуальность

Свойства наноразмерных порошков (НРП) индивидуальных металлов (в том числе никеля и меди) и методы их получения изучены в ряде работ. Благодаря связанным с наноразмерностью особенностям свойств они находят широкое применение либо рассматриваются в качестве перспективных для использования в электронике, электротехнической промышленности, системах преобразования солнечной энергии, в качестве катализаторов и других областях техники [1].

Весьма интересны с практической и научной точек зрения НРП многокомпонентных систем металлов, однако вопросы их получения химическими методами, а также их свойства рассмотрены в весьма ограниченном числе работ. Получение этих данных для системы Ni–Cu актуально для разработки общих основ физикохимии и материаловедения наноразмерных металлических систем сложного химического и фазового состава, а также для создания на их основе новых функциональных материалов.

Цель работы: комплексное исследование процесса получения наноразмерных порошков и получаемых фаз в системе никель–медь при совместном восстановлении металлов гидразином в водной среде.

Научная новизна работы

Впервые предложена экспериментально обоснованная схема синтеза НРП системы никель–медь методом восстановления из водных растворов солей металлов и определены оптимальные условия получения рентгенографически чистых порошков.

Впервые изучен фазовый состав наноразмерной системы никель–медь в зависимости от условий синтеза (включая соотношение реагентов), установлены и обсуждены его особенности в сравнении с фазовой диаграммой макроразмерной системы.

Впервые изучены форморазмерные характеристики НРП системы никель–медь; установлена трехуровневая организация строения частиц – кристаллит-агрегат-агломерат.

Впервые изучен химический состав частиц НРП никель–медь и их поверхности, а также определен характер термостимулируемых процессов, протекающих на поверхности частиц.

Научная значимость работы

Выполненная разработка схемы процессов, протекающих при получении НРП системы Ni–Cu одновременным восстановлением металлов в водной среде, условия получения рентгенографически чистых порошков и результаты изучения основных для аттестации НРП физико-химических свойств с анализом их особенностей в сравнении со свойствами массивных (макроразмерных) образцов составляют единственный имеющийся в настоящее время системно полученный научный продукт исследования НРП Ni–Cu и определяют общий уровень изученности этой системы. Тем самым работа вносит вклад в решение общей проблемы синтеза и изучения многокомпонентных наноразмерных металлических систем.

Практическая значимость работы

Определены условия получения и фазовый состав смешанных гидроксидов никеля и меди, в т.ч. устойчивых при хранении во влажных условиях. Предложен способ стабилизации гидроксида меди.

Установлена эффективность использования полученных НРП никель–медь в качестве катализаторов при CVD-синтезе одностенных углеродных нанотрубок (совместно с кафедрой экспериментальной физики КемГУ; работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-02-01158), рассмотрена перспективность продолжения работы в этом направлении.

Результаты работы используются в учебном процессе на кафедре химии твердого тела КемГУ: при подготовке бакалавров по направлению «Химия», в лекционном курсе «Физикохимия наноразмерных частиц и наноструктурированных материалов», в цикле лабораторных работ «Спецпрактикум по химии твердого тела» для студентов химического факультета ФГБОУ ВПО «КемГУ».

Апробация работы

Материалы диссертации доложены на: IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» (Кисловодск, 2009); II, IV Международных форумах по нанотехнологиям «Роснанотех» (Москва, 2009, 2011); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2010); Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург); VII (XXXIX) Международной научно-практической конференции «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей» (Кемерово); Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2012); I Международной конференции «Развитие нанотехнологий: задачи международных научно-производственных центров» (Барнаул, 2012); XXIV Международной конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2012); IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012); III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2012: Россия–Украина–Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012).

Исследование электронного строения функционализированных углеродных нанотрубок спектроскопическими методами с использованием синхронного излучения

Актуальность

После открытия в 1991 году углеродных нанотрубок (УНТ) различных размеров и формы они привлекли к себе огромный интерес исследователей и технологов вследствие их перспективности для науки и нанотехнологий. УНТ обладают уникальным набором свойств, среди которых: значительная механическая прочность, хорошая электро- и теплопроводность, избирательная оптическая активность, высокая способность к адсорбции целого спектра газов и жидкостей, капиллярность и др. [2].

К настоящему моменту УНТ широко используются либо планируются к применению в наноэлектронике, приборостроении, компьютерной индустрии, медицине, космической и авиационной промышленности, военной технике, телекоммуникационных и биотехнологиях и т.д.

Имеются сообщения о применении УНТ в качестве наноабсорберов для фильтров по удалению бактериальных и вирусных патогенов из воды, в качестве сенсоров по определению уровня глюкозы в крови, т.к. тонкие нанотрубки обладают естественной флюоресценцией в ИК-диапазоне. Крайне актуально применение УНТ в биологических и биомедицинских целях, поскольку УНТ могут быть использованы для прямой доставки генетических материалов непосредственно в клетки.

Тем не менее, возможности современных нанотехнологий, оперирующих углеродными нанотрубками разных диаметров и свойств, в настоящее время существенно ограничены слабым знанием многих особенностей атомно-молекулярного и электронного строения УНТ, которое закладывается непосредственно при их синтезе. Кроме того образовалась целая отрасль нанотехнологий, занимающаяся модификацией свойств углеродных нанотрубок широким арсеналом различных физико-химических методов. Признано, что именно модификация (т.е. воздействие на структуру УНТ плазмой, нагревом или заряженными частицами) и их функционализация (присоединение к поверхности УНТ отдельных атомов или молекул, либо сложных молекулярных агрега-

тов) способна расширить границы применимости УНТ в области создания композиционных материалов для наноэлектроники, сенсорики, водородной энергетики, биотехнологии, медицины и т.д.

Боковые поверхности УНТ – это графеноподобные цилиндрически или конически деформированные поверхности. большей частью они химически инертны. Направленная модификация и функционализация радикально изменяет свойства этой поверхности, а фактически и всей углеродной наносистемы. Современные методы функционализации УНТ можно условно представить тремя направлениями: ковалентное связывание, физическая абсорбция и гибридное присоединение. В настоящий момент еще не разработаны общие теоретические основы оптимальной модификации и функционализации. Наука и технология УНТ находятся на стадии накопления эмпирической информации и ее оценки практиками, занимающимися созданием новых уникальных углеродсодержащих материалов.

Одно из направлений химической функционализации УНТ является фторирование (галогенирование) их поверхности и/или объема. Фторирование способно уменьшить химическую инертность поверхности УНТ и повысить степень растворимости и деагломерирования. Главный вопрос заключается в оптимизации степени фторирования УНТ. С этой целью галогенизация интенсивно исследуется различными физическими методами, среди которых спектроскопические методики занимают ведущую роль. Использование набора спектроскопических методов исследования способно дать необходимую информацию о состоянии электронной подсистемы УНТ в процессе их функционализации. Фактически это научная задача, соединенная с высокими технологиями.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия или NEXAFS-спектроскопия (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) позволяет получать уникальную информацию об энергетическом распределении не занятых электронами состояний в зоне проводимости: о собственных энергиях и симметрии свободных электронных состояний. Это позволяет судить о химическом состоянии, межатомных расстояниях, координации и симметрии расположения атомов в веществе. Несмотря на явные преимущества NEXAFS-спектроскопии перед другими спектроскопическими методами, за время, прошедшее с момента открытия УНТ, метод еще не получил достаточно широкого распространения для их исследования. Этот пробел в полной мере компенсирует

данное исследование, в котором представлены описание и интерпретация результатов экспериментального исследования одностенных УНТ (ОСНТ) и многостенных УНТ (МСНТ), в том числе модифицированных и функционализированных, методом NEXAFS-спектроскопии.

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) с возбуждением в рентгеновской области спектра также является современным базовым методом исследования УНТ. Во-первых, ФЭС является поверхностно чувствительным методом с глубиной выхода фотоэлектронов в несколько атомных слоев. При вариации энергии рентгеновских фотонов, которые инициируют фотоэффект, возможно исследование распределения электронных состояний в УНТ по глубине пробы. Во-вторых, с помощью ФЭС доступны для изучения, как валентные электронные состояния, так и остовные. Остовным фотоэлектронным возбуждениям сопутствуют богатые особенностями спутанные спектры, чувствительные к ближнему окружению в атомном строении УНТ, наличию примесей и дефектности. Это направление использования ФЭС очень современно, но слабо изучено и востребовано в физической химии. В работе на примере УНТ ликвидируется этот пробел.

В работе в качестве дополнительного использован метод характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) с варьируемыми энергиями возбуждения. Эта спектроскопическая методика используется исследователями всякий раз, когда нет возможности использовать синхротронное излучение (СИ). Спектры характеристических потерь энергии электронами богаты информацией о коллективных возбуждениях в среде. Полученная с помощью ХПЭЭ информация позволила существенно актуализировать – расширить и дополнить – сведения, полученные при использовании СИ.

Актуальными являются также и теоретические методы исследования УНТ, явно учитывающие особенности их атомного строения. Среди них получили широкое распространение полуэмпирические методы, однако остаётся насущная потребность изучения электронной структуры нанотрубок посредством первопринципных зонных расчётов не только в тг-приближении, но и с учетом вкладов всех валентных электронов. УНТ как правило содержат большое число атомов в элементарной ячейке, что приводит к трудоёмкости вычислений, значительным затратам машинного времени, а также трудности интерпретации результатов. Именно эти проблемы и решает представленное научное исследование.

Целью работы является подробное комплексное исследование графита, одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, в том числе модифицированных ионным облучением и химически функционализированных фтором, спектроскопическими методами: NEXAFS-спектроскопией, ФЭС с синхротронным возбуждением в ближней рентгеновской области, спектроскопией ХПЭЭ с вариацией энергии возбуждающих спектр электронов, Оже-спектроскопией. Работа включает подробный анализ всей совокупности полученной спектральной информации на основе существующих теорий и моделирование электронного строения и соответствующих спектров нанотрубок методами физики твердого тела и квантовой химии.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений:

1. Впервые исследованы и совместно проанализированы общие закономерности пространственной дисперсии трех типов межзонных плазмонов в графите (тг-типа, тг+а-типа и 2s-типа) при возбуждении кристалла электронами и фотонами.
2. Впервые экспериментально и теоретически исследованы и проанализированы общие закономерности образования сателлитных C 1s- и F 1s-спектров во фторированных углеродных нанотрубках, в том числе при изменяющейся энергии иницилирующего синхротронного излучения.
3. Впервые выявлены главные различия в механизмах дефектообразования одно- и многостенных нанотрубок под воздействием потока ионов аргона, а также закономерности внедрения аргона в структуру углеродных нанотрубок.
4. Впервые неэмпирическими расчетами установлено, что в ультратонких полуметаллических углеродных нанотрубках в окрестности уровня Ферми дисперсия энергии отличается от таковой для графенового листа за счет смещения тг-подзон в сторону больших энергий связи.
5. Впервые экспериментально установлено, что сечение возбуждения п-плазмонов в однослойных нанотрубках увеличивается с ростом энергии иницилирующих электронов, а в многослойных – уменьшается.
6. Впервые разработана методика мониторинга углеродных загрязнений оптических элементов российско-германского канала элек-

тронного накопителя BESSY-II в г. Берлине (Германия) и учета их влияния на исследуемые s-спектры поглощения атома углерода в углеродных наносистемах.

Практическая значимость выполненного исследования заключается в разработке одного из разделов физической химии: комплексного изучения электронного строения углеродных нанотрубок, в том числе функционализированных набором экспериментальных (спектроскопических, с использованием синхротронного излучения разных энергий) и теоретических методов, а также в развитии общих методов современной прикладной плазмоники для идентификации особенностей дефектообразования в углеродных наносистемах пониженной размерности.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международной конференции «Теория оптических спектров сложных систем» (Москва, 1996); Третьей Российской университетско-академической научно-практической конференции (Ижевск, 1997); XXVII Международной зимней школе-симпозиуме физиков-теоретиков «Коуровка-98» (Челябинск, 1998); IV Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 1998); XII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» (Новгород, 1999); The 2nd–3rd National Conference on Physical Electronics (Tashkent, Uzbekistan 1999, 2002); The 4th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (St.Petersburg, 1999); Всероссийской научно-практической конференции «Информационные технологии и дистанционное образование» (Красноярск, 2000); Научно-практической конференции, посвященной 40-летию ГУЛ «НИИграфит» и «Уральского электродного института» РАН «Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции» (Челябинск, 2000); 3-й Международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» (Саранск, 2001); Международной научно-технической конференции «Тонкие плёнки и слоистые структуры – 2002» (Москва, 2002); 1-ой, 2-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения»

ние, технология» (Москва, 2002, 2003); The 6th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», (St.Petersburg, 2003); The XVI International Conference «Ion-surface interactions» (Zvenigorod, 2003); The 8th International conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Sudak, Ukraine 2003); The 2003 Material Research Society Fall Meeting (Boston, USA, 2003); The Nanoscale Devices and System Integration Conference IEEE/NDSI-2004 (Miami, USA, 2004); The 2004 Material Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, 2004); The 3rd International Conference «Fullerenes and Fullerene-like Structures in Condensed Matter» (Minsk, Belarus, 2004); The Nanoscale Devices and System Integration Conference IEEE/NDSI-2005 (Houston, Texas, USA, 2005); The 7th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (St.Petersburg, 2005); 4й, 8й Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2005, 2009); The 9th International conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Sevastopol, Ukraine, 2005); The XIXth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg/Tirol, Austria 2005); The 4th International Conference «Fullerenes and Fullerene-like Structures in Condensed Matter» (Minsk, Belarus 2006); The 25th–27th BESSY User Meeting (Berlin, Germany, 2006–2008); The 8th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (St.Petersburg, 2007); The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Berlin, Germany, 2007); ChemOnTubes 2008 (Zaragoza, Spain, 2008); The 21st International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes (Paris, France, 2008); The 1st, 2nd Joint BER II and BESSY II Users Meeting (Berlin, Germany, 2009, 2010); The 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (St.Petersburg, 2009); The 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (Camerino, Italy, 2009); 14м Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2010).

Редакция Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве» предлагает кандидатам и докторам наук опубликовать результаты своих исследований по тематике издания [3].

Библиографический список:

1. *Васильева О.В.* Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель–медь: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 14.03.2014).
2. *Бржезинская М.М.* Исследование электронного строения функционализированных углеродных нанотрубок спектроскопическими методами с использованием синхронного излучения: Дис. доктора физ.-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 14.03.2014).
3. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве. 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (дата обращения: 14.03.2014).

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Карпов А.И. Результаты исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 2 // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 2. – С. 32–44. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: ____).

Karpov A.I. Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 2. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 2, pp. 32–44. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian).

Контакты

e-mail: info@nanobuild.ru

УДК 69

KARPOV Alexey Ivanovich, Ph.D. in Engineering, referent, International Academy of Engineering;
Gazetny str., 9, bld. 4, 125009, Moscow, Russian Federation, e-mail: info@nanobuild.ru



RESULTS OF RESEARCH IN THE AREA OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS. Part 2

To popularize scientific achievements in construction the main results of Russian and foreign scientists' research are published in the form of abstract. Within the investigation «Obtaining and research of physical and chemical properties of nanosized system nickel–copper» experimentally proved model of synthesis of nanosized powders of system nickel–copper based on the method of reduction of metal salts from water solution has been offered; optimal conditions for obtaining radiographic pure powders have been determined. The paper also deals with conditions for obtaining and phase composition of mixed nickel and copper hydroxides including those which are stable when stored in wet conditions. The copper hydroxide stabilization method has been proposed.

The practical value of performed investigation «Research of electron structure functionalized carbon nanotubes by spectographic methods with synchronous radiation» is that it developed one of the areas of physical chemistry: complex research of electron structure of carbon nanotubes including functionalized ones was carried out by the method of experimental (spectographic with synchrotron radiation of different energies) and theoretical methods; the general methods of the modern applied plasmonics aimed at identification of characteristics of defects formation in carbon nanosystems of low dimension have been developed.

Key words: nanosized system nickel–copper, synthesis nanosized powders, carbon nanotubes, nanosystems.

References:

1. *Vasilieva O.V.* Poluchenie i izuchenie fiziko-himicheskikh svojstv nanorazmernoj sistemy nikel-med [Obtaining and research of physical and chemical properties of nanosized system nickel–copper]: Ph.D. thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 14.03.2014).
2. *Brzhezinskaja M.M.* Issledovanie jelektronnogo stroenija funkcionalizirovannyh uglerodnyh nanotrubok spektroskopicheskimi metodami s ispol'zovaniem sinhronnogo izluchenija [Research of electron structure functionalized carbon nanotubes by spectographic methods with synchronous radiation] Doctoral thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 14.03.2014).
3. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2011, Vol. 3, no. 2, pp. 6–20. Available at: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (date of access: 14.03.2014).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Karpov A.I. Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 2. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 2, pp. 32–44. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed __ ____ ____). (In Russian).

Contact information

e-mail: info@nanobuild.ru