

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Жукалин Дмитрий Алексеевич

**ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССЫ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Бормонтов Е.Н.

Воронеж - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	9
1.1. Получение, свойства и применение композитных материалов на основе углеродных нанотрубок.....	9
1.1.1. Функциональные свойства и применение углеродных нанотрубок.....	9
1.1.2. Макроскопический подход получения	13
1.1.3. Микроскопический подход получения.....	23
1.2. Получение, свойства и применение гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок	25
1.2.1. Общая характеристика гибридных материалов.....	25
1.2.2. Использование углеродных материалов при получении биогбридов	29
1.3. Процессы, методы и структуры самоорганизации в наносистемах	33
1.3.1. Понятие самоорганизации и самосборки в нанотехнологиях	33
1.3.2. Основные типы самоорганизованных структур	35
1.3.3. Типы автоволновых процессов в нелинейных системах	37
1.3.4. Автоволновые химические реакторы	40
1.3.5. Капельные технологии в физике, химии, биологии	42
Выводы	48
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
2.1. Критерии выбора материалов для получения наноструктур	49
2.2. Электродуговой метод получения исходных углеродных материалов	58
2.2.1. Описание установки	58
2.2.2. Методика получения фуллеренов	60
2.2.3. Методика получения углеродных нанотрубок	66
2.3. Методы получения композитных и гибридных материалов.....	68
2.3.1. Автоклавный синтез клиноптилолита	68
2.3.2. Капельный метод агрегации и синтеза наноструктур.....	69
2.4. Методы исследования наноструктур.....	70
Основные результаты и выводы.....	82

ГЛАВА 3. ТЕПЛОВЫЕ АВТОВОЛНЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ БИНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР В АКТИВНОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ УНТ	83
3.1. Равновесная и неравновесная агрегация углеродных наноматериалов	83
3.1.1. Влияние гидродинамической активности капли на самоорганизацию	83
3.1.2. Наноструктуры фуллеритов.....	86
3.1.3. Влияние параметров УНТ на агрегацию	92
3.2 Теплофизические исследования агрегации УНТ	97
3.3 Диссипативные структуры в наносистеме SiO₂ – УНТ	99
3.4. Влияние природы второго компонента на параметры диссипативной структуры	101
Основные результаты и выводы.....	102
ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УНТ	104
4.1. Фрактальный синтез	104
4.2. Каталитические свойства и морфология наноструктур в системе клиноптилолит – УНТ	111
4.3. Гибридная структура глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si.....	116
4.4. Холодный синтез кристаллических нанофаз в системе SiO₂-УНТ.....	121
4.4.1. Эффект диспергирования глобул SiO ₂ в водной взвеси УНТ	122
4.4.2. Электронномикроскопическое и дифракционное исследование наноструктур SiO ₂ /CNT.....	123
4.5. Модель активного центра в коротких УНТ.....	127
Основные результаты и выводы.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	135
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Самоорганизация – один из важнейших процессов, который необходимо учитывать при формировании наноструктурированных композитных и гибридных материалов [1]. Локальные взаимодействия нанокomпонентов в активной среде при контролируемых начальных условиях открывают новые возможности формирования иерархически-связанных структур [2]. Как правило, объектом исследования, становится конечная самоорганизованная структура, а не сам процесс. Изучение взаимосвязи процесса формирования и свойств конечной структуры является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

К универсальным компонентам для формирования композитных и гибридных материалов относятся углеродные нанотрубки (УНТ). Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным наноразмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [3]. Успехи в технологии получения углеродных нанотрубок с контролируемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ – получению нанокомпозитов с заданными свойствами [4]. Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможность для новых механизмов локального взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных функциональных свойств [5]. При изучении взаимодействия углеродных наночастиц, как правило, пользуются адаптированными классическими теориями, которые не раскрывают в полной мере всю специфику наномасштаба.

Нобелевским лауреатом Ильей Пригожиным для спонтанно образующихся динамических упорядоченных состояний в открытых системах при неравновесных условиях, введено понятие «диссипативные структуры» (ДС) [6]. Универсальным типом ДС является «автоволновой процесс» (АВП), характерный для физических, химических, биологических и медицинских

систем [7]. Данные идеи нашли свое продолжение в работах С.П. Курдюмова, посвященных явлению тепловых ДС при горении, развивающихся в режиме с обострением [8]. Значимость ДС существенно возрастает с развитием нанотехнологий. Полнота описания процесса самоорганизации при получении наноструктур заключается в необходимости согласованной характеристики целевого твердофазного продукта и нелинейного процесса его порождающего.

При определенных начальных условиях АВП возникают в открытых проточных и закрытых реакторах с набором пространственно распределенных параметров. В качестве модельного реактора с распределенной активной средой в последнее время используется высыхающая капля [9,10]. Наряду с биологической и медицинской диагностикой, самосборкой наночастиц и другими применениями, «капельный нанореактор» представляет большой интерес при синтезе наноструктурированных композитных и гибридных материалов.

В диссертационной работе исследуются морфология, структура и нелинейные процессы при формировании самоорганизованных материалов на основе УНТ в высыхающей капле. Использование тепловых АВП для диагностики и характеристики наносистем при получении функциональных материалов различной природы – актуальная задача современной физики.

Работа выполнена в рамках 7 рамочной программы ЕС Marie Curie Action (FP7-PEOPLE-2011-ISRES-ECONANOSORB-295260) и поддержана федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (госконтракт 14.574.21.0112).

Цель работы: Исследование условий формирования и свойства самоорганизованных наноструктур композитных и гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок в открытых системах ограниченного объема.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Экспериментальное и теоретическое исследование нелинейных условий формирования самоорганизованных фаз на основе УНТ в наноразмерном приближении.

2. Изучение особенностей взаимодействия УНТ с материалами различной природы.

3. Морфологическая и структурная идентификация нанофаз композитов и гибридов на основе УНТ.

4. Численное моделирование реакционной способности УНТ.

5. Исследование функциональных свойств полученных нанофаз композитов и гибридов.

Научная новизна диссертации определяется полученными оригинальными результатами и состоит в следующем:

1. Впервые обнаружены тепловые пространственно-временные (диссипативные) структуры в высыхающей капле коллоидной взвеси при агрегации коротких углеродных нанотрубок и получении наноструктур на их основе.

2. Проведена характеристика автоволновых диссипативных процессов при формировании наноструктур в высыхающей капле коллоидной взвеси.

3. Выявлена хемоактивность коротких углеродных нанотрубок при получении композитных и гибридных наноструктур.

4. Впервые осуществлен холодный коллоидный синтез нанофазы карбида кремния в наносистеме SiO_2 – УНТ.

5. При формировании бионаноструктур глюкоамилаза/УНТ из высыхающей капли выявлена способность УНТ к взаимодействию с глобулярными белками без ослабления исходных функциональных свойств биокompонента.

Научная и практическая значимость. При исследовании процессов самоорганизации при агрегации и синтезе наноструктур на основе УНТ в высыхающей капле впервые наблюдалось явление образования тепловых автоволновых пространственно-временных структур, которое можно рассматривать как фундаментальное. Тепловые АВП являются термодинамической характеристикой процесса самоорганизации и могут быть использованы для диагностики наносистем при получении функциональных материалов различного назначения.

Разработана универсальная капельная методика получения композитных и гибридных наноструктур из коллоидных растворов на основе коротких УНТ. Созданы предпосылки создания капельной технологии получения материалов с расширенными функциональными свойствами.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Тепловые автоволновые процессы при самоорганизации наноструктур свойственны для наносистем различной природы. Эта общность обусловлена гидродинамическими, термодинамическими и кинетическими неустойчивостями в высыхающей капле.

2. Методика определения кинетических параметров процесса формирования наноструктур в высыхающей капле, основанная на анализе кривых автоволнового процесса диссипативной структуры.

3. Реакционная способность коротких углеродных нанотрубок обуславливает агрегацию и синтез композитных и гибридных наноструктур на их основе.

4. Результаты расчетов взаимодействия углеродных нанотрубок между собой и вторым компонентом основаны на учете электрически активного центра на границе раздела шапка – остов УНТ и размере взаимодействующих компонентов.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, российских и региональных конференциях, в том числе: 16-ой всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов “Микроэлектроника и информатика - 2009” (Воронеж, 2009 г.); XV международной научно-технической конференции “Радиолокация, Навигация, Связь.” (Воронеж, 2009 г.); 7-ой всероссийской конференции-школе “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)” (Воронеж, 2009 г.); 11-ой и 13-ой международных научно-технических конференциях "Кибернетика и высокие технологии XXI века" (Воронеж, 2011 г., 2013 г.); международной конференции по многофункциональным, гибридным и наноматериалам "Hybrid Materials 2011"

(Франция, Страсбург, 2011 г.); X всероссийской конференции и российской молодежной научной школе "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем" (Анапа, 2012 г.); международной конференции "Химия, физика и технология поверхности" (Украина, Киев, 2013 г.); международной конференции "Chemical Engineering and Materials Science" (Италия, Венеция, 2014 г.); XII международной конференции по наноструктурированным материалам "NANO 2014" (Москва, 2014 г.); научных семинарах в рамках 7 рамочной программы Европейского Союза (ECONANOSORB) в Воронежском государственном университете, Воронежской государственной лесотехнической академии, Венецианском университете Ка'Фоскари, Ольденбургском университете имени Карла Фон Осетцкого.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 9 статей в научных журналах, входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК.

Личный вклад автора заключается в получении и синтезе исходных, композитных и гибридных материалов, подготовке образцов для проведения исследований, анализе и интерпретации полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве с его непосредственным участием.

Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Бормонтовым Е.Н. и доцентом, кандидатом химических наук Битюцкой Л.А.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения с выводами, изложенных на 152 страницах машинописного текста, включая 82 рисунка, 13 таблиц и список литературы из 186 наименований.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор

1.1. Получение, свойства и применение композитных материалов на основе углеродных нанотрубок

1.1.1. Функциональные свойства и применение углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) относятся к универсальным компонентам при создании функциональных наноматериалов. Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным наноразмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [3,4,11].

Таблица 1.1. Свойства углеродных нанотрубок

Свойства	УНТ	Сравнение	Физические предпосылки
Характерный диаметр	0.6 – 2 нм	Предел электронной литографии 7 нм	Диаметр трубок определяется C - C связью
Плотность	1.33 – 1.40 г/м ³	Плотность алюминия 2.7 г/м ³	Полость в нанотрубке облегчает всю структуру. Атом углерода имеет малую массу.
Напряжение разрыва	25 ГПа	Прочная проволока из стали рвется при 2 ГПа	Сила связей в графене – сильнейшая элементарная связь в природе, равная 10 эВ/атом
Предельная плотность тока	Около ГА/см ²	Медный провод перегорает при 1 мА/см ²	Реализуется по аналогичным причинам
Автоэмиссионный барьер	Около 2 В/мкм	Для молибденовых игл 50...100 В/мкм	Характерное высокое аспектное соотношение
Теплопроводность	Предсказывае тся около 6000 Вт/мК	Совершенный алмаз имеет 3320 Вт/мК	Теплопроводность нанотрубок определяется суммой большой электронной и фотонной составляющей
Термическая стабильность	Менее 2800°С в вакууме и 800°С в атмосфере	Основной металл в металлизации интегральных схем – алюминий плавится при 600 °С	Структура очень стабильна благодаря углерод-углеродному взаимодействию. Температура плавления углерода 4000 К

УНТ получают несколькими способами: химическим осаждением из паровой фазы, с помощью электродугового разряда и лазерной абляции с применением нанокатализаторов [11].

В реальных условиях нанотрубки представляют собой перепутанный друг с другом конгломерат (рис. 1.1). Нанотрубки образуют жгуты, связки, свернутые клубки и т.д. [12,13].

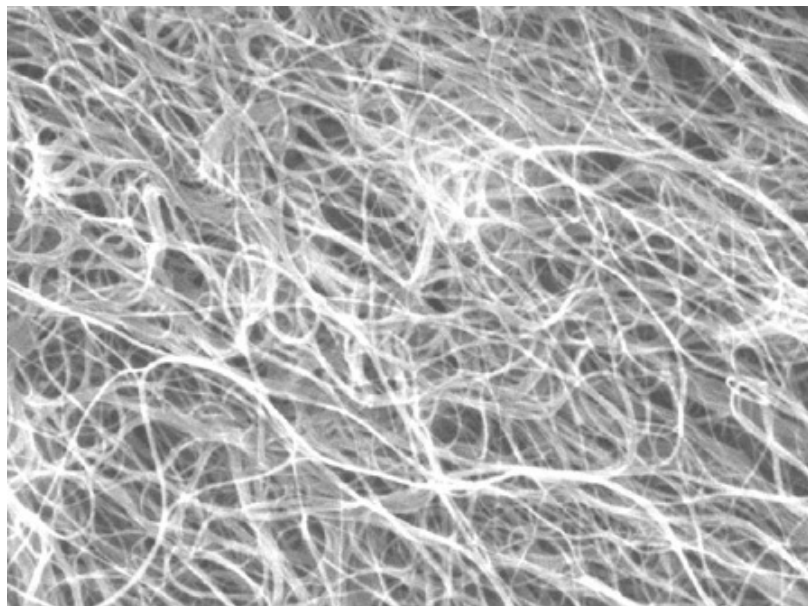


Рис. 1.1. Изображение массива нанотрубок, полученные с помощью электронного микроскопа [14].

Инертность УНТ сдерживает развитие технологии получения наноматериалов, использующих всю палитру их свойств. При жесткой химической функционализации углеродных нанотрубок фтором получен новый класс фторуглеродных наноматериалов с перспективами применения в нанокompозитах, сенсорах, наноэлектронных устройствах, наносистемах доставки лекарственных препаратов и смазках [15]. Однако при фторировании меняется электронная структура и морфология, и теряются исходные уникальные свойства УНТ [16].

Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможности для новых, более мягких механизмов взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных функциональных свойств УНТ [17-19]. В ряде работ [20-24] теоретически показано, что уменьшение длины до $L < 10$ нм вызывает качественные изменения электронной структуры и фундаментальных параметров ОУНТ, таких как энергетический зазор между низшей свободной (lowest unoccupied molecular orbital - LUMO) и высшей занятой молекулярной орбиталью (highest occupied molecular orbital -

НОМО) ($E_{\text{LUMO-НОМО}}$), потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA). Часто в литературе при характеристике ультракоротких ОУНТ вместо $E_{\text{LUMO-НОМО}}$ используется термин запрещенная зона (E_g) [22].

Rochefort et. al в работе [25] исследовал электронную структуру открытой кресельной ОУНТ (6, 6) длиной $L < 2.4$ нм четырьмя независимыми методами: Хартри-Фока, DFT, MNDO-PM3 и расширенной моделью Хюккеля. Авторами показано, что кресельная ук-ОУНТ является полупроводниковой. В свою очередь, бесконечная открытая ОУНТ (6, 6) должна иметь нулевую запрещенную зону [26,27]. Впервые введено деление кресельных ук-ОУНТ на три типа с числом кольцевых сегментов атомов углерода $i=3k$, $3k+1$ и $3k+2$ имеющих промежуточную, максимальную и минимальную запрещенную зону. Размерные эффекты проявились в осциллирующем уменьшении запрещенной зоны с ростом длины нанотрубки. Wang et. al в работе [22] полуэмпирическим методом PM3 для семейства кресельных нанотрубок малого диаметра подтвердил осциллирующую зависимость $E_g(L)$ открытых кресельных ОУНТ. Установлено монотонное уменьшение запрещенной зоны открытых зигзагообразных ОУНТ с длиной. Buonocore et al. теоретически исследовал сродство к электрону EA, потенциал ионизации IP и электроотрицательность открытых ОУНТ (5,5) и (7,0) длиной $L < 2.63$ нм. *Ab-initio* расчеты выполнены с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) и корреляционного функционала PBE (Perdew, Burke и Ernzerhof) [23]. Установлена осциллирующая зависимость перечисленных параметров от длины кресельной ОУНТ, при этом амплитуда осцилляций электро-отрицательности в несколько раз меньше, чем амплитуда осцилляций IP и EA. Показана монотонная зависимость фундаментальных параметров зигзагообразной ОУНТ (7,0) от длины.

Cioslowski et al. методом теории функционала с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP в базисе 6-311*G исследовал электронную структуру закрытой ОУНТ (5, 5) симметрии D_{5h} , D_{5d} и (0, 9) симметрии D_{3h} , D_{3d} и D_3 длиной $L < 2.5$ нм [20]. Обнаружена осцилляция стандартной энтальпии образования кресельной нанотрубки (5, 5) от длины.

Показано, что зазор между граничными орбиталями кресельной ОУНТ не зависит от симметрии и определяется числом кольцевых сегментов атомов углерода образующих остов трубки. Установлена чувствительность фундаментальных параметров к симметрии зигзагообразной ОУНТ (0, 9).

Venema et al. [29] с помощью сканирующей туннельной микроскопии кресельных ук-ОУНТ длиной 30 нм обнаружил периодические осцилляции дифференциальной проводимости вдоль оси нанотрубки с периодом, превышающим период решетки, что авторы связывают с наличием периодических локализованных электронных состояний. Позже Liu et al. [30] теоретически установил Хюккелевскую локализацию π -электронов в ук-ОУНТ, приводящую к увеличению запрещенной зоны для нанотрубок с числом кольцевых сегментов $i=3k+1$.

Для графенового листка или бесконечной нанотрубки три связывающих состояния π -электрона эквивалентны и находятся в резонансе. В ук-ОУНТ состояние граничных атомов может зафиксировать одно из резонансных состояний. Например, если первый ряд атомов углерода на заменит водородом, то во втором ряду между атомами формируется двойная связь. Стабилизация системы с локализованными двойными связями выполняется при числе рядов атомов в нанотрубке $i=3k+1$. Ультракороткие ОУНТ с числом рядов $i=3k$ и $3k+2$ имеют относительно маленькую запрещенную зону из-за отсутствия локализованных состояний [31].

В экспериментальных работах [19,32,33] проведено исследование по допированию углеродными нанотрубками малого диаметра кристаллических полимеров. В результате допирования наблюдаются изменения морфологии, ИК-спектров, а также фазовые переходы. В работе [34] показано, что при фрактальной агрегации изотропных и анизотропных фрактальных кластеров УНТ различной длины, определяющим механизмом являются электростатические силы.

Одно из перспективных направлений применения УНТ - это композитные материалы. УНТ и композиты полимер/УНТ активно исследуются для создания материалов космических аппаратов [35-37]. Основным требованием является

стойкость к воздействию холодной плазмы ионосферы Земли (энергия частиц примерно равная 0.1 эВ) и горячей магнитосферной плазмы (энергия частиц примерно равная $10^2 - 10^5$ эВ), приводящих к химическому взаимодействию и распылению атомарным кислородом.

Большой интерес к композитам в настоящее время оправдан целым рядом причин: уникальной теплопроводностью, прочностью и высокой электропроводностью многостенных и одностенных углеродных нанотрубок с небольшим числом слоев, и соответственно, небольшого диаметра [38]. Давно известны и хорошо изучены композиты на основе керамики и металлов. В последнее время внимание уделяется полимерам [19,32,33]. Добавка УНТ придает полимерам новые функциональные свойства.

1.1.2. Макроскопический подход получения

Минеральные дисперсные и ультрадисперсные системы, используемые для создания минеральных композитов, представляют собой сложные гетерофазные системы, структура которых зависит от концентрации компонентов, размеров и формы дисперсных частиц, толщины жидких прослоек, межчастичных расстояний и внешних воздействий [39,40].

Параметрическая сложность дисперсных систем возрастает при наномодифицировании. Допирование дисперсных систем УНТ часто проводят по классической методике, добавкой сухого допирующего материала с заданной весовой концентрацией. Однако при таком способе введения нанодобавок возникает проблема равномерного распределения УНТ в объеме дисперсной фазы [41,42]. И как результат – слабое проявление или отсутствие эффектов допирования. Наиболее достоверные результаты при создании нанокомпозитов получают при использовании суспензий УНТ в воде и органических жидкостях с добавками ПАВ [43]. Такой способ внесения УНТ позволяет также решать ключевую проблему формирования нанокомпозитов:

идентификацию раннего структурообразования нанокompозитного материала, допированного УНТ как результат самоорганизованного процесса [44,45].

В работе [46] исследовались механические свойства полученных обычным спеканием плотных композитов из монолитного Al_2O_3 и Al_2O_3 , упрочненного оксидом циркония, с добавками 0,01 вес.% многостенных или 0,01 вес.% одностенных углеродных нанотрубок. Показано, что характеристики композитов зависят от распределения нанотрубок в матрице и их взаимодействия с керамическими фазами. Вязкость разрушения керамики Al_2O_3 , армированной одностенными УНТ (ОУНТ), значительно лучше, чем керамики, армированной многостенными УНТ (МУНТ). Однако вязкость разрушения Al_2O_3 + оксид циркония, армированной МУНТ, увеличилась на 41% по сравнению с материалом без нанотрубок и на 44% по сравнению с материалом, армированной одностенными нанотрубками. Авторы показали, что хорошо продиспергированное небольшое количество многостенных нанотрубок вполне достаточно для повышения вязкости разрушения в композитах Al_2O_3 + оксид циркония.

В работе [47] изучено влияние армирования композитов углеродными нанотрубками (УНТ) на механические (растяжение) и тепловые свойства УНТ/базальт/эпоксидных композитов. Композиты изготовлены путем введения базальтового волокна в эпоксидную смолу, смешанную с УНТ. Изготовлены три типа композита: немодифицированные, поверхностно-модифицированные кислотой (1 вес.%) и модифицированные силаном (1 вес.%). В последнем случае прочность на растяжение и модуль Юнга были, соответственно, на 34 и 60% выше, чем у немодифицированного композита.

В работе [48] исследуется зависимость износостойкости композита от концентрации МУНТ в алюминиевой матрице. По результатам исследования при использовании малых концентраций нанотрубок (0.01 - 0.05 % вес) износостойкость возрастает в 3.5 раза по сравнению с исходным материалом. Особо отмечается необходимость использования малых концентраций. Кроме того, в этой работе исследованы прочностные свойства полиэтилена с внедренными в него УНТ. Наибольший эффект также наблюдается при

небольших концентрациях УНТ (0.1 % вес.). Это способствует значительному росту предела прочности. При этом в значительной мере меняется структура исходного материала (рис 1.2).

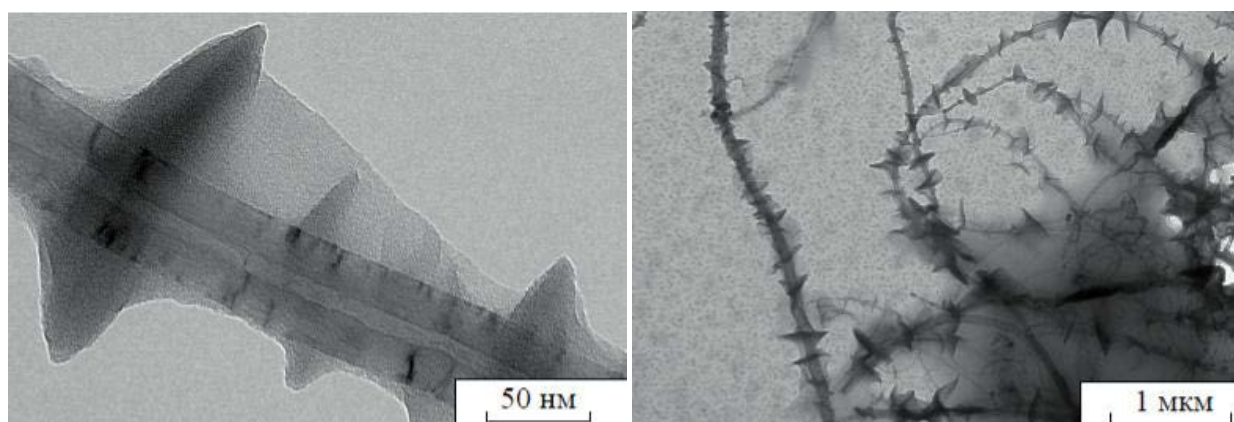


Рис 1.2. Структура пленок сверх-молекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками [48].

В работе [49] углеродные нанотрубки рассматриваются в качестве компонента быстротвердеющей пластмассы. Композитные материалы такого рода с успехом могут быть использованы в стоматологии.

В работе [50] изучены характеристики нанокомпозитов, образованных включением одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) с тремя различными диаметрами и многостенных УНТ в матрицу из монокристаллического Ni. Все рассмотренные Ni/УНТ-композиты были механически устойчивы. В зависимости от типа, ориентации, вытянутости и объемного содержания УНТ композиты Ni/УНТ обладали различной степенью анизотропии упругости и коэффициента Пуассона относительно чистого Ni. Расчеты также показали высокую степень адгезии на границе раздела Ni/УНТ и эффективную передачу напряжений через границу между УНТ и Ni-матрицей.

Японскими исследователями в работе [51] для улучшения теплопроводности смолы, используемой в корпусах высокоярких световых диодов были исследованы различные типы наполнителей. Эти наполнители включали нефункционализованные многослойные углеродные нанотрубки, микрочастицы SiC, функционализованные МУНТ и композиты из функционализованных МУНТ и микрочастиц SiC. Были измерены в режиме тестирования при прямом напряжении температура перехода, потоки яркости и

рабочие вольтамперные характеристики. Экспериментальные результаты показали, что смола, состоящая из 30% SiC и 5% МУНТ обладает наилучшими тепловыми характеристиками. По сравнению с коммерческой смолой при рабочем токе, равном 350 мА, смола, содержащая МУНТ/SiC обеспечивала уменьшение температуры перехода от 123 до 93°C и теплового сопротивления от 81 до 65°C/Вт.

В работе [52] рассмотрен проводящий гибридный материал, состоящий из одностенных углеродных нанотрубок и поли-3,4-этилендиокситиофена. Гибридизация была достигнута с помощью полиионной жидкости (соль поли-1-винил-3-этилимидазола), молекулы которой соединили две проводящие компоненты. Использование полиионной жидкости позволило не только образовать эффективную трехмерную сетку связок ОУНТ в матрице поли-3,4-этилендиокситиофена, но и создать взвесь гибридного материала ОУНТ- поли-3,4-этилендиокситиофена в воде или в органических растворителях. Тонкие пленки полученного материала обладали лучшей проводимостью, чем пленки на основе поли-3,4-этилендиокситиофена, показывая удельное поверхностное сопротивление $6,2 \times 10^4$ Ом/ед. площади и оптическую прозрачность 85,5% при 0,2 вес.% ОУНТ. Композиты также обнаружили более высокую термическую стабильность по сравнению с пленками на основе поли-3,4-этилендиокситиофена.

Авторами работы [53] был изготовлен автоэлектронный эмиттер с трехмерной структурой, в котором автоэлектронные острия локализованы только на вертикальной плоскости, к которой могут быть прикреплены удлиненные площади автоэлектронной эмиссии. Для изготовления острия 3D структурированного автоэлектронного эмиттера был сформирован нанокompозит УНТ/серебро с помощью смешивания на молекулярном уровне и последующего распыления на подложку с хорошим подсоединением и гомогенным рассеянием между остриями. Затем были определены характеристики автоэлектронной эмиссии автоэлектронного эмиттера. Площадь автоэлектронного эмиттера была в 4,5 раза больше, чем у плоского эмиттера, а

плотность тока в шесть раз выше. Кроме того предложенный 3D эмиттер отличался лучшей стабильностью, чем плоский эмиттер.

Авторы работы [54] показали, что по сравнению с тонкопленочными транзисторами с каналом из поли-3-гексилтиофена и золотыми электродами подвижность в транзисторах с каналом ОУНТ - поли-3-гексилтиофена и электродами истока/стока из МУНТ увеличивается более чем на порядок величины с 0,0052 до 0,072 см²/В·с. Это улучшение объясняется не только быстрым переносом носителей, стимулированным ОУНТ, но также уменьшением контактного сопротивления между поли-3-гексилтиофена и МУНТ.

Предполагается, что при внедрении дезагрегированных углеродных наночастиц в матрицу полимера происходит его структурная реорганизация вследствие большой боковой поверхности наночастиц, взаимодействующих с матрицей нелегированного материала посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий [55].

При несомненных успехах, достигнутых в создании полимерных композитов с участием УНТ, остается много проблем фундаментального и прикладного характера. Высокая поляризуемость π - электронного облака углеродных наночастиц приводит к сильному ван-дер-ваальсову притяжению между ними и к образованию агломератов. Для достижения же максимального эффекта при создании нанокомпозитов с УНЧ необходимо дезагрегировать данные агломераты и максимально равномерно распределить их в матрице полимера, что обуславливает необходимость разработки эффективных методов дезагрегации. Отсутствие универсального способа дезагрегации УНТ для максимально однородного распределения частиц наполнителя в матрице и неясное понимание механизма изменения свойств полимера при внедрении УНТ является серьезным тормозом для их широкого технологического использования. Важным этапом эффективного диспергирования УНТ в связующих веществах полимеров является предварительная обработка УНТ с использованием физико-химических и химических методов.

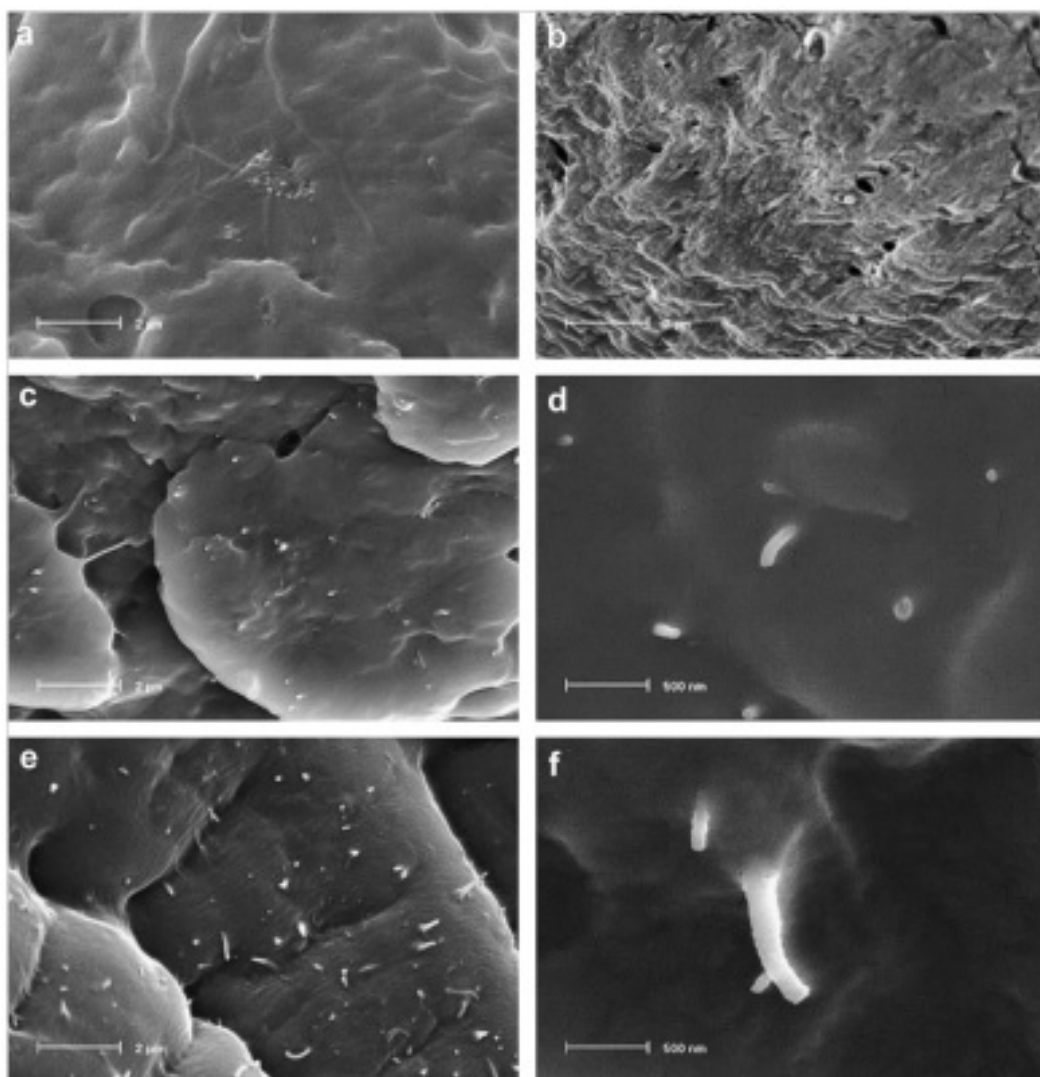


Рис 1.3. Электронная микроскопия композита PA6/U-МУНТ 2 мкм (a,b), PA6A-МУНТ 2 мкм (c) и 500 нм (d), PA6/D-МУНТ 2 мкм (e) и 500 нм (f) [55].

Одним из путей эффективного диспергирования являются нековалентные процедуры, позволяющие диспергировать УНТ в полимерной матрице, выполнив предварительное санирование УНТ в связующих веществах полимеров или подходящем растворителе, или использовать разнообразные диспергирующие добавки. Это сохраняет целостность нанотрубок, и положительно влияет на отдельные свойства, например на электропроводность композитов. Выбор способа диспергирования зависит от конкретной задачи.

Большая длина и малый диаметр УНТ делают их похожими на линейные макромолекулы. Это обуславливает одинаковость реологических свойств разбавленных растворов УНТ и макромолекул. Согласно данным работы [56] кривые зависимости вязкости от концентрации для полимеров и УНТ аналогичны. Как и в случае полимеров, в области высокого разбавления

вязкость системы пропорциональна концентрации УНТ, что позволяет характеризовать их размер величиной характеристической вязкости η : для трубок диаметром 10 ± 2 нм и с аспектным отношением (отношение длины к диаметру) 110 и 37 получены значения $\eta = 100$ и $48 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$. При более высоких концентрациях вязкость резко возрастает, что связывают с формированием сетки зацеплений в полимерных системах. Критическая концентрация длинных трубок составляет ~ 0.5 об.%, короткие в исследованном интервале концентрациях (до 2 об.%) в режиме резкого роста вязкости не переходят. Предполагается [57,58], что в образовании сетки в равной степени принимает участие и макромолекулы, и нанотрубки.

Анализ данных работы [59] показал, [60] что в интервале концентраций 0.5-0 об.% тангенс угла механических потерь ($\text{tg } \delta$) перестает зависеть от частоты деформации (ω). В случае полимерных систем обычно это служит признаком обратимого или необратимого гелеобразования. [61,62] Таким образом, критическую концентрацию с полным основанием можно связать с моментом формирования флуктуационной сетки.

Принципиальным отличием макромолекул от УНТ является отсутствие у последних гибкости. Несмотря на то, что конфигурация трубок отлична от прямолинейной из-за наличия дефектов на поверхности, приводящих к изгибам, их форма со временем не меняется. По оценке авторов работы [57], персистентная длина (при которой возможно изменение формы) однослойных УНТ составляет 27 мкм, что значительно превышает длину обычно используемых трубок.

Достаточно большое число работ посвящено получению и исследованию эпоксидных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками. При этом значительная часть работ направлена на исследование влияния УНТ на механические, электропроводные и теплопроводные свойства УНТ.

Широкое применение эпоксидных полимеров в технике обусловлено хорошей технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием их эксплуатационных характеристик [63,64]. Эпоксидные полимеры отличаются

высокой статистической и ударной прочностью, твердостью и износостойкостью.

При использовании УНТ в качестве усилителей эпоксидных полимеров необходимо на первом этапе решить задачу эффективного диспергирования агломератов УНТ в эпоксидной матрице. Эту задачу решают путем механического воздействия на суспензии УНТ в присутствии ПАВ. Поверхностная энергия УНТ достаточно высока, поэтому нанотрубки взаимодействуют с эпоксидной матрицей. Результаты моделирования методом молекулярной динамики показали, что энергия связи молекулы диглицидилового эфира дифенилолметана (ДГЭДМ) с однослойными УНТ составляет примерно $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Основной вклад в адсорбцию вносит π - π -взаимодействие между ароматическими ядрами сорбатов, с одной стороны, и нанотрубок – с другой. Можно было ожидать, что наличие адсорбционного взаимодействия повлияет на структуру матрицы и, в первую очередь, должно проявиться в кинетике процесса ее формирования.

В работе [65] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучали кинетику поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А и диэтилентриамин (ДЭТА) в присутствии немодифицированных однослойных УНТ, которые в течение двух часов подвергались ультразвуковой обработке в эпоксидном олигомере. В неизотермическом режиме время максимального тепловыделения понижалось с ростом концентрации трубок; в изотермическом – процесс имел автокаталитический характер, причем время достижения максимальной скорости также уменьшалось с концентрацией УНТ. Наблюдаемые кинетические эффекты объяснены увеличением электропроводности в реагирующей системе в присутствии УНТ, а не специфическим химическим взаимодействием. Авторами всех кинетических исследований было отмечено, что в присутствии УНТ несколько снижается полнота реакций.

Заметный эффект был обнаружен [66] на достаточно жесткой матрице, полученной при отверждении 3,4-эпоксициклогексилметил-3',4'-

эпоксициклогексилкарбоксилата 4-метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии немодифицированных многослойных УНТ, очищенных от примесей путем последовательного промывания соляной и азотной кислотами, а затем водой до нейтральной реакции. Исследования композитов методом спектроскопии комбинационного рассеяния показало отсутствие агрегации трубок вплоть до их содержания 0.5 масс %. При содержании трубок 1% D-и G-полосы исчезают, что, по-видимому, свидетельствует об образовании агломератов УНТ. Вместе с тем сдвиг полос G и D, увеличивающийся с возрастанием концентрации трубок, указывает на их взаимодействие с эпоксидной матрицей [67]. Данные о механических свойствах композитов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Зависимость прочностных свойств композита от концентрации многослойных УНТ [66]

Концентрация МУНТ, масс.%	σ , МПа	ε ,%	Работа разрушения, Н·см
0.00	31.9	2.38	196.0
0.05	55.9	3.07	245.0
0.10	55.0	3.57	273.6
0.50	62.0	3.60	490.0
1.00	58.4	3.00	372.4

σ – давление, ε ,% - относительная деформация

Наибольший эффект получен при концентрации УНТ 0.05мас.%, в дальнейшем показатели увеличиваются незначительно, хотя композит с 0.5 мас.% характеризуется наиболее высоким значением энергии разрушения. Увеличение прочности вызвано достаточно сильным межфазным взаимодействием, возможно, обусловленным наличием на поверхности УНТ групп COOH и OH, которые в условиях отвержения могут реагировать с эпоксидными группами. Снижение показателей при однопроцентном наполнении связано с агломерацией трубок. При более низких концентрациях УНТ распределены в объеме композита более или менее равномерно. В работе [68] без дополнительной очистки использовали однослойные УНТ двух типов – SW и XD, - различающиеся технологией синтеза, диаметрами ~1 и ~10 нм соответственно. Матрицу получали аминным отверждением ДГЭДМ. Релаксационные характеристики композитов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Релаксационные свойства композитов при 30 °С и частоте 1 с⁻¹ [68].

Концентрация УНТ, масс. %	Однослойные УНТ типа SW			Однослойные УНТ типа XD		
	E', ГПа	E'', МПа	Tg, °C	E', ГПа	E'', МПа	Tg, °C
0	2.8±0.3	91.6±12.3	129±0.1	-	-	-
0.015	2.5±0.1	101.6±22.1	141±1.2	3.0±0.1	173.4±9.3	140±7.0
0.0225	2.7±0.1	110.0±23.2	148±2.0	2.8±0.2	117.9±7.0	149±1.0
0.03	2.9±0.1	131.5±21.5	131.5±21.5	3.3±0.2	175.1±65.4	133±1.4

Примечание. Приняты следующие обозначения: E' - релаксационный модуль, E'' - модуль механических потерь, Tg – температура стеклования.

Как видно, заметного усиления не наблюдается; E' приблизительно остается на уровне, присущем эпоксидной матрице. Рост модуля потерь E'' связан, по-видимому, с трением на межфазной границе УНТ/матрица и, возможно, на границе УНТ/УНТ. Повышение температуры стеклования, по мнению авторов, отражает роль наполнителя как препятствие для движения полимерных фрагментов.

В работе [69] показано, что повысить изгибную прочность композита не удается за счет введения 2 мас.% МУНТ. Однако изучение влияния концентрации нефункционализированных МУНТ в матрице, синтезированной отверждением эпоксиэпихлоридной смолы 4-метилгексагидрофталевым ангидридом, показало [70], что небольшой эффект усиления (~10%) проявляется только до содержания трубок 0,1 мас.% . Авторы публикации [70] полагают, что при концентрации УНТ 0,1 мас.% развиваются процессы их агрегации.

Таким образом, при макроскопическом подходе получения композитных материалов на основе УНТ следует руководствоваться оптимизацией таких величин как модуль Юнга, прочность и удлинение. Как было показано выше, наилучшие показатели получают при достаточно низких концентрациях.

Исследования последних лет показывают, что сбалансированное введение углеродных наночастиц в существующие полимерные материалы во многих случаях приводит к заметному улучшению их механических, электрофизических трибологических, термо- и термоокислительных и др.

свойств. Особенно большое число работ посвящено исследованию эпоксидных полимеров с УНТ. При несомненных успехах, достигнутых в создании полимерных композитов с участием УНТ, остается много проблем фундаментального и прикладного характера. Для достижения максимального эффекта при создании нанокомпозитов с УНТ необходимо диспергировать агломераты нанотрубок и максимально равномерно распределить их в матрице полимера. Отсутствие универсального способа диспергирования УНТ для максимально однородного распределения частиц наполнителя в матрице и неясное понимание механизма изменения свойств полимера при внедрении УНТ является серьезным тормозом для их широкого технологического использования.

1.1.3. Микроскопический подход получения

Успехи в технологии получения углеродных нанотрубок с контролируемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ – получению нанокомпозитов с заданными свойствами. К таким технологиям относятся: получение радиационно-стойких нанокомпозитов для экстремальных условий (космос, атомная энергетика) [37,71]; наноэлектроника [72,73]; сенсорика; получение гибридных материалов [74,75] и другие.

Особенностью микроскопического подхода получения композитных материалов на основе УНТ является акцент на локализацию взаимодействия различных компонентов с УНТ на наномасштабах с учетом их характерных особенностей: соразмерность; симметрия; кривизна; зарядовые состояния и другие. Возросла опережающая роль квантово-химических расчетов, теоретических оценок и численных экспериментов [33,71].

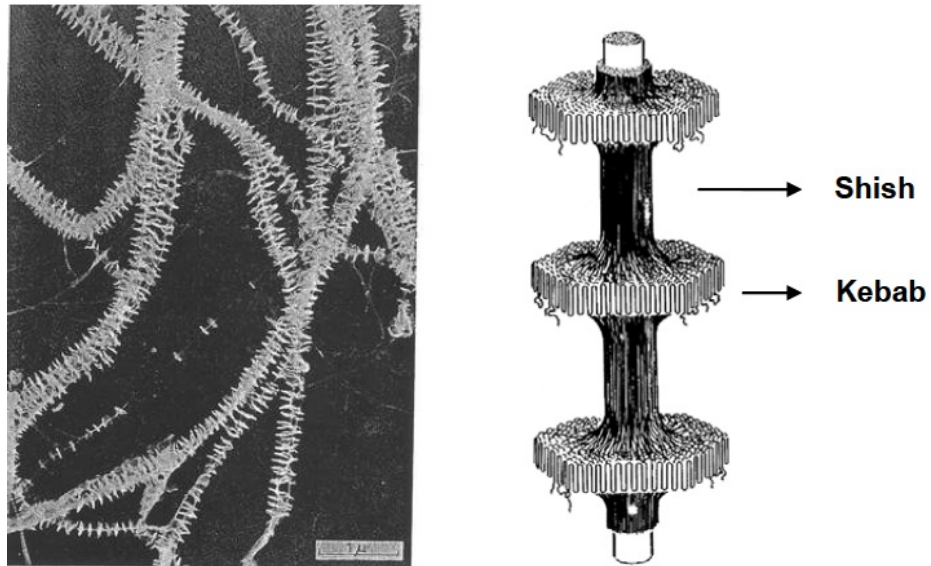


Рис. 1.4. Сканирующая электронная микроскопия и схема “shish-kebab” структуры [33].

Такой подход привел к возникновению новых методов синтеза гибридных композитов, например – размернозависимой мягкой эпитаксии полимерных цепей на гексагонах УНТ. На поверхности одностенных и многостенных УНТ диаметром 0.8-1.3 нм и 5-30 нм кристаллизуются полимеры (полипропилен, полиэтилен, нейлон и др.) с формированием гибридной структуры нового типа “shish-kebab” [19,76]. В отличие от трубок малого диаметра на поверхности трубок диаметром более 100 нм кристаллизация полимеров затруднена [33].

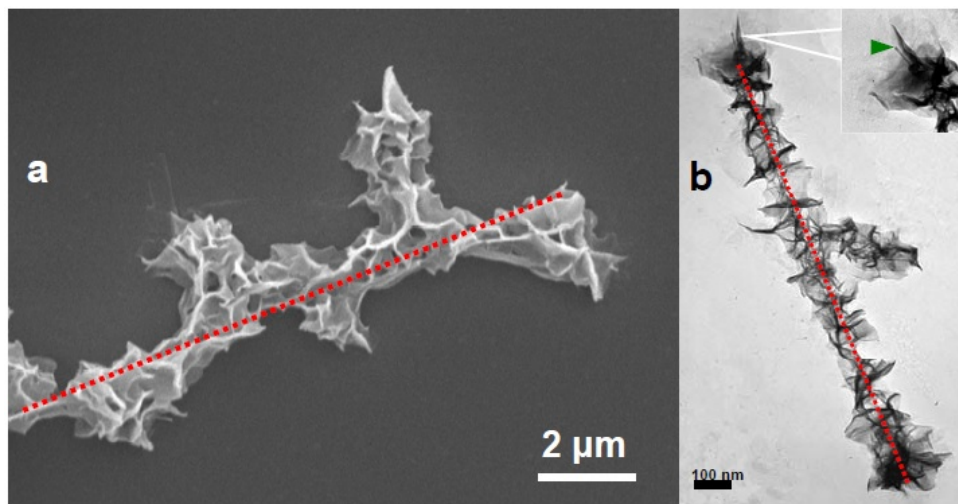


Рис. 1.5. Композит на основе нейлона и МУНТ полученный при кристаллизации в атмосфере глицерина в течении 30 минут и при температуре 180 °С. СЭМ (а) и ПЭМ (b) изображения МУНТ полностью завернутых в нейлон. Красным пунктиром показана ось нанотрубки [33].

Большой интерес вызывает локальное взаимодействие УНТ с кислородсодержащими фазами. При изучении влияния на структурные характеристики композитных материалов полимер-УНТ атомарного кислорода и водорода (при энергиях до 200 эВ) методом теории функционала плотности (DFT), обнаружен эффект удлинения и смещения межатомных связей, приводящий к общей деформации наноструктур, вплоть до «расстегивания» (unzipping) нанотрубок [71]. В работе [77] при высокотемпературном отжиге в вакууме композита SnO_{2-x} /многостенная УНТ выявлена трансформация его электронной структуры, сопровождающаяся локальным синтезом оксикарида олова.

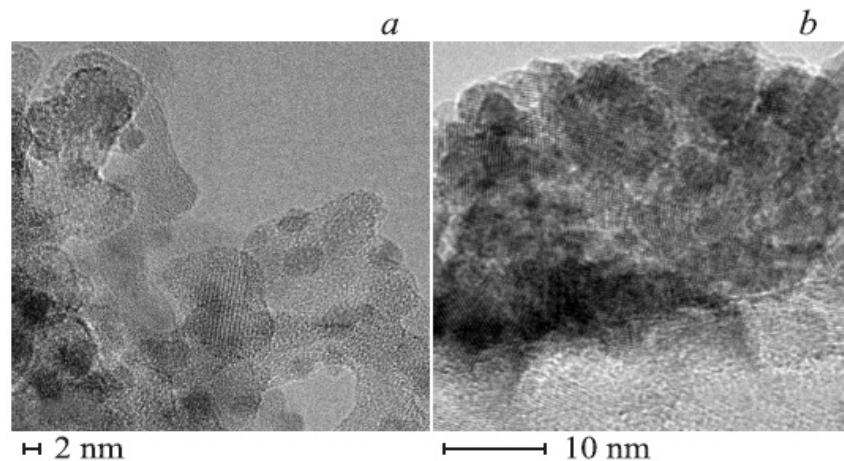


Рис. 1.6. ТЕМ – изображения исходного (а) и отожженного при 800 °С (b) композита SnO_{2-x} /MWCNT [77].

Таким образом, наряду с внешним высокоэнергетическим методами активации УНТ, важно учитывать внутренний резерв самих нанотрубок, связанный с размерными свойствами, кривизной поверхности и дефектами.

1.2. Получение, свойства и применение гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок

1.2.1. Общая характеристика гибридных материалов

Гибридными материалами принято называть материалы, полученные на основе взаимодействия неорганических и органических компонентов, с

формированием определенной структуры, отличающейся от структур исходных реагентов, но наследующей свойства исходных структур.

Благодаря своим уникальным свойствам гибридные материалы очень популярны. Такие материалы часто объединяют различные полезные функции, которые одновременно не могут сочетаться ни в одном другом материале. Таким образом, возможно проявление уникальных механических, термических, оптических, электронных и биологических свойств [78].



Рис. 1.7. Схема основных способов получения гибридных материалов.

Если в основе гибридного материала – органические соединения, то такой материал называют неорганно-органическим; если наоборот - органо-неорганно-органическими (каркасные структуры, материалы на основе глин, цеолитов и др.). К гибридным материалам часто относят наночастицы находящиеся в полимерной матрице. При этом важно учитывать химическое взаимодействие между компонентами. При отсутствии такого взаимодействия называть материал гибридным не правильно. В качестве примера можно привести супрамолекулярные соединения, которые часто рассматриваются в качестве отдельного класса материалов. К гибридным материалам также могут относить наночастицы с модифицированной поверхностью.

Таблица 1.4. Примеры применения бионаногибридных материалов с различным неорганическими компонентами.

Неорганическая составляющая	Биологическая основа	Бионаногибридные применения	Авторы/ссылки на работы
кремневые наночастицы	полилизин	биомиметические нанокompозиты с контролируемой морфологией	Patwardhan et al. [79]
силоксановые сети	живые бактерии	инкапсуляции по золь-гель	Fennouh et al. [80]
карбонат кальция	хитозан и полиаспартат	биомиметическая подготовка искусственного перламутра	Sugawara And kato [81]
гидроксиапатит	коллаген	биомиметические пористые каркасы для регенерации костной ткани	Yokoyama et al. [82]
слоистая глина (монтмориллонит)	хитозан	функциональный бионанокompозит для ионного зондирования	Darder et al. [83]
волокнистая глина (сепиолит)	карамель	био-нанокompозит, как предшественник многофункциональных наноструктурированных материалов	Gymez-avils et al. [84]
органоглина	пластик	«зеленые» нанокompозиты	Paul et al. [85]
слоистые двойные гидроксиды	ДНК	бионанокompозиты	Choy et al. [86]
золотые наночастицы	хитозан	самоподдерживающиеся пленки для сенсоров	Dos santos et al. [87]
магнитные наночастицы	фосфатидилхолин	магнетосомы для локализованной доставки лекарств	Burgos-asperilla et al. [88]
слоистые перовскиты ($\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)	желатин	тонкие диэлектрические пленки	Ruiz et al. [89]
углеродные нанотрубки	галактоза	связь унт с патогенами через белки	Gu et al. [90]

Новейшие разработки био-нанокompозитов представляют собой многофункциональные типы агрегации биоматериалов с наноразмерными неорганическими твердыми телами. Перламутр и морские раковины, являются примерами бионеорганических нанокompозитов. С помощью гибридных материалов предполагается решать как прикладные, так и фундаментальные

задачи: связанные с разработкой новых типов устройств в информатике и медицине, с проблемой “неорганической жизни”.

Поскольку для гибридных материалов характерны свои собственные, хорошо организованные наноструктуры, и исследование организации неорганических и биологических элементов в контролируемые структуры с нанометрической точностью является актуальной задачей современной науки.

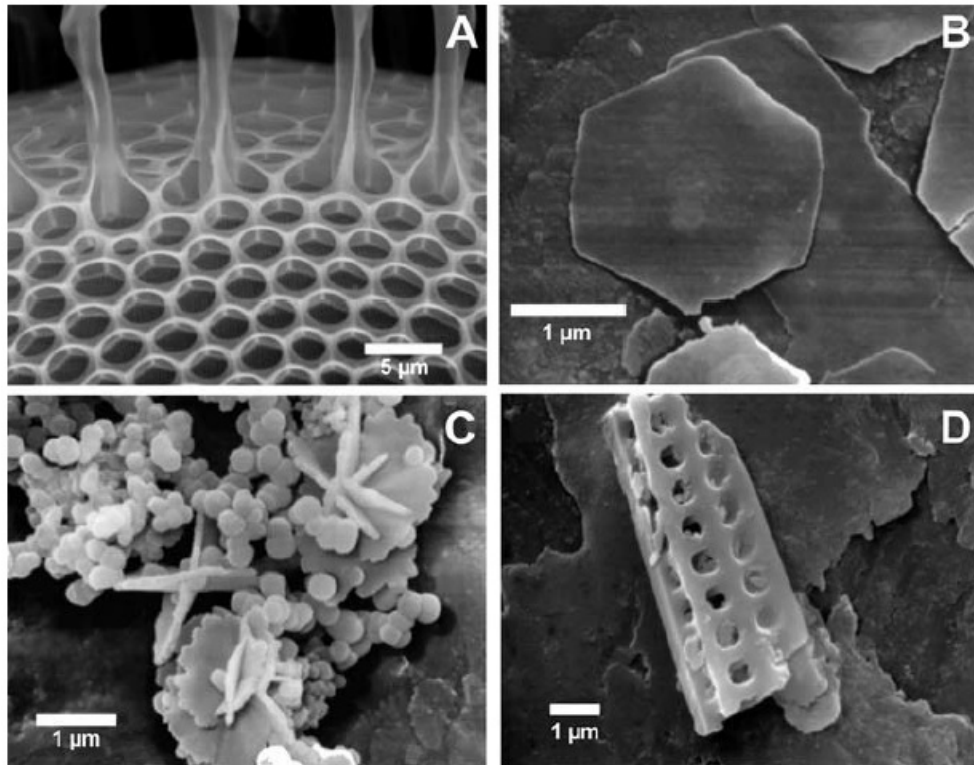


Рис. 1.8. Гибридная структура кремний-полилизин (Patwardhan et al.) [79].

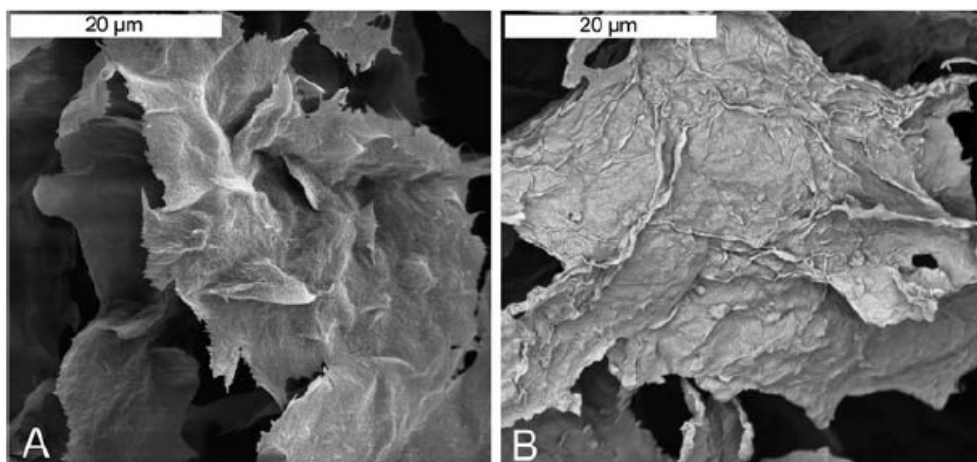


Рис. 1.9. СЭМ изображение гибридных материалов на основе хитозана с применением сепиолита (а) монтмориллонита (b) в качестве неорганического компонента [83,84].



Рис. 1.10. Классификация гибридных материалов по области применения.

В связи с перспективами широкого практического применения в биологии и медицине, сегодня внимание исследователей привлекают гибриды с использованием углеродных наночастиц.

1.2.2. Использование углеродных материалов при получении биогибридов

Благодаря своему размеру и уникальным свойствам среди углеродных материалов при получении биогибридов особый интерес представляют нанотрубки и фуллерены.

Широкий спектр биологической активности производных фуллерена обусловлен его свойствами: способностью переводить кислород в синглетное состояние, проявлять мембранотропные и антирадикальные свойства. Эти свойства могут быть использованы при создании нового поколения лекарственных препаратов. Создание таких препаратов основано на комплексном исследовании их физико-химических структурных свойств и биологической активности.

Внимание уделяется изучению свободно-радикального окисления, продукты которого в избыточном количестве оказывают повреждающее действие на мембраны клеток и субклеточных структур, а также молекул ДНК.

Для нормализации свободно-радикальных процессов используются природные и синтетические антиоксиданты. Однако в ряде случаев применение синтетических антиоксидантов ограничено из-за их возможного токсического действия. Это приводит к необходимости поиска альтернативных соединений, обладающих высокой антиоксидантной активностью и безвредных для человека.

В работе [91] исследовалось взаимодействие УНТ и живых организмов. Выявлен вредный эффект нанотрубок, который выражался в виде повреждения человеческих тканей. Однако авторы отмечают, что использованные нанотрубки содержали примеси цинка и железа, что также могло привести к подобным результатам.

В 2006 году С. Гарибальди провёл исследование с целью выяснить совместимость очищенных углеродных нанотрубок с кардиомиоцитами [91].

В эксперименте использовались клетки сердечной мышцы крысы. Высокоочищенные ОУНТ в концентрации 0.2 мг/мл были доставлены к названным клеткам. Затем исследовалась жизнеспособность клеток и изменения их размера и формы.

Микроскопическое наблюдение свидетельствовало о том, что нанотрубки соединялись с мембраной клеток, но вызывали небольшие изменения формы лишь на третий день. Жизнеспособность клеток не менялась в течение трёх дней, затем количество отмираний немного увеличилось среди клеток, подвергавшихся воздействию нанотрубок.

Затем эффект был исследован имплантацией обработанных клеток. Клетки, содержавшие нанотрубки, продемонстрировали ограниченные способности к развитию и отчетливую разницу в форме (по сравнению с необработанными), а также высокий процент смертности. Несмотря на это по прошествии некоторого времени клетки, содержащие нанотрубки продолжили рост и в результате частично восстановили свою форму.

Таким образом, результаты Гарибальди демонстрируют отсутствие явной быстрой токсичности в случае имплантации высокочистых однослойных нанотрубок и поэтому их можно считать биосовместимыми с клетками кардиомиоцитов

В работе [92] исследована биосовместимость углеродных нанотрубок, помещенных в кровоток мышцы. Согласно результатам исследования, в течение четырех месяцев с начала эксперимента не было замечено никаких существенных изменений. После вскрытия и исследования гистологии тканей были отмечены только естественные возрастные изменения. С помощью гистологии и рамановской микроскопии было установлено, что функциональные нанотрубки задерживались в печени мышцы и не проявляли никакой токсикологии в течение четырех месяцев. В дальнейшем планируется провести этот эксперимент с большей группой животных.

Учитывая электрические свойства УНТ в работах [93–95] отмечается возможный потенциал использования нанотрубок в качестве наноэлектродов для передачи сигналов в нервной системе. Наряду с уникальными свойствами углеродные нанотрубки являются биосовместимым материалом. В этих работах проводятся натурные эксперименты, однако детали взаимодействия между нейронами и УНТ остаются малоизученными. Впрочем, в работах наблюдается значительный прогресс в этой области. Исследователи проводили эксперименты с мозгом крысы, используя для этого нервные клетки гиппокампа. ОУНТ были использованы в качестве подложки. Данные РЭМ выявили заметный рост нейронов, характерный для здоровых клеток. При этом наблюдалось сращивание УНТ с нервными клетками (рис. 1.11). Подобный рост нейронов и образование сети на одностенных углеродных нанотрубках подтверждает их биосовместимость.

Однако, главным открытием в работах [93,94] стал факт отклика гибрида на внешнюю электростимуляцию. Таким образом, УНТ – могут использоваться для повышения эффективности работы мозга.

Следующим шагом исследователей стало изучение роли размера и количества слоев УНТ [93]. Все исследования проводились в сравнении с нативными клетками.

Электрофизиологические методы сделали возможным регистрацию повышения синоптической активности для образцов на основе УНТ. Особый интерес представляет опыт в котором исследовался отдельный нейрон. Установлено, что УНТ выступает в роли проводника и приводит к «короткому замыканию» между телом нейрона и отростками. Таким образом, есть надежда использования УНТ в медицинских целях для лечения заболеваний нервной системы и повышения эффективности работы мозга.

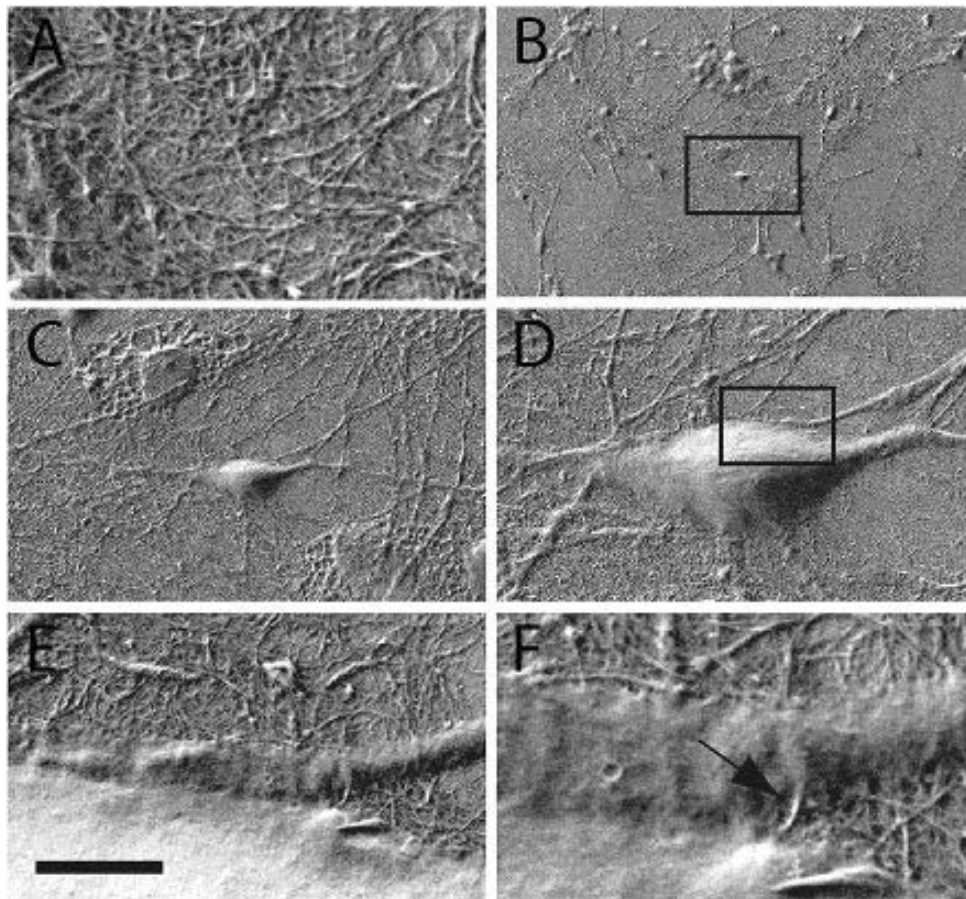


Рис. 1.11. Нейроны на одностенной углеродной нанотрубке. Подложка из одностенных УНТ (А). 10 дневной рост нейронов (В-Д). Увеличены области рисунка D (E,F) Масштабная шкала: А – 1 мкм, В – 200 мкм, С – 25 мкм, D – 10 мкм, E – 2 мкм, F – 450 нм.

Результатом работы [95] стал ряд важных выводов. Стало очевидно, что для развития нейронов существует узкий диапазон оптимальной электропроводности. Конечная цель исследования формулировалась, как

изучение роли «пассивной» проводимости. Оказалось, что разрастание нейронов на 30 и 60 нм подложке ОУНТ не отличалось от контроля. Для 10 нм подложки длина всех ветвей и общее разрастание заметно увеличились для каждого нейрона (рис. 1.11).

1.3. Процессы, методы и структуры самоорганизации в наносистемах

1.3.1. Понятие самоорганизации и самосборки в нанотехнологиях

Термин «самоорганизация» появился в работе У. Эшби [96]. Г. Хакен определил синергетику как науку о самоорганизации, понимая под последней упорядочение в открытой системе которое связано с согласованным взаимодействием большого числа элементов ее составляющих [97, 98]. Концепцию самоорганизации структур и возникновения порядка из хаоса в открытой системе развивали И. Пригожин [99,100] и Ю.Л. Климонтович [101].

Позже Ж.-М. Леном [102], было введено понятие «самосборка», возникшее более двух десятков лет в назад в супрамолекулярной химии для описания процессов упорядочения высокомолекулярных соединений, например образования молекулы ДНК.

За последние несколько десятилетий разработано множество методов синтеза наночастиц контролируемой формы, размера и дисперсности для большого числа материалов. Кроме характеристики оптических, электронных, механических и каталитических свойств отдельных наночастиц, большое внимание уделяется разработке методов сборки наночастиц в большие упорядоченные или разупорядоченные сверхструктуры.

Эти методы сборки базируются на существовании множества различных типов межчастичных взаимодействий (Ван-дер-ваальсовы, магнитные, электростатические, молекулярные дипольные, водородные связи, ковалентное перекрывание). Большая часть этих взаимодействий имеют заданное направление либо действуют лишь на определенных расстояниях, и только

электростатические взаимодействия могут быть как притягательными, так и отталкивающими, а их сила и дальность действия определяется зарядом на поверхности наночастиц, диэлектрической проницаемостью среды и концентрацией ионов, присутствующих в растворе. Такая “подстраиваемость” электростатических взаимодействий позволяет использовать их во множествах систем: например взаимодействие заряженных наночастиц с биомолекулами (белками, ДНК). Электростатические взаимодействия и сборка изучается для широкого спектра форм заряженных наночастиц как моноразмерных сфер, кубов, тетраэдров, стержней и треугольников так и смеси сфер различных диаметров и смеси частиц различных форм. Электростатические взаимодействия обусловлены наличием на поверхности наночастиц самособирающегося монослоя из заряженных или дипольных фрагментов.

В обзоре Дэвида Уокера (Walker D.A., et al.) [103] показан универсальный характер влияния электростатических сил на агрегацию и самосборку заряженных наночастиц с формированием нанобъектов различной геометрии.

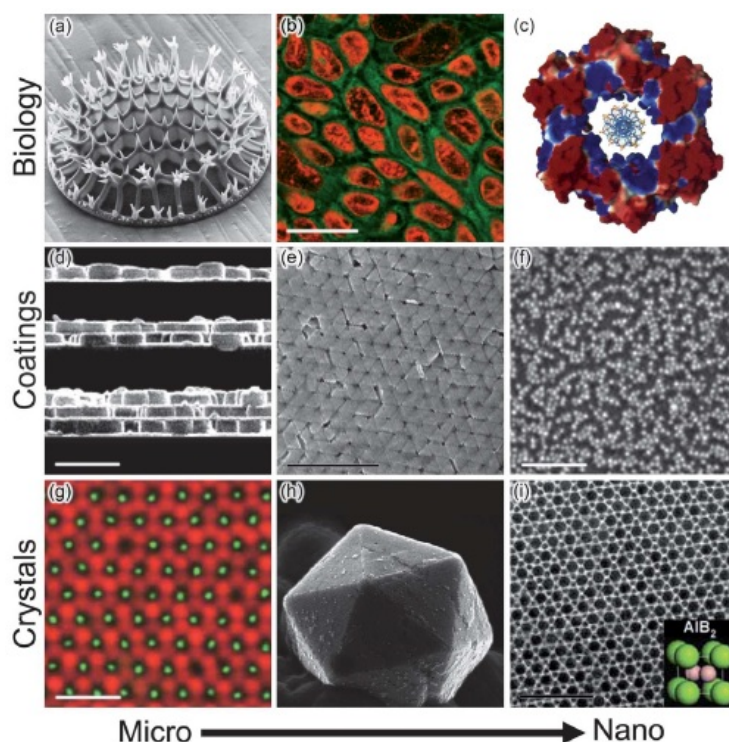


Рис. 1.12. Самоорганизованные, за счет электростатического взаимодействия частиц, структуры представленные в обзоре Дэвида Уокера [103].

По мнению авторов [103], несмотря на значительные достижения по исследованию электростатических взаимодействий, область наномасштаба все еще довольно не изведена. В первую очередь это относится к наноккомпозитам на основе углеродных нанотрубок (УНТ).

1.3.2. Основные типы самоорганизованных структур

Основные типы самоорганизованных структур рассмотрены в работах С.Е. Кушнира и П.В. Лебедева-Степанова [1,2]. Самоорганизованная система является открытой, т.е. происходит обмен энергией (в том числе, возможно, и веществом) с окружающей средой; поведение системы на макроуровне может быть описано управляющими параметрами и параметром порядка, определяющими поступление энергии в систему извне; существует критическое значение управляющих параметров, при которых система спонтанно переходит в упорядоченное состояние, обусловленное согласованным действием элементов системы. Упорядочение проявляется только на макроуровне. Важно заметить, что подобное состояние может существовать только при постоянном потоке энергии или вещества в системе.

Имеется три стандартных примера самоорганизации:

- ✓ лазер (генерация когерентного излучения при достижении определенных параметров накачки);
- ✓ ячейки Бенара (образование стационарных конвективных потоков, имеющих сотовую структуру);
- ✓ реакция Белоусова-Жаботинского (концентрационные автоколебания).

Системы с накачкой (лазеры) подробно описаны в работах Бункина В.Ф. [104]. Химически активная среда без внешнего воздействия со временем тяготеет к переходу в квазиравновесное состояние. Закрытые системы могут характеризоваться устойчивым состоянием термодинамического равновесия, при котором наблюдается минимум изобарного потенциала

системы. Скорости прямой и обратной реакций равны. В открытых систем, таких как проточные реакторы, с неизменяющейся скоростью массообмена может быть несколько стационарных состояний. Также в открытых системах могут наблюдаться и более сложные состояния, такие, в которых концентрации участвующих в реакции веществ меняются периодическим образом (например, реакция Белоусова-Жаботинского). В какое из состояний перейдет система будет зависеть от начальных условий, констант скоростей реакций и параметров реактора.

Недавно был предложен новый тип автоколебательного процесса – образование структур в мениске на вертикальной пластинке, установленной в чаше коллоидного раствора, который испаряется в атмосферу [105-108].

Фундаментальный интерес представляют работы С.П. Курдюмова. В работе [8] с помощью численных методов изучены спектры собственных функций (СФ) автомодельной задачи для нелинейного уравнения теплопроводности с присутствием объемного источника тепла. Была установлена зависимость числа собственных функций от значения параметров. Автомодельные решения для таких систем могут развиваться в режиме с обострением [109-112] и являются нестационарными диссипативными структурами, локализованными в пространстве. Режимы с обострением актуальны при исследовании процессов протекания реакций в высокотемпературной плазме [112,113]. Такого, как термоядерное горение. На сегодняшний день нестационарные диссипативные структуры находят все больше и больше областей применения в физике и ряде других наук [111-118].

Характерными типами режимов с обострением являются:

- ✓ S-режим – на конечном интервале;
- ✓ LS-режим – в одной точке;
- ✓ HS-режим – во всем пространстве.

Особый интерес представляет LS-режим. В этом типе процесса наблюдается нарастающее по интенсивности изменение процесса. При этом также наблюдается уменьшение области, т.е. локализация.

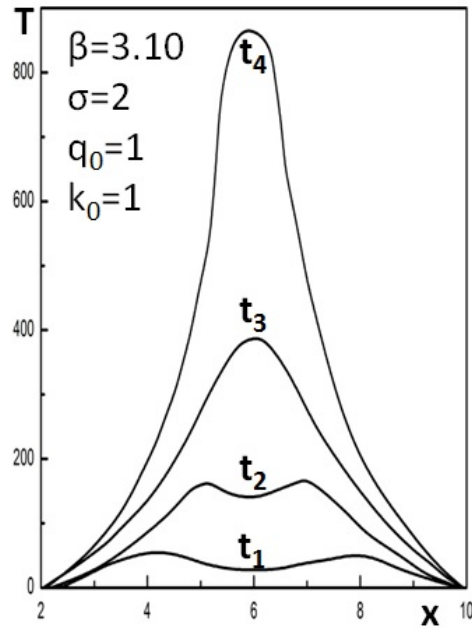


Рис 1.13. LS-режим с обострением в открытой нелинейной среде [109].

Такой режим наблюдается при наличии фактора, создающего неоднородности в среде. Этот фактор работает значительно сильнее, чем рассеивающий фактор. Главная особенность LS-режима – более низкая скорость по сравнению с S-режимом. Ряд качественно различных решений имеет LS-режим в открытой нелинейной среде (рис 1.13). Спектр структур разной сложности обуславливает их неединственность.

1.3.3. Типы автоволновых процессов в нелинейных системах

Автоволны — самоподдерживающиеся нелинейные волны, возникающие в активных средах и имеющие устойчивые к конечному изменению начальных и, при удалении от границ среды, граничных условий параметры (например, скорость распространения, амплитуда, форма импульса). Изучение автоволновых процессов тесно связано с исследованием автоколебательных систем. В ряде случаев автоволны могут быть рассмотрены как пространственное обобщение автоколебаний в сосредоточенных системах.

Активные среды содержат распределённые источники энергии и могут находиться в двух существенно различных энергетических состояниях —

высоко- и низкоэнергетическом. При прохождении автоволны элементы среды переходят из высокоэнергетического состояния в низкоэнергетическое, при этом выделяется часть энергии, которая используется для перехода на более низкий энергетический уровень следующих элементов среды на пути волнового фронта. Если активная среда способна к восстановлению, энергия элементов среды, затронутых прохождением волны, со временем восстанавливается за счёт внешних источников энергии и по истечении абсолютного рефрактерного периода становится возможным повторное распространение волны. В качестве активных сред могут рассматриваться распределенные химические, физические, искусственные и биологические системы, например, нейронные структуры, нервные и мышечные волокна, популяции организмов и др.

Элементы однородных активных сред могут относиться к одному из трёх основных типов: возбудимые, бистабильные (триггерные) и автоколебательные.

Возбудимый элемент системы обладает единственным устойчивым стационарным состоянием, из которого он может быть выведен внешним воздействием, превышающим некоторый пороговый уровень. При возбуждении элемент среды может повлиять на другой, связанный с ним, и вызвать тем самым распространение волны возбуждения. Большинство биологических систем относятся к возбудимым средам.

Бистабильный элемент может находиться в двух устойчивых стационарных состояниях. Достаточное по интенсивности внешнее воздействие способно переключать элемент между двумя этими состояниями. В качестве примера можно привести распространение волны горения в воспламеняемой среде, которая может находиться в двух стационарных состояниях — до и после прохождения волны.

Элементы автоколебательной среды не имеют стационарных состояний и постоянно совершают автоколебания после возмущения внешним воздействием.

Автоволновые явления имеют место в колебательных химических и биохимических реакциях (реакция Белоусова – Жаботинского [119]), нервных и

мышечных волокнах при распространении импульса возбуждения, в процессах горения, при морфогенезе, фотосинтезе, реакции гликолиза и т.д.

В настоящее время известно большое количество примеров автоволн [7]:

На сегодняшний день автоволны в однородной активной среде различают по следующим типам:

- ✓ стационарные во времени неоднородные распределения в пространстве - диссипативные структуры (ДС).
- ✓ распространение уединенного фронта возбуждения и бегущий фронт (БФ);
- ✓ распространение импульса стабильной формы (БИ);
- ✓ ревербератор;
- ✓ автономные локализованные источники волн: режим "эхо" и стабильный ведущий центр (ВЦ);
- ✓ квазистохастические волны;
- ✓ стоячие волны;
- ✓ синхронные автоколебания в пространстве (СА);

Образование организованных диссипативных структур, являющихся следствием эволюции системы в сильно неравновесных условиях, оказывается возможным в случае интенсивного притока энергии извне. Движущей силой организации системы является стремление к увеличению энтропии. К числу диссипативных самоорганизованных структур относят пространственно-периодические конвективные системы, динамические фрактальные структуры и системы с хаотическим поведением. Особую интерес представляют периодические пространственно-временные структуры (автоколебания).

Одним из механизмов возникновения диссипативной самоорганизации являются процессы перераспределения энергии за счет возникновения конвективных потоков. Очевидно, что интенсивный приток энергии извне приводит к локальному «перегреву» части системы, а, следовательно, и к значительному падению энтропии системы в целом. Кроме того, если приток энергии является непрерывным, то в устойчивом состоянии входящий теплоток должен уравниваться передачей энергии во внешнюю среду. Перераспределение энергии внутри системы может осуществляться за счет обычных механизмов переноса энергии (например, теплообмена). Однако если

скорость теплопередачи оказывается слишком мала, а суммарная энтропия системы оказывается ниже некоторого критического значения, то в системе становится возможным смена механизма теплопереноса с образованием конвективных или турбулентных потоков. При этом в однородных, симметричных системах может наблюдаться формирование упорядоченных диссипативных структур.

Таким образом, взаимодействие углеродных нанотрубок со вторым компонентом легко описывается следующей схемой. Вещество, богатое энергией поступает в открытую распределенную систему извне. Подобные потоки управляются локальными свойствами и особенностями поверхности. Локальные свойства такой поверхности зависят как от потенциала концентрации и волн температуры, так и от различных процессов, происходящих в подложке.

1.3.4. Автоволновые химические реакторы

Первые экспериментальные наблюдения автоволн в химических реакциях были проведены в реакции Белоусова – Жаботинского [119, 120]. Протекание реакции Белоусова – Жаботинского первоначально изучалось в одномерных (протяжённых трубках) и двумерных реакторах. В качестве двумерного реактора использовались невысокие цилиндрические сосуды — чашки Петри, впоследствии в них также экспериментально рассматривалось протекание и ряда других колебательных реакций. Первые экспериментальные исследования реакции Белоусова–Жаботинского проводились в закрытом реакторе, вследствие чего наблюдаемые колебания затухали при расходовании реагентов. Незатухающие колебания были получены в более поздних опытах в открытом химическом реакторе, обеспечивающем непрерывный приток реагентов, что сделало возможным изучение автоволнового режима [121].

Для математического описания реакции Белоусова – Жаботинского Филдом и Нойесом [122] была предложена модель трёх переменных —

орегонатор. Несмотря на то что реакция Белоусова – Жаботинского относится к классу химических осцилляторов, она может быть использована как удобная модель для биологических колебаний. Например, она была использована Уинфри при моделировании трёхмерной активности желудочков сердца [123].

По мере накопления данных о существовании колебательных реакций, которые, тем не менее, были обнаружены благодаря удачному стечению обстоятельств или перебором вариантов, возникал вопрос о необходимых условиях возникновения и критериях отбора потенциально колебательных реакций с целью их системного поиска и понимания механизмов возникновения автоволновых режимов.

В 1976 г. группа учёных из исследовательского центра им. Поля Паскаля г. Бордо предложила использовать в качестве открытого химического реактора, в котором происходит колебательная реакция, проточный реактор непрерывного перемешивания [124] (continuous-flow stirred tank reactor — CSTR). CSTR-реактор обеспечивал непрерывный приток субстрата и выход продукта реакции и позволял поддерживать систему вдали от состояния термодинамического равновесия достаточно долгое для наблюдения за динамикой процесса время.

De Kepper и Voissonade разработали абстрактную модель, которая позволила объяснить возникновение колебаний в CSTR-реакторе вследствие возмущения бистабильной химической системы [125]. В дальнейшем De Kepper et al., основываясь на общей математической модели [125] и используя в своих экспериментальных работах CSTR-реактор для исследования набора предположительно колебательных неорганических реакций, сформулировали ряд экспериментальных принципов, которые обеспечивали существование химического осциллятора [126]. Среди таких необходимых условий существования автоволновых режимов было наличие нелинейной обратной связи в экспериментальном реакторе. Эти исследования послужили основой для поиска других колебательных реакций в гомогенных средах.

CSTR-реактор является мощным инструментом для изучения временных колебаний, но постоянное перемешивание делает невозможным изучение пространственных автоволновых структур. В конце 1980-х гг. было предложено

несколько моделей проточных реакторов без перемешивания (continuously fed unstirred reactor — CFUR) [127, 128]. В качестве реакционной среды в CFUR-реакторе используют плотный гель, при этом реагенты диффундируют через мембрану в гель, большая плотность геля препятствует конвекционному движению, которое может вызвать возмущение образующихся пространственных структур. Другой подход связан с использованием в качестве области реакции пространства между двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых вращается с регулируемой скоростью, определяющей величину коэффициента диффузии [129].

1.3.5. Капельные технологии в физике, химии, биологии

В последнее время для изучения раннего структурообразования (коагуляции) в коллоидных системах УНТ-нанокомпонент используют капельный метод [130,131]. В настоящее время капельный метод широко применяется на практике, например, он лежит в основе аналитических методов идентификации неорганических [132] и органических (биологических) веществ [9]. Явление дегидратационной самоорганизации жидкости запатентовано. При кажущейся простоте, метод оказался чрезвычайно сложным физико-химическим процессом [133-135].

Испаряющаяся на подложке капля чистого растворителя сохраняет свой краевой угол. В присутствии растворенных веществ или взвесей краевой угол становится меньше при неменяющейся площади (явление пиннинга). В капле появляются течения, приводящие к выносу вещества на периферию капли, что приводит к закреплению границы. С течением времени, после высыхания капли остается кольцеобразный след. Конкурирование процессов диффузии и капиллярного течения связано с испарением капли. В работе [136] показано, что подобное возникновение течений является универсальным. Для его существования достаточно, чтобы в капле были растворенные вещества или взвеси. Эти вещества обеспечивают закрепление линии трехфазной границы. В

случае низкой концентрации веществ (взвесей) возможен отрыв линии трехфазного контакта при испарении (депиннинг). При этом на подложке могут оставаться разнообразные структуры [137].

Рассмотрим каплю при пиннинге линии трехфазного контакта (рис. 1.15), на твердой горизонтальной подложке. Считаем, что диаметр капли незначителен в сравнении с толщиной. Исследуем случай, когда внутри капли присутствует одно вещество. Тогда закон сохранения вещества примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h v) + J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0, \quad (1.1)$$

где J - плотность потока пара с поверхности капли, ρ - плотность раствора, h - толщина капли, v - скорость капиллярного течения внутри капли. Все величины зависят от координаты r и времени t .

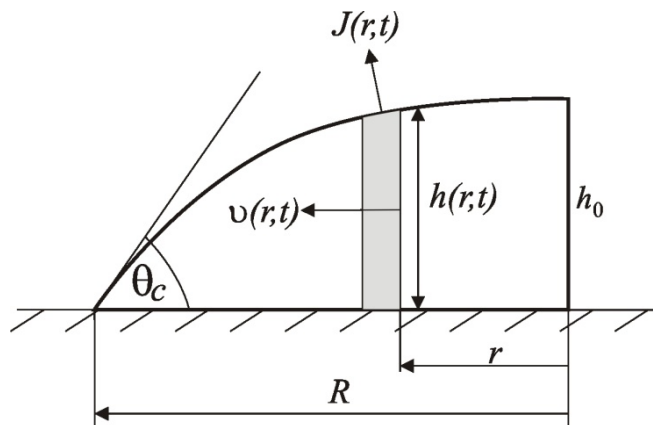


Рис 1.14. Профиль капли: θ_c - краевой угол капли; h_0 - высота в начальный момент времени; $h(r,t)$ - толщина; $v(r,t)$ - усредненная по высоте скорость капиллярного течения; $J(r,t)$ - плотность потока пара.

Для компонента, растворенного в капле, закон сохранения вещества представляет собой выражение (1.2)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h c \tilde{v}) = 0, \quad (1.2)$$

где $\tilde{v} = v + v_d$ - скорость перемещения растворенного компонента, вызванная как диффузией, так и капиллярным течением [138], c - концентрация. $c v_d = -D \text{grad } c$, где D - коэффициент диффузии. Тогда

$$v_d = -\frac{D}{c} \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (1.3)$$

Уравнение Навье-Стокса описывает форму профиля и поле скоростей внутри капли. Так как нас интересует только усредненная по высоте скорость капиллярного течения, ее можно определить с учетом, что плотность раствора сохраняется [136]. Для небольшой концентрации растворенных веществ и начальных стадий испарения тогда можно записать:

$$\vartheta = -\frac{1}{\rho r h} \int_0^r \left(J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} \right) r dr. \quad (1.4)$$

На начальной стадии испарения форма капли незначительно отклоняется от сферического сегмента. При этом высота капли:

$$h(r, t) = \sqrt{\left(\frac{h(0, t)^2 + R^2}{2h(0, t)} \right)^2 - r^2} - \frac{R^2 - h(0, t)^2}{2h(0, t)}, \quad (1.5)$$

где R - радиус основания капли, $h(0, t)$ - высота капли в центре.

Форма капли отклоняется от сферического сегмента, только на поздних этапах испарения [139]. Стоит отметить, что высота капли меняется с течением времени по линейному закону с большой точностью только на первых этапах испарения.

Используя факт, что высота капли намного меньше ее ширины: $h_0/R \ll 1$. Профиль капли задается приближением:

$$h(r, t) = (h_0 - \vartheta_0 t) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right). \quad (1.6)$$

Плотность потока пара в капле одинакова во всех точках поверхности в начальный момент времени, но испарение быстро переходит в стационарный режим, и из уравнения Лапласа можно найти плотность потока пара:

$$J(r, t) = J_0 f(\lambda) \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda}, \quad (1.7)$$

где $\lambda = (\pi - 2\theta_c)(2\pi - 2\theta_c)$, θ_c - краевой угол.

В исследовании Андерсона и Девиса [130] представлена следующая формула, в которой все величины полагаются безразмерными:

$$J(r, t) = \frac{1}{K + h(r, t)}. \quad (1.8)$$

Формула со временем модифицирована Фишером [132].

$$J(r, t) = \frac{1}{K+h(r,t)} (1 - \exp(-A(r-1)^2)), \quad (1.9)$$

где A - длина, на которой осевшие коллоидные частицы препятствуют испарению. Такая модификация уместна, т.е. капиллярное течение способствует выносу вещества на периферию капли, где оно осаждается, образуя твердый осадок, сокращая площадь свободной поверхности.

Воспользуемся законом, который описывает плотность потока пара с учетом формулы 1.2:

$$J = \frac{\rho \vartheta_0}{2}. \quad (1.10)$$

В итоге уравнение для описания временной и пространственной динамики растворенного вещества принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial r} + \left(\frac{x}{4(1-\tau)} + D \frac{2x}{1-x^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{c}{2(1-\tau)(1-x^2)}, \quad (1.11)$$

где $x = r/R$ - безразмерная координата, τ - безразмерное время, D - безразмерный параметр, который определяет какой процесс - диффузия или испарение - играет доминирующую роль в перераспределении компонентов.

$$D = \frac{t_e}{t_d} = \frac{h_0 D}{\vartheta_0 R^2}. \quad (1.12)$$

В рамках предложенной модели правильным является вывод, полученный с использованием простой модели [130] - диффузные процессы значительно могут противодействовать выносу примеси на край капли капиллярным течением.

Этот подход позволяет учесть влияние диффузии и капиллярного течения на перераспределение компонентов в высыхающей капле многокомпонентной жидкости.

Одной из важных характеристик взаимодействия капли и подложки является смачивания, или способность растекаться по поверхности [142].

Есть параметры характеризующие смачивание. Таких параметров два: степень и скорость смачивания. Очевидно, что степень смачивания характеризуется контактным углом (рис. 1.15).

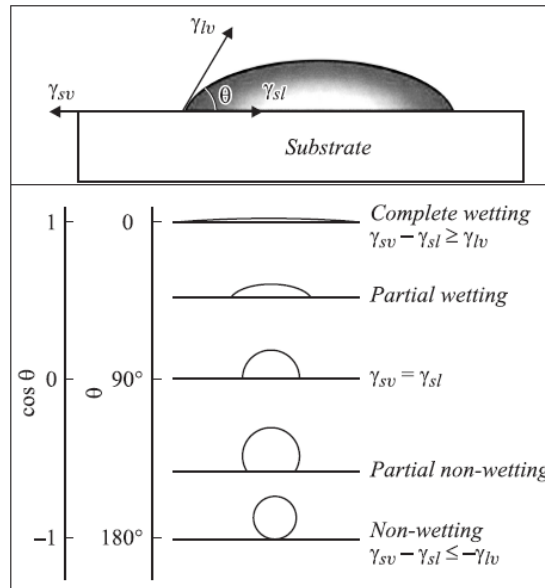


Рис. 1.15. Различные варианты капли в зависимости от гидрофильности подложки (степени смачивания). Снизу вверх: несмачивание; частичное несмачивание; $\gamma_{sv} = \gamma_{sl}$; частичное смачивание; полное смачивание.

Необходимым условием инициации процессов самоорганизации в высыхающей капле является пиннинг. Капля Воды на поверхности слюды сохраняет равновесную форму при испарении и уменьшает объем в направлении от периферии к центру, вплоть до полно испарения. Каплю жидкости с содержанием коллоида прикрепляют к субстрату. В этом случае центробежное течение выносит коллоидную фазу на край капли, в результате чего формируется кольцо отложений по окружности высохшей капли (рис. 1.16) [143].

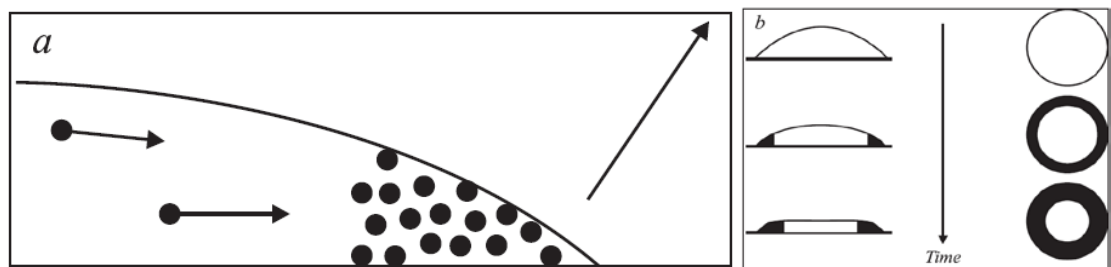


Рис. 1.16. Вынос частиц на периферию капли центробежным течением, диффузией и конвекцией (a) и эволюция профиля капли (b).

При испарении воды возрастает ионная сила раствора. Силы поверхностного натяжения растут за счет уменьшения радиуса Дебая, радиус взаимодействия частиц уменьшается. Коллоидные частицы могут образовывать различные структуры [142]. Затем раствор может переходить в метастабильное

состояние, за которым следует коагуляция. Также в работах отмечается предрасположенность коллоидных частиц к формированию фрактальных кластеров [144].

В последнее время, капля рассматривается, как нанореактор [145,146]. Под нанореактором часто понимают реактор для химических реакций в небольшом (ограниченном) объеме, параметры которого не превышают 100 нм по одному из измерений. Однако при высыхании капли, процесс взаимодействия частиц оказывается более сложным в сравнении со статичным объемом. Высыхающая капля коллоидных взвесей является динамической системой с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение. Возрастает давление, что приводит к появлению мощных турбулентных потоков внутри капли, способных сближать частицы на сверхмалые расстояния. При этом, безусловно, важны параметры взаимодействующих частиц: соразмерность; гидратируемость; заряд; возможность моделирования; наличие функциональных свойств.

Таким образом, в высыхающей капле происходит переход к высококонцентрированной системе, где решающая роль в управление свойствами отводится факторам регулирующим энергетические параметры механических воздействий, или другими словами уровень плотности энергии, необходимой для достижения и последующего поддержания определенной степени разрушения структуры.

Иными словами, эти факторы выступают в роли регуляторов энергетики процессов образования и разрушения дисперсных структур при механических воздействиях на высококонцентрированные структурированные дисперсные системы.

Благодаря динамически меняющимся концентрации и лапласовскому давлению в капле возникают мощные потоки сближающие частицы до сверхмалых расстояний порядка 0.1 нм. Это свойство высыхающей капли в сочетании со свойствами взаимодействующих внутри нее частиц может быть использовано в качестве универсального метода синтеза материалов различной природы.

Выводы

Важным условием наблюдения процессов самоорганизации является наличие противонаправленных градиентных потоков одинаковой размерности, способных сформировать минимум энергии как функцию расстояния (или времени) в процессах пространственной (или временной) самоорганизации. Такие условия легко реализуются в капельном «нанореакторе».

Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным свойствам, могут быть использованы при создании функциональных материалов в качестве базового компонента.

Комбинируя склонность наночастиц к самоорганизации, и свойства нанотрубок существует перспектива развития направления материалов на основе УНТ.

На основе проведенного анализа литературы можно сформулировать цель диссертационной работы: исследование условий формирования и свойства самоорганизованных наноструктур композитных и гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок в открытых системах ограниченного объема.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное и теоретическое исследование нелинейных условий формирования самоорганизованных фаз на основе УНТ в наноразмерном приближении.
2. Изучение особенностей взаимодействия УНТ с материалами различной природы.
3. Морфологическая и структурная идентификация нанофаз композитов и гибридов на основе УНТ.
4. Численное моделирование реакционной способности УНТ.
5. Исследование функциональных свойств полученных нанофаз композитов и гибридов.

ГЛАВА 2. Исходные материалы и методы исследования

2.1. Критерии выбора материалов для получения наноструктур

Критерии выбора компонентов заключались в наличии ряда параметров взаимодействующих частиц: соразмерность; гидратируемость; заряд; возможность моделирования; наличие функциональных свойств.

В экспериментах использовались насыщенные растворы, предварительно диспергированные ультразвуком. Получаемые коллоидные взвеси оставались стабильными (не выпадали в осадок) в течении нескольких суток. Исследование механизмов формирования гибридных и композитных материалов допированных углеродными нанотрубками проводилось в гомогенной среде смешением коллоидных растворов капельным методом на кремниевой подложке, с последующим испарением диспергирующей среды – воды.

Выбранные критерии и материалы удобно свести в таблицу.

Таблица 2.1. Критерии выбора компонентов при формировании функциональных материалов.

Материал	Соразмерность	Гидратируемость	Наличие заряда	Возможность моделирования	Функциональные свойства
Углеродные нанотрбки	5 - 500 нм	x	x	x	полифункциональность
Аморфный диоксид кремния SiO ₂	7 нм	x	x	x	сорбционные
Квантовые точки CdS	30 нм	x	x	x	оптические, зарядовые
Энзим глюкоамилаза	6.5 нм	x	x	x	каталитические, биологические
Триглицинсульфат TGS	~68.2 нм*	x	x	x*	структурные
Гипс CaSO ₄ • n(H ₂ O)	~49.5 нм*	x	x	x*	прочностные
Цеолит клиноптилолит (Na ₂ K) ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂] • 24H ₂ O	~205.5 нм*	x	x	x*	ионообменные, сорбционные,

					каталитические
* отмечены случаи в которых критерий соразмерности и возможность моделирования связаны с элементарными ячейками (нано-фрагментами) материала					

При получении функциональных материалов учитывались следующие факторы:

- термодинамический;
- электродинамический;
- кинетический.

Термодинамический фактор обусловлен высоким Лапласовским давлением, динамически меняющимся при высыхании, внутри капли малого объема. Высокое давление внутри системы сближает частицы на расстояния, необходимые для взаимодействия частиц между собой. При взаимодействии частиц важно учитывать наличие у них заряда (электродинамический фактор). Кинетический фактор обусловлен нелинейной броуновской коагуляцией и наличием турбулентных и ламинарных потоков в высыхающей капле. Учет кинетического фактора качественно отличает предложенный нами метод синтеза от работ со статической каплей для химического синтеза [145,146].

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) относятся к универсальным компонентам при создании функциональных наноматериалов. Чистые УНТ являются полифункциональным самоорганизованным квантоворазмерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств: механических, электрических, капиллярных, оптических и магнитных [3,4,11].

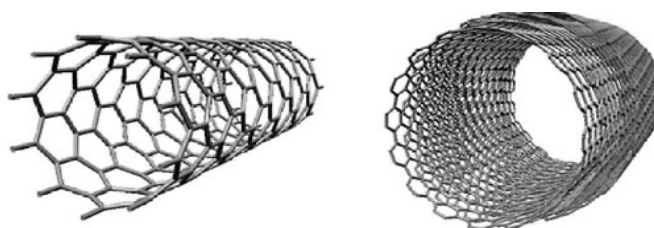


Рис. 2.1. Схематическое изображение ОУНТ и МУНТ

Вместе с тем УНТ являются химически инертным материалом и характеризуются высоким потенциалом ионизации, как для бесконечных трубок, так и для трубок ограниченных по длине и диаметру. Для бесконечных ОУНТ диаметром $d < 2$ нм потенциал ионизации (IP) находится в интервале

4.81-5.92 эВ [137], для ограниченных по длине закрытых ОУНТ (5,5) и (0,9) длиной до 2.6нм $IP=4.90-6.34$ [20].

Инертность УНТ сдерживает развитие технологии получения наноматериалов, использующих всю палитру их свойств. При жесткой химической функционализации углеродных нанотрубок фтором получен новый класс фторуглеродных наноматериалов с перспективами применения в нанокompозитах, сенсорах, наноэлектронных устройствах, наносистемах доставки лекарственных препаратов и смазках [15]. Однако, при фторировании меняется электронная структура и морфология и теряются исходные уникальные свойства УНТ [16].

Размерные эффекты в коротких УНТ малого диаметра открывают возможности для новых, более мягких механизмов взаимодействия с материалами различной природы, с сохранением исходных функциональных свойств УНТ [5,19]. В работах [20,22] установлена осциляция фундаментальных параметров, таких как потенциал ионизации, сродство к электрону, энергетический зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями кресельных нанотрубок по длине и зигзагообразных по диаметру. Нестабильность фундаментальных параметров по длине и диаметру в кресельных закрытых трубках связывается с особенностями перераспределения электронной плотности граничных орбиталей.

Таким образом, при характеристике УНТ важную роль играют их размеры - длина и диаметр, которые были одним из критериев выбора компонентов. Для эксперимента рассматривались углеродные нанотрубки:

- Nanocyl-7000 (NANOCYL S.A., Бельгия) полученные методом CVD со средней длиной ~3 мкм;
- MWCNT (Bayer, Германия) полученные методом CVD со средней длиной ~2 мкм;
- Короткие УНТ (~0.5 мкм) полученные электродуговым методом.

Фуллерены в работе рассматривались, как точечное приближение углеродной нанотрубки. В качестве исходного материала использовалась смесь

фуллеренов C60/C70 полученных электродуговым методом и очищенных с помощью Соксклет-аппарата.

Аморфный диоксид кремния SiO₂

Аэросил - аморфная фаза диоксида кремния SiO₂, имеющая вид сферических частиц наноразмеров (3–10 нм) с удельной поверхностью 50 - 380 м²/г. Снимки, сделанные при помощи электронного микроскопа, показывают, что частицы аэросила группируются в цепочки, которые образуют хлопьевидные агрегаты. Имеет аморфную структуру, что доказывает рентгенографическое исследование. Представляет собой очень легкий порошок белого цвета, в тонком слое кажется почти прозрачным и голубоватым. Аэросил получают гидролизом паров тетрахлорида кремния в пламени водорода при температуре более 1100-1400 °С [148].

Сейчас аэросил широко используется при производстве каучуков, пластмасс, клеящих веществ, применяется в текстильной и лакокрасочной промышленности, в печатных красках, в фармации и косметике и в множестве других областей благодаря широкому набору своих свойств. В качестве наполнителя аэросил нашел многостороннее применение, которое полностью основано на таких свойствах: частицы наноразмеров, высокая степень чистоты, однородность частиц и их сферическая форма. Особенно он ценен своими адсорбционными свойствами, например, в водной фазе с поверхности аэросила десорбируются все заранее адсорбированные вещества, например, лекарственные, что делает его перспективным в медицине. В эксперименте использовался AEROSIL 380, производства компании Evonik Industries, Германия. Средняя величина частиц ~ 7 нм.

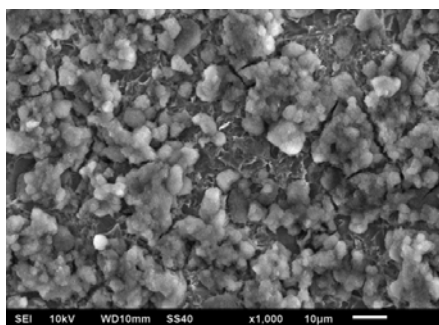


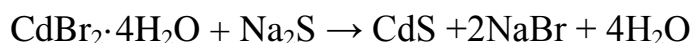
Рис. 2.2. Электронномикроскопическое изображение аэросила на кремниевой подложке из коллоидной взвеси после испарения диспергирующего вещества - воды.

Квантовые точки CdS

Энергетический спектр квантовой точки сильно отличается от объемного полупроводника. Электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной “яме”, энергия носителей в этом случае становится дискретной. Энергетический спектр квантовой точки зависит от ее размера. Аналогично переходу между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучаться или поглощаться фотон.

Как физический объект квантовые точки известны довольно давно, являясь одной из интенсивно развиваемых сегодня форм гетероструктур. Особенностью квантовых точек в форме коллоидных нанокристаллов является то, что каждая точка — это изолированный и мобильный объект, находящийся в растворителе. Такие нанокристаллы можно использовать для построения различных ассоциатов, гибридов, упорядоченных слоев и т.п., на основе которых конструируют элементы электронных и оптоэлектронных устройств.

Для эксперимента квантовые точки CdS получены синтезом на основе химической реакции замещения водорастворимых солей кадмия и сульфида натрия:



В качестве полимерного стабилизатора роста наночастиц при кристаллизации использовалась нейтральная желатина. Средний диаметр 2 – 5 нм.

Энзим Глюкоамилаза

Важным направлением в нанотехнологиях является создание гибридных материалов и структур на их основе. Биогибридные материалы актуальны для сенсорики, медицины, фармакологии, микросистемной техники, органической и молекулярной электроники и др. [149,150].

В качестве биологических компонентов привлекательны глобулярные белки (энзимы, ферменты), имеющие наноразмеры и обладающие поверхностным зарядом. В работе [151] определены предпосылки для создания биосенсора с использованием энзимов и выявлена чувствительность зарядовых свойств иммобилизованных ферментов глюкоамилазы к изменению рН.

Глюкоамилаза – глобулярный ферментарный белок, участвующий в расщеплении крахмала до глюкозы. Компьютерная модель глюкоамилазы была построена в программе Maestro9.1 с использованием международной базы данных рентгеноструктурного анализа биологических объектов (<http://www.rcsb.org/>, <http://www.schrodinger.com/>). Проведены оценки линейных размеров и зарядовых свойств изучаемого фермента. Глюкоамилаза представляет собой слабо-анизотропную глобулу размером приблизительно 6.5x6 нм с поверхностным неравномерно-распределенном отрицательным зарядом в щелочной среде (рис. 2.3).

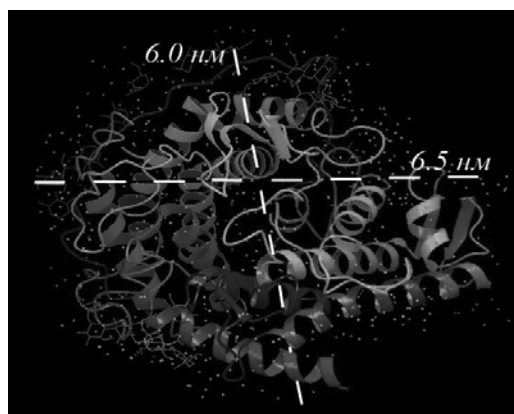


Рис. 2.3. Компьютерная модель глобулы глюкоамилазы с линейными размерами.

Величину заряда глобул возможно регулировать с помощью рН среды. Учитывая зарядовые свойства глюкоамилазы и коротких УНТ, допустимо предположить, что базовым механизмом формирования гибрида глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si будет - электростатическое взаимодействие.

Процесс закрепления ферментов на поверхности УНТ и на других твердых поверхностях в микробиологии определяется термином - иммобилизация.

Триглицинсульфат TGS

Триглицинсульфат ($[\text{NH}_2\text{OH}_2\text{COOH}_3]\text{H}_2\text{SO}_4$) относится к классу соединений глицина, сегнетоэлектрическая группа которых принадлежит к пространственной группе P2, (точечная группа 2), параэлектрическая фаза – к P2₁/m (точечная группа 2:m). Триглицинсульфат кристаллизуется в моноклинной сингонии; температура фазового перехода (температура Кюри) равна + 49 °С .

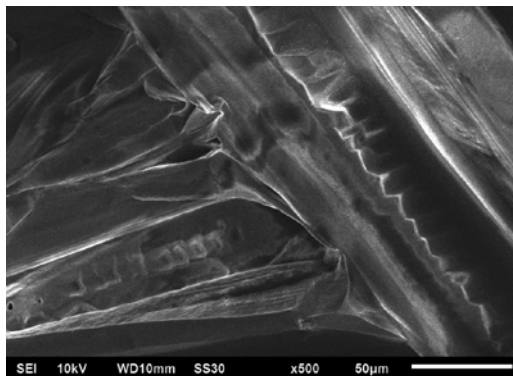


Рис. 2.4. Электронномикроскопическое изображение кристалла триглицинсульфата на кремниевой подложке X 500.

Для эксперимента кристаллы триглицинсульфата предварительно были выращены в кристаллизаторе, затем сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. После этого для экспериментальной части работы был взят 25% раствор триглицинсульфата, полученный путем разбавления насыщенного раствора ТГС в дистиллированной воде.

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$

Гипс — минерал из класса сульфатов, который в основном используют, как сырье для производства α -гипса и β -гипса. β -гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) — порошкообразный вяжущий материал, получаемый путём термической обработки природного двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150—180 °С в аппаратах, сообщающихся с атмосферой. Продукт измельчения гипса β -модификации в тонкий порошок называется строительным гипсом или алебастром.

Благодаря своему широкому применению - модификация гипса и создание на его основе композитных материалов представляет большой интерес. Механическое поведение композита определяется соотношением свойств

армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними. Эффективность и работоспособность материала зависят от правильного выбора исходных компонентов и технологии их совмещения, призванной обеспечить прочную связь между компонентами при сохранении их первоначальных характеристик.

Характерная структура друз гипса приведена на рисунке 2.5.

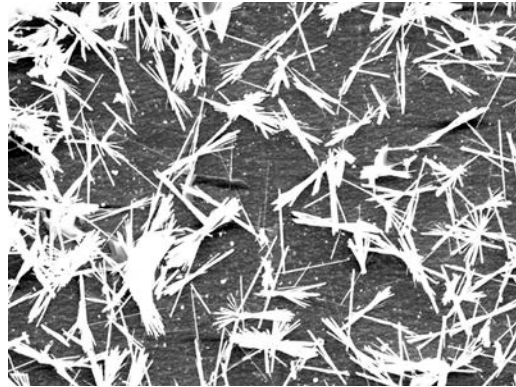


Рис. 2.5. Электронномикроскопическое изображение кристалла триглицинсульфата на кремниевой подложке X 200.

Клиноптилолит $(Na_2K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$

Клиноптилолит – нанопористый цеолит, относящийся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 [152,153]. В структуре клиноптилолита имеются каналы эллиптического сечения. Размеры цеолитных каналов, образованных 10-членными окнами 0.79 x 0.35 нм, 8-членными кольцами – 0.44 x 0.30 нм. Кроме каналов цеолитовые каркасы содержат пустоты, образующие совместно с каналами полиэдры, внутри которых имеются свободные объемы размерами 0.6 – 1.1 нм. Пространство внутри кристалла клиноптилолита занято обменными катионами щелочных и щелочно-земельных металлов и молекулами воды.

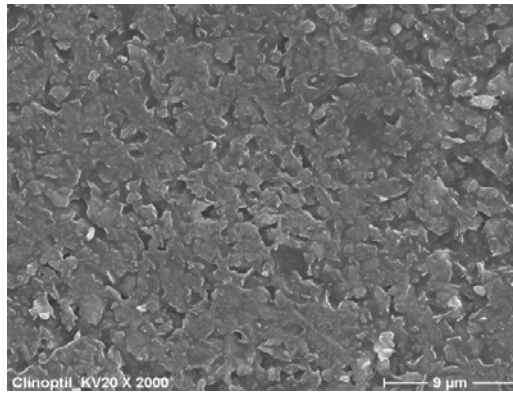


Рис. 2.6. Электронномикроскопическое морфологии поверхности природного клиноптилолита X 2000.

Наряду с классическими пластинчатыми формами (рис. 2.6) известных для природного клиноптилолита, для цеолитов при автоклавном синтезе характерно образование неклассических структур (рис. 2.7) [154].

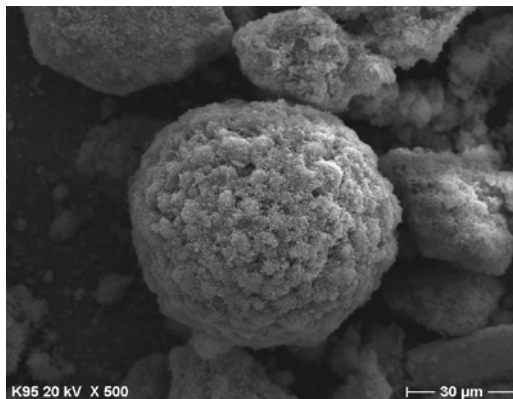


Рис. 2.7. Электронномикроскопическое изображение сферической структуры клиноптилолита полученной при автоклавном синтезе X 500.

Благодаря своим функциональным свойствам цеолиты представляют большой интерес при использовании их в качестве сорбентов, ионообменников и катализаторов [155-157]. Эти материалы являются экологичными, дешевыми и технологически доступными. Актуальным является вопрос активации и усиления их функциональных свойств. В настоящее время для активации цеолитов используются различные методы: химические; термические; обработка электромагнитными полями [158-160].

В работе исследован образец цеолита Словацкого месторождения с 95% содержанием клиноптилолита и 5% гидрослюд.

2.2. Электродуговой метод получения исходных углеродных материалов

2.2.1. Описание установки

Экспериментальная установка для получения смеси фуллеренов и нанотрубок состоит из: реактора; позиционера; системы откачки и подачи буферных газов; подъемного устройства; систем сбора сажи содержащей полученные углеродные структуры.

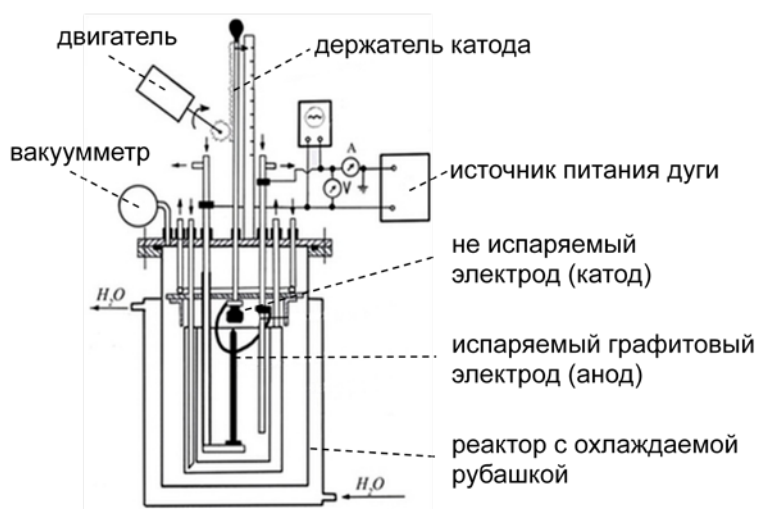


Рис. 2.8. Чертеж установки с указанием основных компонентов.



Рис. 2.9. Электродуговая установка для получения углеродных нанотрубок и фуллеренов.

Получение фуллерен- и эндофуллеренсодержащей смеси, нанотрубок и нановолокон осуществляется в реакторе (реакционной камере) при электродуговом разряде между графитовыми электродами в атмосфере гелия.

Для получения нанотрубок и нановолокон внутри реактора установлен съемный, изолированный водоохлаждаемый электрод. Реактор оборудован также двумя вакуум-плотными окнами – смотровым и для подключения исследовательской и измерительной аппаратуры, например: масспектрометра, лазера, волновода.

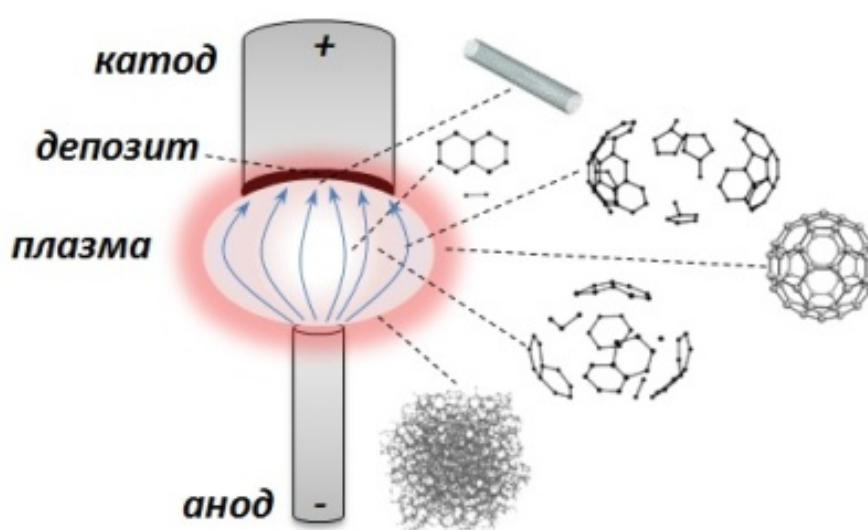


Рис. 2.10. Схематическое изображение формирования углеродных наноматериалов в электрической дуге.

Для проведения технологической очистки и обеспечения возможности сбора фуллеренсодержащей смеси верхняя крышка реакционной камеры выполнена в откидном варианте.

Подача буферного газа в процессе горения дуги осуществляется через верхнюю крышку реактора.

Для перемещения катода предусмотрено специальное устройство – позиционер. Привод катода осуществляется шаговым двигателем ДШИ-200-3-1 через редуктор с передаточным числом 1/16. Система позиционирования оснащена устройством определения контакта катода с анодом с целью исключения механического повреждения хрупкого графитового стержня. Конструкция позволяет осуществлять ручное или

автоматическое перемещение катода с заданной скоростью, а также автоматическое поддержание тока дуги в процессе разрушения анода.

Система откачки состоит из механического форвакуумного насоса производительностью 16 л/с и двух параллельных линий откачки, оснащенных электронными клапанами ДУ 25: байпасной линии откачки реактора от атмосферного давления и линии откачки реактора, оснащенной ручным натекателем для регулирования давления независимо от расхода газа.

Подъем/опускание реактора осуществляется с помощью электромеханического привода.

Таблица 2.2. Технические показатели

Основные параметры	Значения
Предельное остаточное давления в реакторе, Па	не более 6,5
Рабочее давление, Па	1000 ÷ 20000
Сила тока в дуге, А	10 ÷ 380*
Диаметр графитовых стержней, мм	6 ÷ 20
Длина графитовых стержней, мм	до 200
Скорость перемещения катода, мм/час	50 ÷ 2400
Точность позиционирования катода, мм	± 0,1
Диапазон задания продолжительности технологического процесса	От 1 с до 99 ч 59 мин

* возможно увеличения силы тока в дуге до 1500А.

2.2.2. Методика получения фуллеренов

Получение опорных спектров при получении фуллеренов

Первоначально анализировался предоставленный образец смеси фуллеренов (20 мг), с заявленным составом: C_{60} (75-85%)+ C_{70} (15-25%)+ C_n (<1%), $n > 70$. На основе этого образца с помощью спектрофотометра SPECORD M40 были получены опорные спектры. Для этого 2 мг фуллеренсодержащей (ФС) сажи растворялись в 4 мл толуола (1/2) при данной температуре и выдерживались 30-40 мин. Соотношение было выбрано исходя из данных о растворимости фуллеренов (Таблица 2.3) и того факта, что

наилучшие результаты по спектрофотометрическому анализу достигаются в ненасыщенных растворах – с концентрацией ~ 0.7 фуллеренов [161].

Таблица 2.3. Растворимость основных фуллеренов при комнатной температуре.

Фуллерены	Растворимость, мг/мл	Ссылки
C70	1,4	[162]
C60	2,8	[163]
C60	2,9	[164]
C60	2,9	[165]

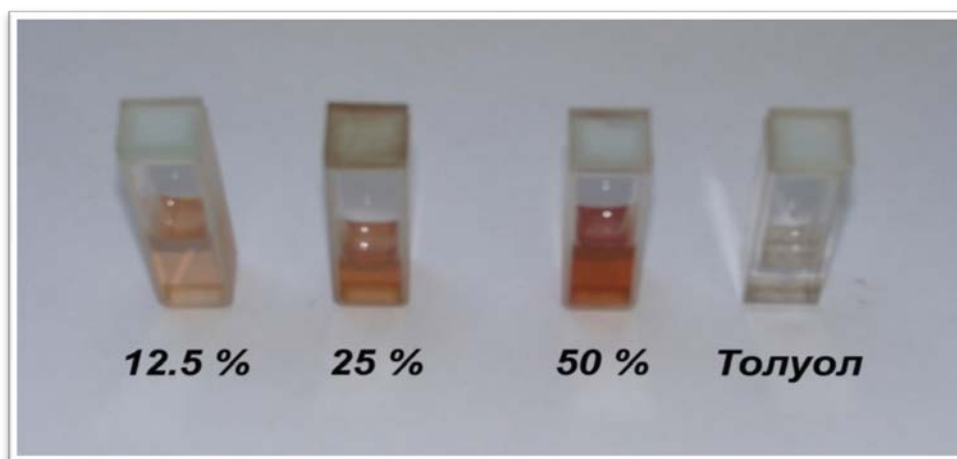


Рис. 2.11. Фотография полученных толуольных растворов фуллеренов с различной концентрацией и чистый толуол (концентрации указаны внизу).

На основе полученных растворов анализировался весь доступный диапазон спектра толуольных растворов фуллеренов. В результате были определены оптимальные параметры экспресс-метода по количественному анализу получаемой ФС сажи на спектрофотометре SPECORD M40.

При различных концентрациях фуллеренов в растворе была оценена погрешность, вносимая методикой измерения. Результаты формирования опорных спектров фуллеренов представлены на рисунке 2.12. Для анализа образцов ФС сажи была выбрана область спектра $24500-11000\text{см}^{-1}$, соответствующая основным фуллеренам C60 и C70 и толуолу, определенного в качестве линии калибровки.

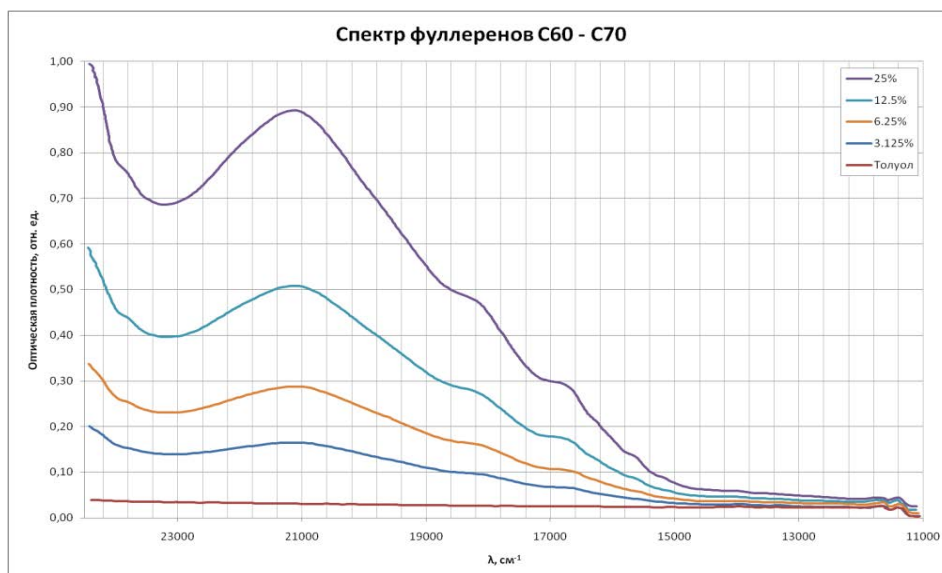


Рис. 2.12. Опорные спектры толуольных растворов фуллеренов, используемые в дальнейшем при анализе ФС саж.

Погрешность измерений оценочно составляет 1,5%. Учтен разброс по спектрам, вносимый при измерении на спектрофотометре, и взвешивании образцов.

Анализ рабочего тока

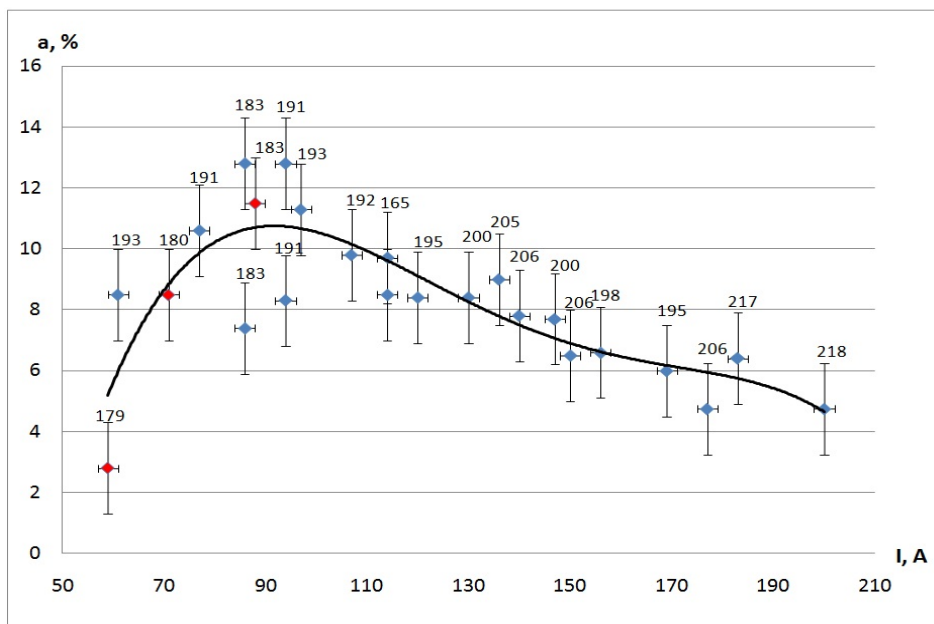


Рис. 2.13. Экспериментально полученная зависимость выхода фуллеренов от рабочего тока дуги. Красным (синим) обозначены эксперименты, проводимые с техническим (чистым – 99,995%) гелием. Сверху указано давление в процессе горения дуги (торр).

В график не вошли некоторые значения, полученные по итогам экспериментов с нестабильной плазмой, завышенным давлением и экспериментальными пробросами (всего 7 значений).

Расстояние между электродами контролируется неудовлетворительно, особенно при токах <100 А. В процессе горения дуги зазор может варьироваться от 1 до 6 мм или более, в зависимости от количества формируемого депозита, соответственно изменяется стабильность плазмы. Часто для поддержания стабильности процесса эксперименты полностью или на конечной стадии проводились вручную.

В экспериментах, в которых выдерживалось постоянное расстояние между электродами, достигается больший процентный выхода фуллеренов, по сравнению со случаями, когда зазор изменяется в процессе горения дуги.

Для проведения эксперимента при токах <80 А, удобнее вначале зажечь дугу при больших токах, с последующим доведением до необходимого значения, поскольку при таких значениях тока практически во всех экспериментах в начале процесса происходит залипание электродов.

При токах <100 А, для системы подвода электрода необходимо устанавливать чувствительность по току 2 %, при токах >100 А – 3 %.

В большинстве случаев пусковой ток не совпадает с током в процессе горения плазмы.



Рис. 2.14. Фотография катода с прилипшей частью анода в процессе горения дуги.

При проведении ряда экспериментов часть анода отрывалась и прилипала к катоду. В большинстве таких случаев стабильность процесса не нарушалась, а выход оставался достаточно высоким. Прилипшая часть покрывалась лепестками, состав которых не анализировался.

Формируемый на катоде депозит повторяет форму анода, достигает в длину 1-1.5 см. Характерной чертой стабильности горения дуги является гладкая форма анода и его цвет: основная часть имеет светло-серый цвет, а распыляемая область – черный (рис. 2.15.).



Рис. 2.16. Фотография анода после горения дуги

Перед установкой анода в держатель его необходимо заточить. Тем самым достигается равномерное горение дуги.

При фильтрации смесей, полученных при токах >120 А, фильтр окрашивался в красный цвет, в то время как при фильтрации смесей, полученных при меньших токах, цвет фильтра был розовый или розово-желтый. Исходя из литературных данных, можно говорить о том, что при больших токах отношение фуллеренов C₆₀:C₇₀ склоняется в сторону C₇₀, что согласуется с проводимыми ранее экспериментами. Если анализировать цвет полученных толуольных растворов, то можно с уверенностью говорить о соотношении C₆₀:C₇₀ = 85:15 % или более.

Анализ давления

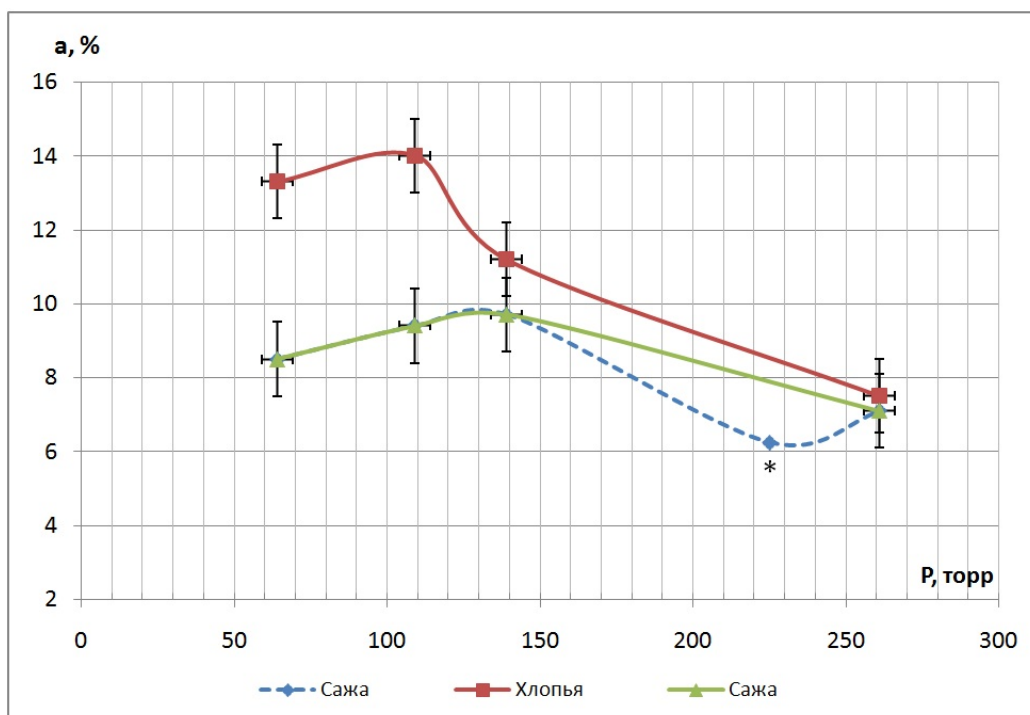


Рис. 2.17. Экспериментально полученная зависимость выхода фуллеренов от рабочего давления в реакторе. Красным обозначены результаты, полученные при анализе «хлопьев», взятых из-за держателя катода (затененная область); зеленым/синим обозначены результаты анализа сажи. (*) отмечен эксперимент с нестабильным горением плазмы.

При заданном токе ($90 \pm 3 \text{ A}$) анализировался выход фуллеренов при переменном давлении в диапазоне 50-260 торр. В четырех экспериментах из пяти наблюдалась стабильность плазмы и рабочих параметров. Было замечено, что с уменьшением давления количество «хлопьев», скапливающихся за держателем катода («затененной» области), растет.

При растворении «хлопьев» в толуоле раствор быстро приобретает характерный цвет. Анализ показал, что содержание фуллеренов в «хлопьях», полученных при давлениях ниже 120 торр, в среднем на 5 % больше, чем в саже, собранной со стенок реактора. Это подтверждает необходимость водоохлаждаемой спирали, создающей затемнение от плазмы в процессе горения дуги. Также, исходя из конструктивных особенностей установки, верхнюю крышку целесообразно дополнить «рубашкой» вокруг держателя катода, подобие сборника «хлопьев».

В ходе проведения экспериментов была отработана процедура создания атмосферы в реакторе перед синтезом ФС сажи, состоящая из 3 этапов:

Откачка до 10 Па с последующим напуском He до 25 кПа;

Откачка до 10 Па с последующим напуском He до 50 кПа;

Откачка до 10 Па с последующим напуском He до необходимого давления.

Технологический маршрут получения C₆₀/C₇₀

Погрешность измерений оценочно составляет 1,5%. Что доказывает приемлемость предложенной методики в качестве экспресс метода оценки выхода фуллеренов, экстрагированных толуолом из ФС сажи.

Этапы технологического маршрута:

1. Очистка реактора продувкой инертным газом;
2. Создание вакуума. Оптимальное давление в реакторе (атмосфера He) в процессе горения дуги – 100–115 торр;
3. Поджог дуги. Ток дуги, при котором достигается максимальный выход фуллеренов, составляет 80–100 А;
4. Сбор фуллерен-содержащей сажи;
5. Получение пересыщенного толуольного раствора на сокслет-аппарате;
6. Выпаривание толуола из пересыщенного толуольного раствора;
7. Сбор чистой смеси C₆₀/C₇₀;
8. Метрологический контроль.

Также определена оптимальная скорость эрозии анода (23–33 мм/мин) и подтвержден факт влияния температуры воды охлаждающей системы на процентное содержание фуллеренов в получаемой ФС саже.

2.2.3. Методика получения углеродных нанотрубок

Для получения нанотрубок и нановолокон внутри реактора установлен съемный, изолированный водоохлаждаемый электрод. При получении углеродных нанотрубок сбор сажи преимущественно осуществлялся вблизи

депозита образованного на катоде и с поверхности водоохлаждаемого электрода.

Для очистки полученного материала была проведена его промывка в 6 % HNO_3 в течение 2 часов до нейтрального pH, затем смесь промывалась дистиллированной водой и высушивалась в вакуумной печи. Стоит отметить, что преимущество получения углеродных нанотрубок электродуговым методом заключается в возможности не использовать катализатор. Контроль полученных углеродных нанотрубок осуществлялся с помощью электронной микроскопии (рис 2.18).

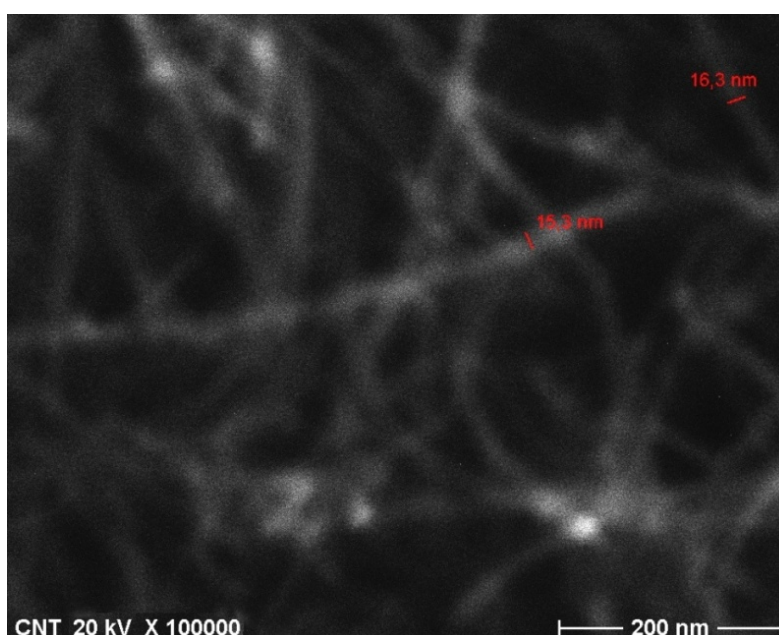


Рис. 2.18. Электронномикроскопическое изображение углеродных нанотрубок X 100 000.

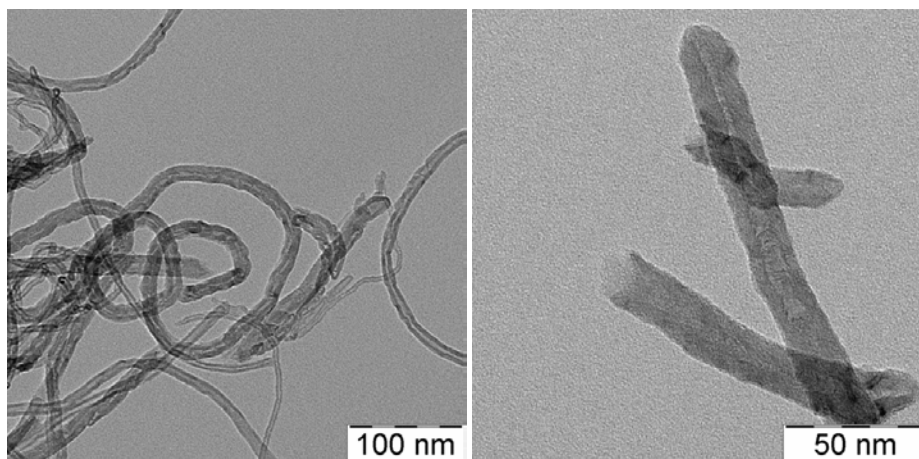


Рис. 2.19. ПЭМ изображение углеродных нанотрубок при разном увеличении.

Таким образом с помощью электродугового метода был получен и массив коротких УНТ (до 0.5 мкм) со средним диаметром 30-60 нм.

2.3. Методы получения композитных и гибридных материалов

2.3.1. Автоклавный синтез клиноптилолита

Автоклав — толстостенный, герметически запирающийся (непроницаемый для паров и газов) сосуд, предназначенный для нагревания различных веществ под давлением и при температуре выше точки кипения находящейся совместно с веществом жидкости. В работе использовался автоклав из стали цилиндрической формы с усиленной крышкой (рис. 2.20а). Размер внутренней реакционной камеры для проведения автоклавного синтеза характеризовался цилиндром с высотой 95 мм и диаметром 57 мм (рис. 2.20b).

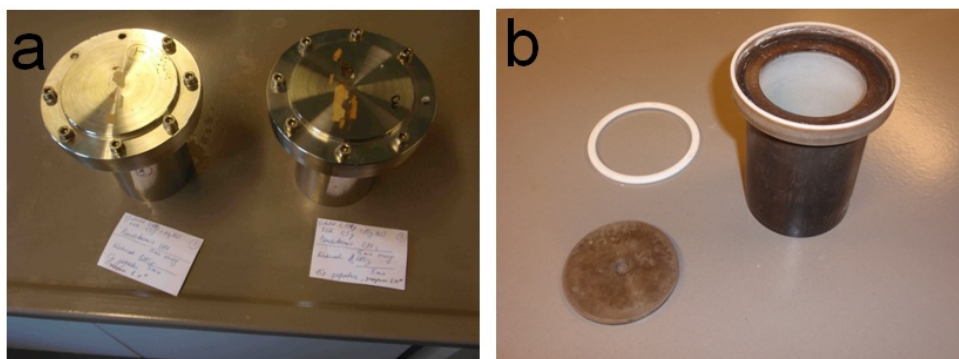


Рис. 2.20. Внешний вид автоклава (а) и внутренняя реакционная камера (b).

В методе автоклавного синтеза цеолитов используется гидротермическая технология выращивания алюмосиликатов. При высокой температуре в закрытом автоклаве жидкость смеси компонентов переходит в газовую фазу, что влечёт возрастание давления. Повышенное давление и температура являются условиями, необходимыми для формирования кристаллов алюмосиликатов в щелочном растворе под высоким давлением [166].

При автоклавном синтезе клиноптилолита использовались вещества: NaOH - 0,188 г; KOH - 0,5 г; H₂O – 80 г; pseudoboemit (источник алюминия) - 0,87 г; köstrosol (источник кремния) - 8,285 г; затравка (кристаллы природного

клиноптилолита) - 5г; массив коротких углеродных нанотрубок в дистиллированной воде - 10 мл с концентрацией УНТ 0.1 г/л. Параметры синтеза: температура - 175°C; время - 336 часов; постоянное вращение автоклава.

2.3.2. Капельный метод агрегации и синтеза наноструктур

Для изучения раннего структурообразования (коагуляции) в коллоидных системах УНТ-нанокомпонент использовался капельный метод [130,131]. В настоящее время капельный метод широко применяется на практике, например, он лежит в основе аналитических методов идентификации неорганических [132] и органических (биологических) веществ [9]. Явление дегидратационной самоорганизации жидкости положено в основу метода медицинской диагностики, запатентованного в 40 странах мира. При кажущейся простоте, метод оказался чрезвычайно сложным физико-химическим процессом [133-135].

Известно, что испаряющаяся капля чистого растворителя сохраняет краевой угол, не изменяя площадь контакта с твердой подложкой. Если в капле жидкости растворены вещества или имеются взвеси, то при испарении сохраняется площадь основания (явление пиннинга), а краевой угол становится меньше. Внутри капли возникают течения, выносящие растворенные вещества или взвешенные частицы на край капли, что способствует закреплению границы. После полного высыхания капли на основании остается след в виде кольца. При испарении в капле происходит конкурирование процессов диффузии и капиллярного течения. Было показано [136], что возникновение капиллярных течений, приводящих к выносу веществ на край капли, является универсальным явлением. Для его возникновения необходимо только, чтобы в капле присутствовали растворенные вещества или взвеси, обеспечивающие закрепление линии трехфазной границы (пиннинг), и испарение. В случае малой концентрации растворенных веществ или взвесей при испарении

возможен отрыв линии трехфазного контакта (депиннинг) и перемещение ее к новому положению, при этом на основании остаются разнообразные структуры.[137].

При капельном методе предварительно диспергированные коллоидные взвеси исследуемых веществ наносились на кремниевую подложку с последующим испарением диспергирующей среды - воды. Объем капли составил 5 - 10 мкл, диаметр капли на подложке - 2 - 5мм, средняя толщина – 1 мм. Образец высушивался при температуре 293 К.

2.4. Методы исследования наноструктур

Сканирующая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6380LV основан на использовании предварительно сформированного тонкого электронного луча (зонда), положением которого управляют с помощью электромагнитных полей. Это управление (сканирование) во многом аналогично процессу развертки в телевизионных кинескопах. Электронный зонд последовательно проходит по поверхности исследуемого образца.

Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры. К их числу относятся рассеяние первичных электронов, испускание (эмиссия) вторичных электронов, появление электронов, прошедших сквозь объект (в случае тонких объектов), возникновение характеристического излучения. В ряде специальных случаев (люминесцирующие материалы, полупроводники) возникает также световое излучение.

Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения (характеристического, светового) дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта. Соответственно этому системы индикации и другие элементы растровых микроскопов различаются в зависимости от вида регистрируемого излучения.

Синхронно с разверткой электронного зонда осуществляется построение изображения на мониторе компьютера (яркость пикселя на мониторе пропорциональна величине регистрируемого сигнала). Например, в случае работы растрового электронного микроскопа в режиме индикации тока вторичных электронов величина вторичного электронного тока определяет глубину модуляции яркости на мониторе компьютера. Растровый электронный микроскоп такого типа позволяет получить увеличение 5 – 1 000 000 крат при достаточной контрастности изображения.

Разрешающая способность растровых электронных микроскопов такого класса определяется диаметром электронного зонда и материалом образца и составляет 10 ангстрем.

Атомно-силовая микроскопия

Исследование поверхности биологических объектов в работе проводилось на атомно-силовом микроскопе Solver P47-PRO производства компании NT MDT.

Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ) основан на осуществлении связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Аналогичные механизмы действуют между любыми сближающимися телами. В сканирующем атомном силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие.

Как правило, в приборе используется кантилевер, который плавно перемещается над поверхностью образца сканируя ее. В качестве датчика в АСМ могут использоваться прецизионные измерители перемещений, например оптические, емкостные или туннельные датчики. Величина отклонения упругого элемента несет информацию о высоте рельефа – топографии поверхности и, кроме того, об особенностях межатомных взаимодействий. Таким образом, сканирование исследуемого образца в АСМ происходит по «поверхности постоянной силы», тогда как в сканирующей туннельной микроскопии – по поверхности постоянного туннельного тока. На рисунке 3.24. изображена схема атомного силового микроскопа:

При изучении свойств объектов методами сканирующей зондовой микроскопии основным результатом научного поиска являются, как правило, трехмерные изображения поверхности этих объектов.

Информация, полученная с помощью зондового микроскопа, в компьютере представляется в виде двумерной матрицы целых чисел. Каждое число в этой матрице, в зависимости от режима сканирования, может являться значением туннельного тока, или значением отклонения кантилевера, или значением какой-то более сложной функции. Числа в исходной матрице лежат в некотором диапазоне, есть минимальное и максимальное значения. Этому диапазону целых чисел ставится в соответствие цветовая палитра. Таким образом, каждое значение матрицы отображается в точку определенного цвета на прямоугольном изображении. Строка и столбец, в которых находится это значение, становятся координатами точки. В результате мы получаем картину, на которой, например, высота поверхности передается цветом - как на географической карте.

Для удобства восприятия точки, близкие по высоте, должны передаваться сходными цветами.

Дифракционный анализ

Для анализа структуры синтезированных алюмосиликатов использовался дифрактометр STOE STADI P.

Технические характеристики прибора: максимальная мощность 3600 Вт; ток трубки 0 - 80 мА; напряжение 10 - 650 кВ; минимальный шаг 0.0001° , воспроизводимость 0.0005° ; диапазон 2θ : -90° - 140° ; в комплекте с криостатом замкнутого цикла температурный диапазон 5 - 800 К.

Модульная система даёт возможность использовать два независимых гониометра - в геометрии нахождение/Дебая-Шеррера и/или по Брэггу-Брентано (отражение) - установленных горизонтально или вертикально. Кроме того, небольшая рентгеновская камера может быть установлена дополнительно на свободном окне рентгеновской трубки. При использовании сфокусированного излучения (от Ge-монокроматора) с гониометром нахождение/Дебая-Шеррера и линейным координатным детектором или

изогнутым Image plate детектором, STOE STADI P обеспечивает данные с превосходным угловым решением и надежным определением интенсивностей даже от малого количества используемого образца (от нескольких мг), помещённого на рентгеноаморфную плёнку или в капилляр. Эта особенность особенно важна при изучении сложных объектов таких как органические соединения, лекарственные препараты и др.

ИК- спектроскопия

Исследование порошкообразных образцов аэросила и клиноптилолита допированных УНТ контролировалось на ИК-спектрометре VERTEX-70 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области от $600\text{-}4000\text{см}^{-1}$.

Метод внутреннего отражения - в настоящее время является наиболее распространенным, применяемым для определения оптических констант, а также для изучения структуры и состава веществ в тех случаях, когда традиционные методы спектроскопии пропускания по тем или иным причинам не могут быть использованы.

Внутреннее отражение происходит, когда луч света падает на границу раздела двух сред из оптически более плотной среды, с большим показателем преломления n_1 в оптически менее плотную среду (с меньшим показателем преломления n_2). Таким образом, при внутреннем отражении $n_1 > n_2$, в то время как при внешнем отражении, как правило, $n_1 < n_2$.

Внутреннее отражение может быть полным или частичным. В первом случае весь свет, падающий на границу раздела двух сред, отражается от нее, во втором - частично преломляясь, проходит через нее.

Явление полного внутреннего отражения наблюдается тогда, когда луч света падает на границу раздела под углом, большим угла, начиная с которого преломленный луча распространяется вдоль границы раздела. Такой угол падения называется критическим. При критическом угле падения луча угол преломления составляет 90° .

Луч света, падающий под углом больше критического на границу раздела двух сред, отражаясь от этой границы, первоначально проникает в оптически

менее плотную среду (n_2) на глубину порядка длины волны падающего света. При этом в первой среде образуется стоячая волна с синусоидальным (периодическим) распределением амплитуд колебаний электромагнитного поля. Направление электромагнитной волны в этой среде совпадает с нормалью к отражающей поверхности.

Во второй среде образуется затухающая волна, амплитуда поля экспоненциально уменьшается с удалением от границы раздела. Поток световой энергии в оптически менее плотной среде распространяется вдоль поверхности раздела.

Если вторая, оптически менее плотная среда, прозрачна, т. е. не поглощает данного излучения, то при проникновении светового потока в эту среду при угле больше критического потери световой энергии не наблюдается: световой поток, вошедший в нее, равен световому потоку, вернувшемуся в первую среду. Следовательно, для прозрачной среды величина коэффициента отражения (R) будет равна 1. В том случае, когда оптически менее плотная среда обладает поглощением, R становится меньше единицы 1. Если величину поглощения (ослабления) обозначить A , то $R=1-A$.

При избирательном поглощении (для некоторых длин волн), второй среды спектральный состав падающего на границу раздела света и претерпевающего внутреннее отражение будет различен. Это различие в спектральном составе и величине коэффициента отражения, получило название нарушенного (ослабленного) полного внутреннего отражения.

Таким образом, величина $1 - R$ характеризует степень нарушения падающего потока и ее значение при $A < 0,1$ пропорционально коэффициенту поглощения данной среды. Если этой средой является исследуемое вещество, которое имеет полосы поглощения в данной области, то, регистрируя с помощью спектральных приборов его отражательную способность R ($R=I/I_0$, где I_0 - интенсивность падающего света, I - интенсивность отраженного света), можно получить спектр нарушенного полного внутреннего отражения этого вещества.

Таким образом, спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) - это метод получения оптического спектра образца, - находящегося в контакте с оптически более плотной средой. Для получения спектра НПВО необходимо, чтобы излучение прошло через призму (элемент НПВО) с большим показателем преломления, отразилось от границы раздела с образцом, имеющим более низкий показатель преломления, при угле больше критического и вышло из призмы. После этого излучение анализируется с помощью обычного спектрофотометра.

Динамическое рассеяние света

Photocor Complex - прибор для измерения размеров частиц, коэффициентов диффузии и молекулярной массы. Спектрометр позволяет проводить измерения методами статического и динамического рассеяния света в широком диапазоне углов рассеяния. Прибор эффективен для традиционных для рассеяния света физико-химических исследований, а также для применения в нанотехнологии, биохимии и биофизике.

Photocor Complex собран по традиционной схеме спектрометра динамического рассеяния света, предназначенного для многоугловых измерений динамического и статического рассеяния света и измерения размеров наночастиц.

Метод Barrett-Joyner-Halenda (BJH) распределения пор по размерам

От величины удельной поверхности и пористости зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твёрдых катализаторов, свойства фильтрующих материалов. Поэтому данные показатели являются значимыми при изучении адсорбентов. Для определения удельной площади поверхности и распределения пор по радиусам клиноптилолита по теории Barrett-Joyner-Halenda (BJH) методом сорбции азота [167-170] использовалась установка MICROMERITICS ASAP 2000/2020 Analyser [171].

Подготавливаемая навеска образца должна в полной мере характеризовать исследуемый образец. Поскольку дегазация и время съёмки длятся в течение нескольких часов, исследуемый образец должен быть стабилен в течение длительного времени при соответствующих условиях: не должно происходить

его разрушения, агломерации частиц, фазовых превращений, возгонки при низких давлениях. Если образец склонен к гидролизации или окислению на воздухе, то его приготовление следует проводить в сухом боксе. В том случае, если мелкодисперсный образец в токе газа при низких давлениях, его следует предварительно прессовать. Для получения корректных результатов количество образца, помещаемого в ячейку, должно соответствовать площади поверхности не менее 2 м^2 в случае измерения площади по методу ВЈН. Несмотря на то, что образцы лучше дегазировать при максимальных температурах, следует внимательно отнестись к выбору температуры и длительности дегазации. Так температуру дегазации следует выбирать заведомо ниже температур, при которых исследуемый образец плавится, возгоняется, претерпевает фазовые или структурные изменения, и максимально к той, которая обеспечивает наилучшее удаление адсорбированных молекул с поверхности минералов. Если для большинства оксидных материалов температура не оказывает решающего значения, то для некоторых гидроксидов, органических веществ и др. приходится проводить дегазацию при низких температурах, вплоть до комнатной. Длительность дегазации выбирается, исходя из температуры дегазации и особенностей исследуемого вещества. Обычно дегазация проводится на протяжении нескольких часов. После отключения станций дегазации и выключения нагревателей необходимо дать ячейке остыть до комнатной температуры, извлечь ее из прибора и взвесить. По разнице масс ячейки после дегазации и пустой ячейки находится масса высушенного дегазированного образца. Далее ячейка с образцом помещается в станцию для измерений.

***Определение каталитической активности методом конверсии
метилбутинола***

За последние десятилетия метод проверки каталитических реакций интенсивно используется в качестве инструмента для характеристики кислотно-основных свойств твердых тел в максимально приближенных к реальным условиям [172,173]. Первая тестовые реакции, были предложены для характеристики кислотности твердых веществ, которые используются в

нефтехимии [174]. Также был предложен другой эффективный метод получения структурных данных - конверсия 2-метил-3-бутин-2-ол (МВОН) [175,176]. По кислотно-щелочным свойствам алюмосиликата МВОН преобразуется в различные продукты для каждого пути реакции, а именно 3-метил-3-бутен-1-ин (МВУНЕ) + 3-метил-2-бутен-1-аль (Prenal) на кислотных центрах; ацетон + ацетилен в основных центрах.

Испытание реакции МВОН преобразование было проведено в неподвижной установке [177]. Тoluол был использован в качестве внутреннего стандарта. Смесь МВОН (95% об.) и толуола (5% об.) охлаждают до 13°C в емкости для хранения. При давлении азота 202,65 кПа постоянный поток смеси направлялся через капилляр в испаритель. Образец (m=0,15г, фракция 200 - 315мкм) помещен в центре трубчатого реактора, изготовленного из нержавеющей стали. Процедура активации катализатора включает стадию окисления в потоке воздуха при 450°C (1час), а затем в потоке N₂ (4часа). После этого образец охлаждается до температуры проведения реакции 250°C.

Продукты реакции анализировали на Hewlett-Packard 5890 газового хроматографа, оборудованного капиллярной колонкой (Optima Wax, Macherey-Nagel). Соотношение площадей пиков и компонентов веществ установлено газовым хроматографом экспериментально ранее. Преобразование МВОН (ХМВОН в мол.%) рассчитывали в соответствии со следующими уравнением:

$$X_{\text{МВОН}} (\%) = \frac{n_{\text{МВОН, in}} - n_{\text{МВОН, out}}}{n_{\text{МВОН, in}}} * 100$$

где $n_{\text{МВОН, in}}$ и $n_{\text{МВОН, out}}$ являются числом молей МВОН на входе и выходе из реактора.

Глюкозооксидазный метод определения каталитической активности глюкоамилазы

Метод определения активности глюкоамилазы основан на специфическом определении содержания глюкозы, образующейся при действии данного фермента на растворимый крахмал.

Принцип метода заключается в окислении β -D-глюкозы кислородом воздуха при воздействии глюкозооксидазы до глюконовой кислоты. При этом образуется эквимольное количество перекиси водорода, определяемое путем реакции окислительного азосочетания с замещенным фенолом и 4-аминоантипирином, которая катализируется пероксидазой. Интенсивность развившейся при этом окраски пропорциональна концентрации глюкозы в растворе.

Определение проводили с помощью набора стандартных реагентов “Глюкоза - ФКД” производства ООО “Фармацевтика и клиническая диагностика” (Россия).

Комплект набора:

- ферментно-хромогенная смесь - 1 таблетка;
- антикоагулянт (оксалат натрия, фторид натрия) - 1 таблетка ;
- калибратор (раствор глюкозы с концентрацией 10 ммоль/л) - 1 флакон;

Аналитические характеристики набора:

- Отклонение от линейности при концентрации глюкозы 2-20 ммоль/л не более 5 %;
- Чувствительность - не более 1 ммоль/л;
- Коэффициент вариации - не более 5 %;

Необходимое оборудование:

Спектрофотометр, фотоэлектроколориметр (кюветы с длиной оптического пути 5 или 10 мм), или биохимические анализаторы открытого типа.

Приготовление рабочего раствора:

Таблетку “ферменты-хромогены” растворяли в 100 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивали, не встряхивая.

Приготовление 1% раствора крахмала:

Использовали растворимый картофельный крахмал. Навеску 1.17 г помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли 25 мл дистиллированной воды, перемешивали, добавляли еще 25 мл воды и колбу помещали на кипящую водяную баню до полного растворения крахмала.

После охлаждения в колбу приливали 10 мл ацетатного буфера (рН 4.7), доводили объем раствора до 100 мл и добавляли 1-2 капли толуола.

Промытую пластинку с иммобилизованным ферментом помещали в раствор крахмала и инкубировали при 60 °С и рН 4.7. В полученном растворе гидролизата (опытная проба) измеряли оптическую плотность против холостой пробы и сравнивали с оптической плотностью калибровочной пробы (калибратор - раствор глюкозы с концентрацией 10 ммоль/л) против холостой.

Расчет концентрации глюкозы в пробах ведется по формуле:

$$C = (EO/EK) * 10$$

где: С - концентрация глюкозы, ммоль/л; ЕО - оптическая плотность опытной пробы, ед. опт. плотн.; ЕК - оптическая плотность калибровочной пробы, ед. опт. плотн.; 10 - концентрация глюкозы в калибраторе, ммоль/л.

Определение сорбционных свойств цеолитов

Одной из ключевых характеристик процессов адсорбции может являться кинетика молекул адсорбата. Для цеолитов данный процесс силу специфичности структуры клиноптилолита. Первостепенно сорбируемые молекулы попадают в макропоры и переходные поры цеолита, а уже оттуда непосредственно в микропоры к сорбционным центрам [178]. Так же большую роль играет и концентрация сорбируемого вещества [179].

Изучение адсорбции формальдегида осуществлялось при комнатной температуре 293 К с помощью гравиметрического метода. По результатам которого строили изотермы адсорбции-десорбции паров формальдегида. Для этого открытый бюкс с определенным количеством параформа помещали в эксикатор объемом 4л, после чего проводили термостатирование эксикатора в течение 2 часов при температуре 353 К [180]. Данные условия позволяют обеспечить в эксикаторе высокую концентрацию паров формальдегида. Для проведения исследований после термостатирования эксикатора его выдерживали при комнатной температуре в течение 1 часа. В ходе экспериментов применяли два эксикатора: один пустой, второй - с насыщенными парами формальдегида. Тем самым добивались создания двух систем: в первой атмосферный воздух, во второй – смесь аналогичного

атмосферного воздуха с парами формальдегида. Исследуемый минералы одновременно помещали в оба эксикатора. Процесс адсорбции проводили в течение суток, взвешивая образцы через равные промежутки времени и по разности масс двух бюксов, определяли массу сорбированного формальдегида.

Оптический контроль изменения морфологии поверхности

Наблюдение проводилось на оптическом микроскопе марки NU-2E (Германия), позволяющем производить цифровую регистрацию изображений.

Микроскоп NU 2E предназначен для наблюдения и фотографирования микроструктуры в проходящем и отраженном свете в светлом и темном поле, в поляризованном свете а также для работы методом фазового контраста.

При этом обеспечивается увеличение от 32 до 2500 при визуальном наблюдении, а также следующие масштабы изображения при фотосъемке:

от 25 до 2000 для микронасадки "mf" 6,5/9;

от 40 до 3200 для микронасадки 9/12.

В качестве источников света использованы лампа накаливания 12 В , 100 Вт и ксеноновая лампа сверхвысокого давления ХВО 101.

Для исследования на микроскопе взятая проба помещалась на предметное стекло и исследовалась в отраженном свете. В зависимости от добавления УНТ различной концентрации наблюдалась кинетика роста кристалла, анизотропия роста. Нанотрубки встраиваются в кристалл ТГС и не наблюдаются как отдельная фаза.

Контроль диссипативных процессов

Для контроля диссипативных процессов использовались методы позволяющие устанавливать наличие химического взаимодействия веществ или фазовых превращений по сопровождающим их тепловым эффектам. Отличительной особенностью термографического анализа является то, что в некоторых случаях разные по своей природе эндотермические или экзотермические эффекты накладываются друг на друга и сильно осложняют расшифровку полученных термограмм.

Дифференциальная термопара - две одинаковых термопары, соединенных навстречу друг другу. Каждая из них измеряет перепад температур между

своим рабочим спаем и условным спаем, образованным концами термопар, подключёнными к клеммам вторичного преобразователя, но вторичный преобразователь измеряет разность их сигналов, таким образом, две термопары вместе измеряют перепад температур между своими рабочими спаями.

Принцип действия термопары основан на эффекте Зеебека (термоэлектрический эффект). За счет контактной разности потенциалов между двумя соединенными проводниками появляется напряжение ЭДС. Из-за того, что у разных металлов коэффициент термо-ЭДС разный, то разность потенциалов так же будет различной. Помещая спай из металлов с отличными коэффициентами термо-ЭДС в среду с температурой T_1 , мы получим напряжение между противоположными контактами, находящимися при другой температуре T_2 , которое будет пропорционально разности температур T_1 и T_2 . В дифференциальном методе регистрирующие термопары соединены навстречу друг другу, и поэтому даже незначительная разница между T_s и T_r приводит к появлению разности потенциалов, которая при соответствующем усилении сигнала может быть определена. Повышенная чувствительность, характерная для дифференциального метода, позволяет исследовать образцы малого веса, что очень важно.

В работе в качестве материалов термопары использованы следующие сплавы:

- Копель: Ni (43-44 %); Fe (2-3 %); остальное Cu. Плотность сплава 8900 кг/м³, температура плавления 1220-1290 °С, температурный коэффициент линейного расширения $14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, удельное электрическое сопротивление 0.5 мкОм·м. Обладает высокой термоэлектродвижущей силой в паре со многими металлами.
- Хромель: Cr (8.7-10%); Ni (89-91%); примеси Si, Cu, Mn, Co. Плотность сплава 8710 кг/м³, температура плавления 1400-1500 °С, температурный коэффициент линейного расширения $12.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, удельное электрическое сопротивление 0.66 мкОм·м.

Для тонкого контроля тепловой диссипации энергии в работе использовался тепловизор ThermoCAM SC 3000, позволяющий получать изображение с высоким разрешением и прецизионно измерять температуру.

Пакет ThermoCAM Researcher, поставляемый с прибором, имеет встроенные функции температурного измерения и анализа, включая расчёт изотерм, измерение температуры в точке, расчёт линейных профилей, вычитание изображений (по температуре).

Основные результаты и выводы

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Для полупромышленной установки элетродугового синтеза углеродных наноматериалов определены оптимальные параметры по получению фуллеренсодержащей сажи с максимальным процентным выходом фуллеренов 12 %: ток дуги $I = 80-100$ А; давление в реакторе = 100–115 торр; оптимальная скорость эррозии анода $v = 23-33$ мм/мин.
2. Разработана технологическая маршрутная карта получения чистой смеси C₆₀/C₇₀.
3. Для формирования самоорганизованных наноструктур предложена феноменологическая модель нанореактора «высыхающая капля», как динамической системы с подвижными границами и пространственно-распределенными параметрами.
4. Предложены критерии выбора компонентов активной среды для формирования самоорганизованных наноструктур композитных и гибридных материалов.

ГЛАВА 3. Тепловые автоволны при формировании бинарных наноструктур в активной среде на основе УНТ

3.1. Равновесная и неравновесная агрегация углеродных наноматериалов

3.1.1. Влияние гидродинамической активности капли на самоорганизацию

Процессы испарения в капле жидкости на твердой горизонтальной поверхности представляют большой интерес. Капля часто рассматривается как удобная модель самоорганизующейся системы с широким набором физико-химических процессов, свойства которых зависят от ее состава, материала подложки и внешних условий. Многообразие процессов, протекающих в высыхающей капле коллоидного раствора, затрудняет количественно экспериментальное изучение и разработку математической модели течений и процесса отложения растворенных веществ.

Среди основных процессов в высыхающих каплях принято выделять чисто гидродинамические, термодинамические, диффузионные изменения фазового состояния вещества на последних стадиях высыхания. В работах Тарасевича Ю.Ю. [131] исследовано влияние диффузии на перенос вещества и разделение компонент проанализировано, а также проведен обзор базовых моделей самоорганизации биологических жидкостей. Последовательность фазовых переходов в высыхающих каплях белково-солевых растворов, моделирующих биологические жидкости, рассмотрена в [9]. При этом отдельные элементы обезвоженных структур формируются в различные временные периоды процесса испарения, который допускает разбиение на последовательные этапы: гидродинамический, гелеобразования и кристаллизации. Под гидродинамическим этапом понимается тот временной отрезок, когда биожидкость представляет собой слабый раствор входящих в ее состав веществ. Важным и устойчиво повторяющимся элементом сухих остатков биожидкостей, содержащих белковые молекулы, является белковый

валик, формирующийся на периферии высыхающей капли на гидродинамическом этапе, когда происходит испарение основной массы воды из раствора.

При определенных начальных условиях АВП ДС возникают в открытых проточных и закрытых реакторах с набором пространственно распределенных параметров [181]. В качестве модельного реактора с распределенной активной средой в последнее время используется высыхающая капля [9,10]. Учитывая динамические условия высыхающей капли, капиллярные течения, нарастающую концентрацию компонентов «капельный реактор» представляет большой интерес при самосборке и самоорганизации наночастиц.

Для высыхающей капли дистиллированной воды выявлена гидродинамическая неустойчивость с температурной нестабильностью (рис. 3.1).

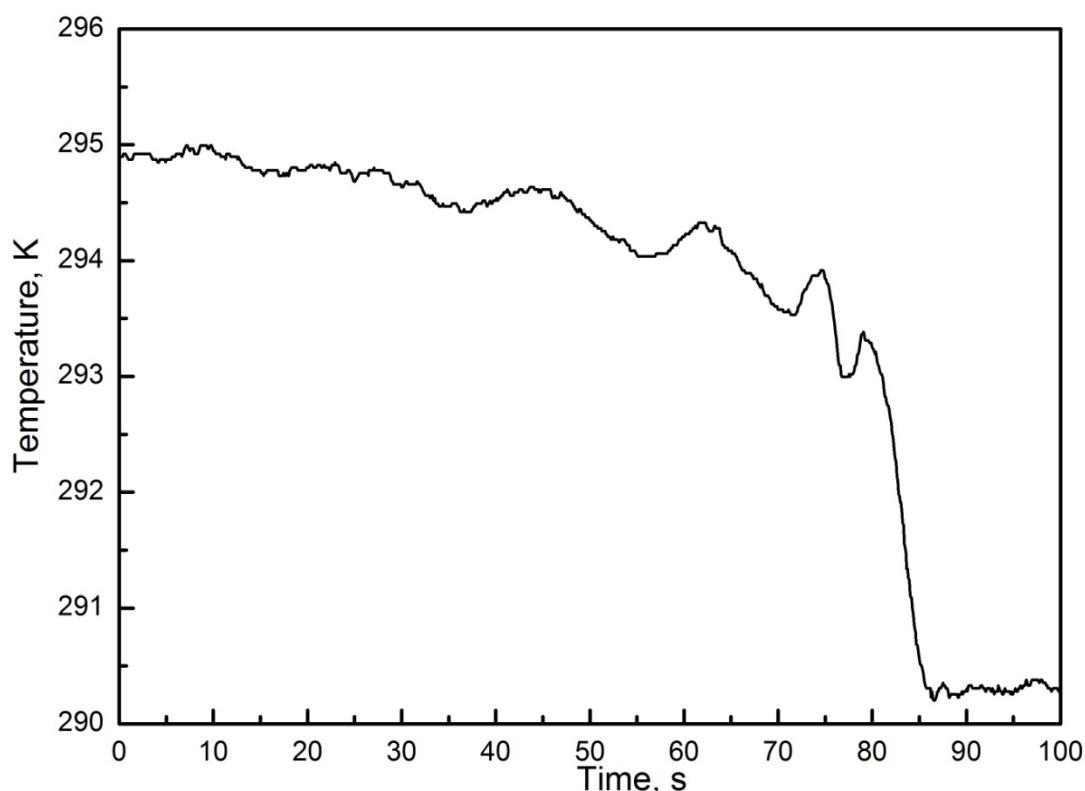


Рис. 3.1. Автоволновые колебания температуры при испарении капли дистиллированной воды на твердой гидрофильной подложке.

Диссипативные процессы превалируют над процессами локализации, наблюдается уменьшение площади под кривыми совмещенных тепловых волн с незначительным изменением амплитуды (рис. 3.1).

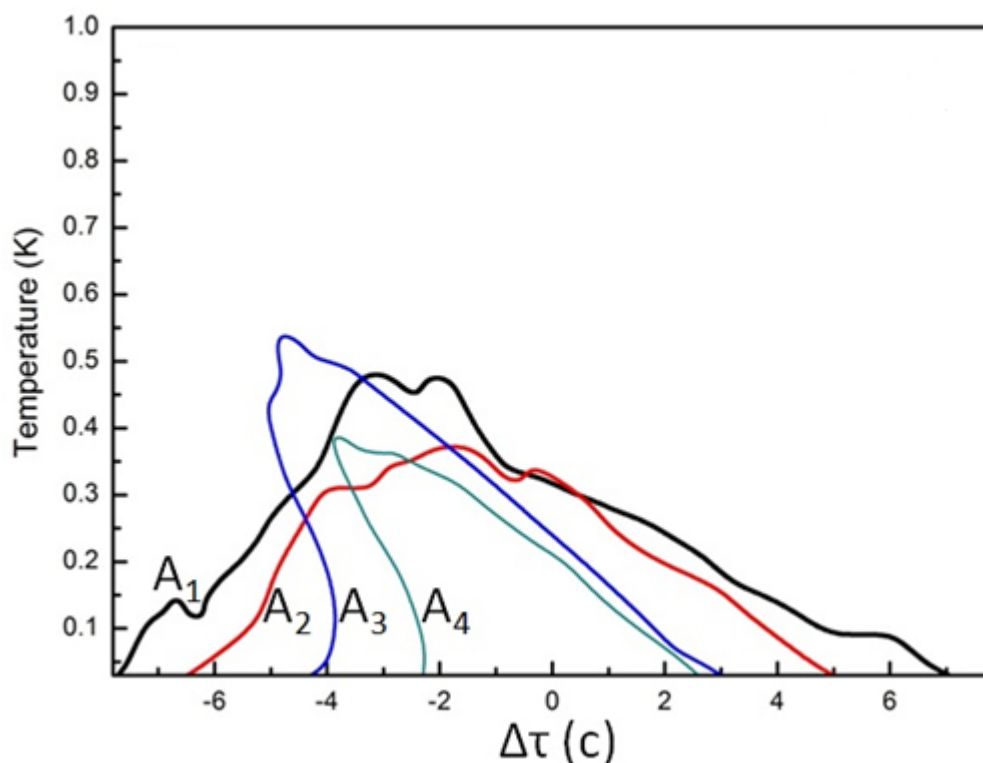


Рис. 3.2. Совмещение распределенных тепловых волн для экспериментально полученных кривых АВП ДС при испарении воды.

При добавлении компонентов с электрическими свойствами (например УНТ) испаряющуюся каплю ограниченного объема можно рассматривать, как активную среду. Активные среды характеризуются непрерывным рассредоточенным притоком энергии от внешнего или внутреннего источника и ее диссипацией [182]. Благодаря тому, что через каждый физически малый элемент среды протикает поток энергии от источника к термостату, этот элемент выводится из состояния теплового равновесия и приобретает способность совершать автоколебания. Когда отдельные такие элементы локально связаны между собой и формируют распределенную активную среду, в подобной среде наблюдается образование различных стационарных или зависящих от времени пространственных структур. Эти процессы лежат в основе явлений самоорганизации в активных средах.

Таким образом, фуллерены С60 (рассматриваемые, как предельный случай короткой УНТ) и углеродные нанотрубки представляют большой интерес в качестве базового компонента электроактивной среды.

3.1.2. Наноструктуры фуллеритов

Для наблюдения агрегации фуллеренов использовался неполярный растворитель- толуол $C_6H_5CH_3$, марки ХЧ, имеющий растворимость 2.8 г/л.

В работе использовались ненасыщенные очищенные растворы с концентрацией 0.03 г/л и 0.14 г/л. При образовании ненасыщенного раствора, раствор фуллеренов меняет окраску от бесцветной до малиновой.

Идентификация фуллеренов в растворе проводилась по цвету раствора и методом ИК-спектроскопии на аппарате Vertex-70 в диапазоне длин волн 400 - 4000 cm^{-1} . В ИК спектре поглощения C_{60} наблюдаются четыре высокоинтенсивные линии с центрами при энергиях 1429, 1183, 577 и 528 cm^{-1} и ширинами 3-10 cm^{-1} , которые соответствуют различным валентным состояниям молекулы C_{60} .

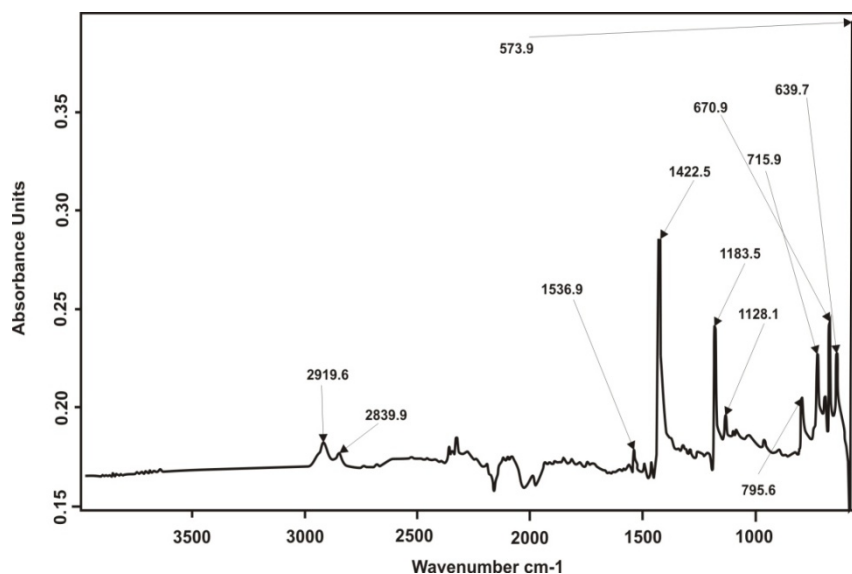


Рис. 3.3. ИК-спектр раствора фуллеренов C_{60}/C_{70} в толуоле.

В спектре используемого в эксперименте раствора C_{60} -толуол (рис. 3.3) идентифицируются характерные пики для фуллеренов C_{60} : 1429, 1183, 577, четвертый пик не виден из-за ограничения диапазона. Кроме этих пиков наблюдалось семейство пиков малой интенсивности, образование которых вероятно свидетельствует о наличии в исходном растворе малой концентрации фуллерена C_{70} .

При изучении агрегации в насыщенных растворах толуола используются два способа: 1 - испарение растворителя из большого объема раствора, когда отношение объема к площади $\gg 1$; 2 - возникновение пересыщения при уменьшении температуры раствора. При этом происходит фрактальная агрегация фуллеренов, описанная в работе Л.И. Янченко (рис. 3.4) [183].

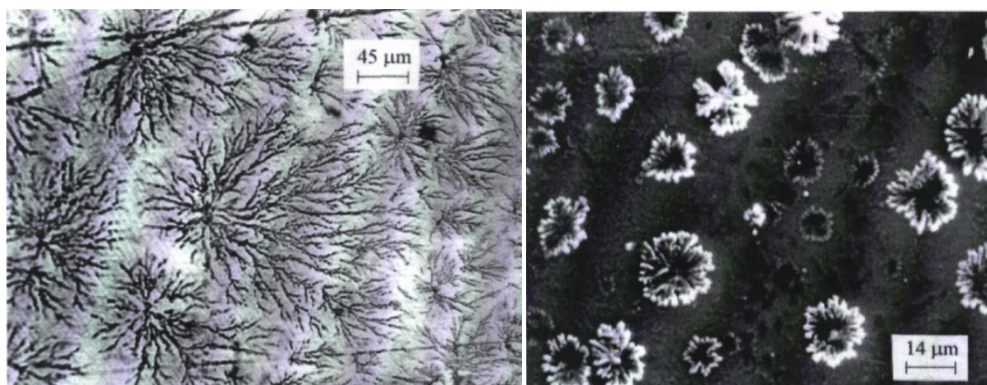


Рис. 3.4. Фрактальные агрегаты фуллерита в работе Л.И. Янченко [183].

Испарение толуола происходит за времена порядка нескольких минут, поэтому наблюдается неравновесная агрегация. Концентрация меняется непрерывно за счет малого объема и малой площади поверхности. Изменение концентрации будет разной за равные промежутки времени, что приводит к образованию большого числа центров агрегации и в данном случае применима модель нелинейной динамики.

В работе использовался капельный метод наблюдения. Наблюдение кинетической агрегации проводилось *in-situ*. Раствор С60 в толуоле с помощью калибровочной пипетки наносился на поверхность пластины монокристаллического кремния.

Форма капли чистого толуола и раствора С60-толуол представлена на рисунке 3.5.

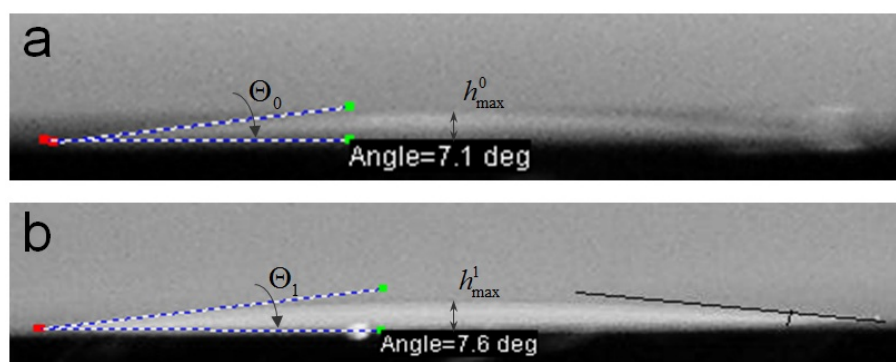


Рис. 3.5. Форма капли чистого толуола (а) и раствора С60-толуол (б).

Как видно, чистый толуол и раствор С60-толуол являются гидрофильными по отношению к кремнию. Оценивался угол смачивания и толщина капли в пикселях. Статистический анализ результатов показал, что угол смачивания чистого толуола $\Theta_0 = 7.1^\circ$, высота капли $h_{\max}^0 = 16$, угол смачивания раствора С60-толуол $\Theta_1 = 7.6^\circ$, высота капли $h_{\max}^1 = 19$.

Угол смачивания раствора С60-толуол больше угла смачивания чистого толуола: $\Theta_1 > \Theta_0$, что свидетельствует о изменении поверхностного натяжения в растворе С60-толуол и взаимодействии между компонентами в растворе.

В результате этих процессов, при полном испарении растворителя образуются регулярные концентрические слои, сформированные возле центра агрегации. Форма полученных структур резко отличается от структур, полученных методом статической агрегации. Для изучения закономерности формирования агрегированных структур при кинетической агрегации использовались оптическая и электронная микроскопии.

При агрегации фуллеренов из раствора обнаружены образования гидродинамических структур, представляющих собой концентрические слои кластеров фуллеритов с центром агрегации, который образуется в растворе во время формирования гидродинамической структуры. По расположению центра агрегации можно выделить три типа структур: 1 - центральные структуры; 2 - структуры со смещенным центром; 3 - краевые структуры. Схемы этих структур представлены на рисунке 3.4.

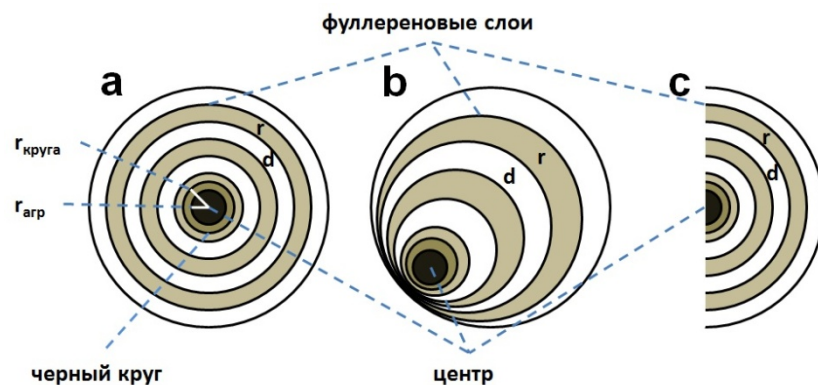


Рис. 3.6. Схемы гидродинамических структур, образованных при агрегации фуллеритов из раствора С60-толуол: центральной (а); со смещенным центром (b); краевой (с).

Таблица 3.1 Параметры гидродинамических структур при агрегации фуллеритов из толуольного раствора.

№ опыта	Температура, T, °C	Концентрация n, г/л	Радиус центра агрегации, r_{agr}	Радиус черного круга, $r_{круга}$	Радиус кольца, r	Ширина кольца, d
Центральные						
I	19	0.03	18	27	47	13
					101	20.8
					156	29.4
II	19	0.03	23	65	74	5
					81	3
					89	6
					98	6
					107	6
					117	7
					126	8
					144	8
III	22	0.14	31.4	108	116	5
					123	3
					131	8.5
					138	2
					146	6.3
					157	6
					164	6.3
					176	5.4
Со смещенным центром						
IV	19	0.03	37	180	209	17
					278	13
					337	13.6
Краевые						
V	19	0.03			140	12
					161	10
					177	7.8
					195	11.4
					232	11.3
VI	19	0.03	60		258	21.2
					90.2	6.7
					120	11.6
					149	9.4
VII	19	0.03			196	14.4
					110	14
					166	10.7
VIII	19	0.03			301	12.6
					21	4.1
					35	8.2
					73.3	10.4
					110	13.45

					128	9.8
					148	7
					201	5
					293	10.8
					316	9
					341.5	8.5
					40.5	16.3
					81	22.4
					161	24.7
					305	40
					91	3.3
					112	15
					138	11
					179	4.2
					238	4
					270	15
					320	13
					341	3.6
					402	19
					466	14
					49	3.2
					58	4.2
					66	5.4
					78	5.4
					90	10
					108	7.8
					124	9.2
					143	6.4
					170	11.2
					186	10.6
					234	14.2
					267	7.2
IX	21	0.03				
X	22	0.14				
XI	22	0.14				

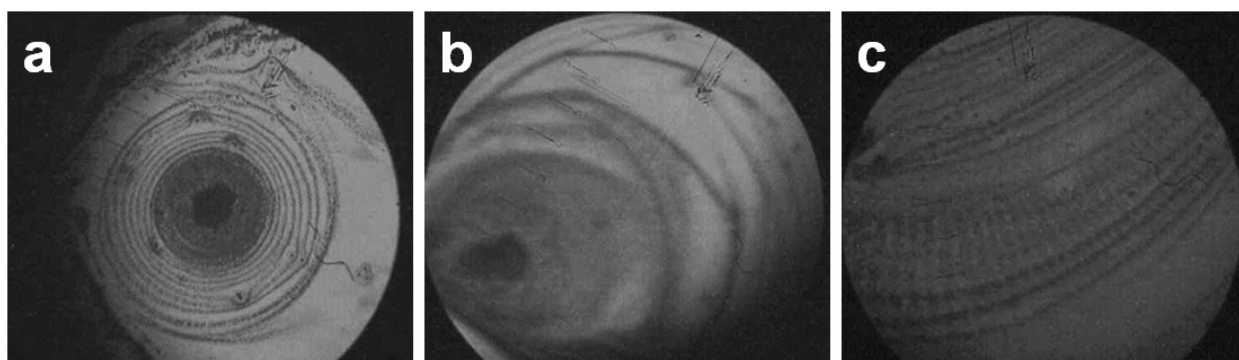


Рис. 3.7. Динамические самоорганизованные структуры фуллеритов на монокристаллическом Si, полученные при испарении растворителя из раствора C₆₀-толуол с организацией различных структур: центральной (а); со смещенным центром (b); краевой (c). Оптический микроскоп X 300.

Для центральных структур (рис. 3.5а) характерна нелинейная зависимость радиуса концентрических кругов от номера кольца, которая может быть аппроксимирована квадратичной зависимостью, однако ширина колец меняется немонотонно и имеет колебательный характер, близкий к синусоидальной зависимости.

Структуры со смещенным центром (рис. 3.7б) являются дефектными и для них наблюдается нелинейная зависимость радиуса от номера кольца и колебательный характер ширины кольца от номера кольца.

Наиболее характерно образование краевых структур (рис. 3.7с). Зависимость радиуса кольца от номера может быть аппроксимирована экспоненциальной зависимостью. При этом наблюдается колебательный процесс зависимости ширины кольца от номера.

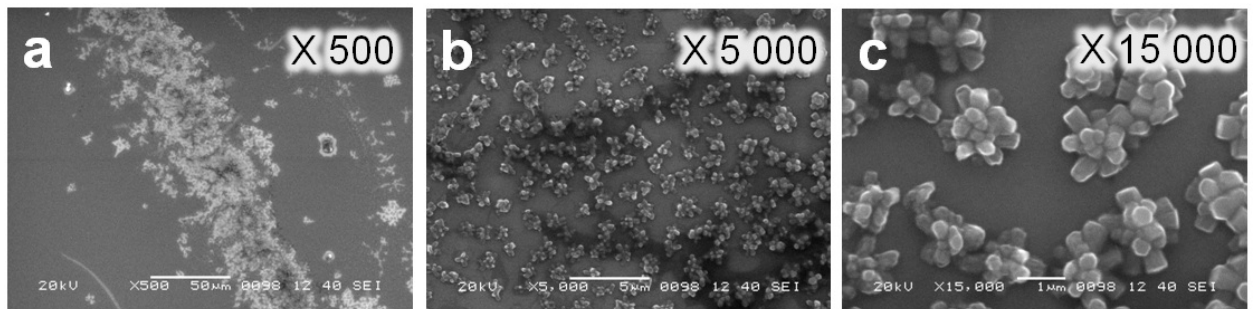


Рис. 3.8. Характерное электронномикроскопическое изображение краевого кольца (II опыт) при различных увеличениях.

По результатам исследования агрегации фуллеренов очевидно, что концентрические окружности сформированы из нанокластеров фуллеритов, которые представляют собой аperiodические структуры, между которыми тоже существует порядок.

Таким образом, при изучении кинетики неравновесной агрегации фуллеренов при испарении из неполярного раствора толуола выявлена иерархия агрегированных структур. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- Гидродинамическая неустойчивость в растворе приводит к образованию макро самоорганизованных структур фуллеренов, которые представляют собой концентрические слои, сформированные около центра агрегации;

- Выявлены три типа самоорганизованных структур, которые классифицируются по расположению центра агрегации: центральные, со смещенным центром, краевые;
- Выявлены закономерности для всех типов макроструктур их строения: нелинейная зависимость радиуса слоя от номера слоя (преимущественно экспоненциальная) и колебательный характер зависимости ширины слоя от номера слоя, близкий к гармоническому;
- Тонкая структура колец представляет собой микроскопические самоорганизованные системы кластеров с характерными размерами 1-10 мкм, которые представляют собой гексагоны;

Структурообразующим элементом слоев являются кластеры с неравновесными формами – икосаэдры Маккея с размерами 0.5 - 2.5 мкм.

3.1.3. Влияние параметров УНТ на агрегацию

Исследована фрактальная агрегация углеродных нанотрубок в дистиллированной воде. Нанотрубки для проведения эксперимента были получены пиролизом углеродсодержащих газов (метод CVD).

Разделение нанотрубок по длине проводилось методом седиментации. Взвесь углеродных нанотрубок в дистиллированной воде предварительно диспергировалась в ультразвуковой ванне (Bandelin SONOREX RK512H) при температуре 45°C в течении 10 минут. Затем проводилась седиментация полученной взвеси при комнатной температуре (20°C) в течении 5 суток. Забор проб для проведения эксперимента осуществлялся с трех уровней (рис. 3.7а): h ; $h/2$; $h/4$. Проведено разделение на фракции и обнаружены условия формирования изотропных и анизотропных агрегатов УНТ, имеющих фрактальную структуру. Для изучения топологии фрактальных агрегатов использовалась оптическая (NU-2E) и электронная (JOEL JSM-6380) микроскопии. Для исследования на оптическом микроскопе в качестве

подложки использовалось предметное стекло. Для электронной микроскопии использовалась проводящая гладкая подложка.

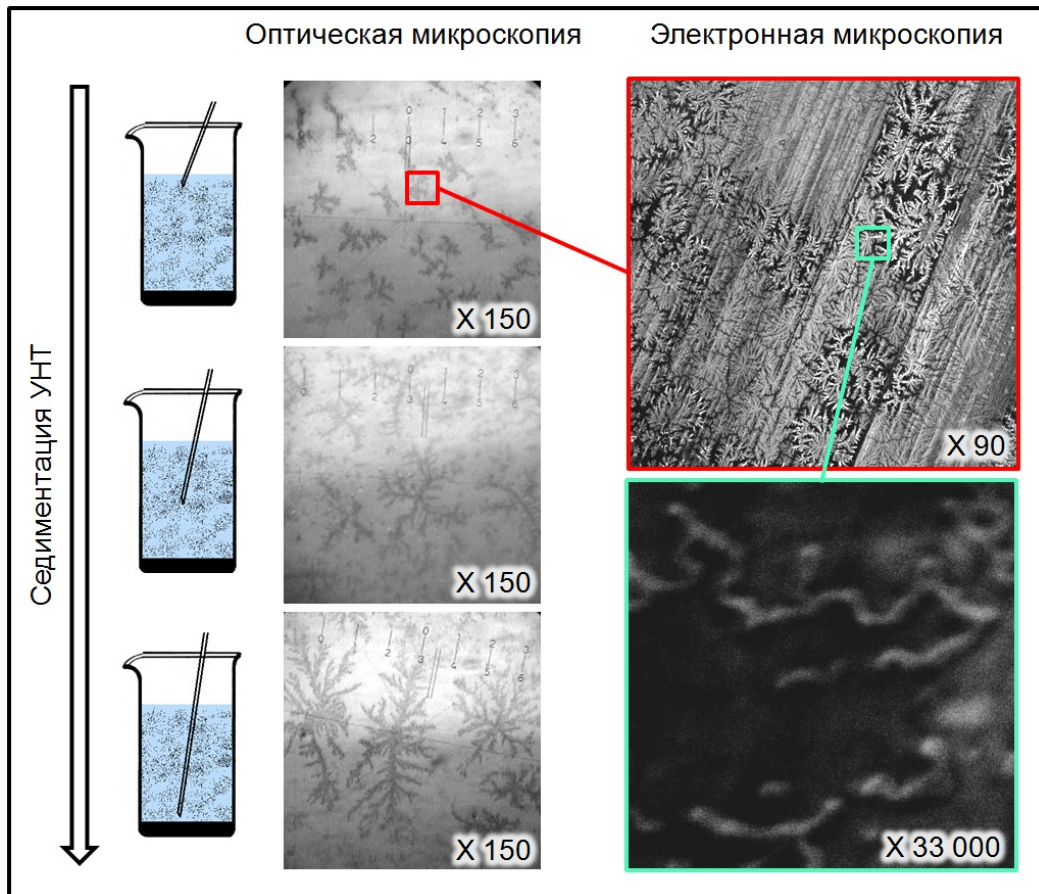


Рис. 3.9. Седиментация конгломерата УНТ в дистиллированной воде от глубины взятия пробы (а) и электронномикроскопическое изображение тонких фрактальных кластеров УНТ в приповерхностном слое (б).

В зависимости от глубины h взятия пробы наблюдалась иерархия кластеров, различавшихся морфологией и размерами. На глубине $h/4$ - анизотропные кластеры большого размера, $h/2$ – изотропные и анизотропные кластеры, h - изотропные кластеры.

По микрофотографиям была проведена оценка фрактальной размерности D и коэффициента анизотропии A агрегатов УНТ. Коэффициент анизотропии измерялся как отношение наибольшего диаметра кластера к наибольшей перпендикулярной оси. Фрактальная размерность измерялась методом сеток.

В результате измерений установлено – с повышением длины нанотрубок во взвеси определяемой h , понижается фрактальная размерность, увеличивается доля анизотропных агрегатов, возрастает коэффициент анизотропии (табл. 3.2.).

Таблица 3.2. Зависимость фрактальной размерности от глубины взятия пробы.

глубина (h)	Фрактальная размерность D	Коэффициент анизотропии A
h	1.55	1, 1.4
h/2	1.5	1, 1.4
h/4	1.45	1, 2.1

При электроно-микроскопическом исследовании легких взвесей углеродных нанотрубок с приповерхностного уровня наблюдается масштабная инвариантность исследуемого фрактального кластера (рис. 3.9). При дальнейшем увеличении (рис. 3.10) достигается предельная структура фрактального кластера УНТ.

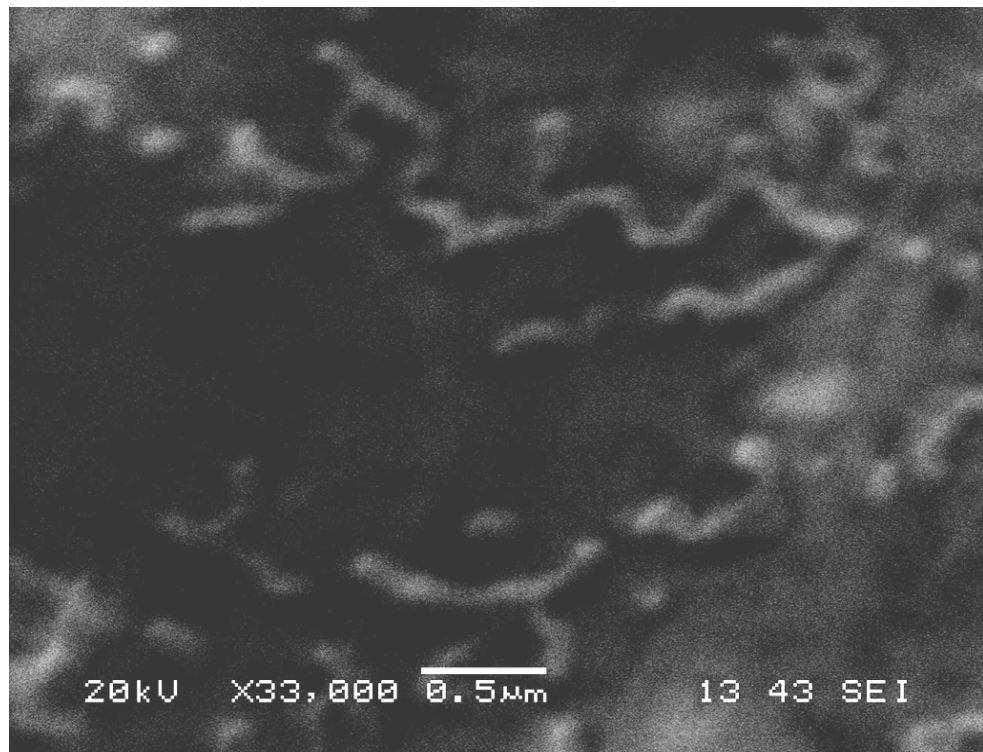


Рис. 3.10. Электронномикроскопическое изображение фрактальных кластеров (0,5 – 2 мкм).

По характерным размерам удалось установить, что фрактальные кластеры представляют из себя совокупность одиночных нанотрубок и их связей.

Измерение поверхностного натяжения в капле для нанотрубок различных длин контролировалось на приборе OSA 15EC производства компании DataPhysics Instruments GmbH (рис. 3.11).

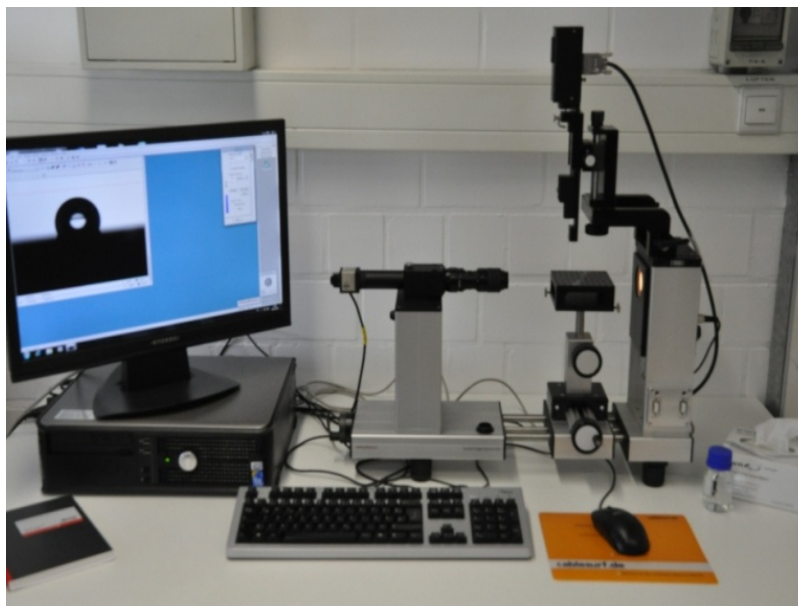


Рис. 3.11. Прибор для измерения поверхностного натяжения методом висящей капли OCA 15EC.

Технические особенности прибора OCA 15EC:

- предметный столик по горизонтали юстируется вручную (magnetic slide system), а по вертикали - механически;
- светосильный объектив с 6-кратным увеличением, бесступенчатой внутренней фокусировкой и с настраиваемым углом наблюдений;
- видеоизмерительная система с USB-камерой (скорость графического ввода 87 кадр/сек);
- безгистерезисное освещение с постоянно регулируемой интенсивностью;
- система прямой дозировки SD-DM для использования одно- и многоразовых шприцов и капилляров;
- электронный дозирующий модуль ES с регулированием объёма пробы, программным обеспечением (мин. 50 нл) и скоростью дозирования (0,06 мкл/сек... 26,4 мкл/сек).

Для эксперимента рассматривались углеродные нанотрубки:

- Nanocyl-7000 (NANOCYL S.A., Бельгия) полученные методом CVD со средней длиной ~ 3 мкм;
- MWCNT (Bayer, Германия) полученные методом CVD со средней длиной ~ 2 мкм;

- Короткие УНТ (~0.5 мкм) полученные электродуговым методом.

В таблице 3.3 приведены данные по исследованию величины поверхностного натяжения σ . Обнаружена чувствительность метода для нанотрубок различных длин при одинаковой концентрации УНТ в дистиллированной воде (0,1 г/л).

Таблица 3.3 Чувствительность величины поверхностного натяжения от средней длины углеродных нанотрубок.

№	Образец	Поверхностное натяжение IFT[mN/m]	Среднее значение IFT[mN/m]
1	Дистиллированная вода	71,48	71,46
		71,51	
		71,41	
		71,43	
		71,45	
2	Углеродные нанотрубки Nanosyl-7000 (~3 мкм)	72,35	72,36
		72,33	
		72,40	
		72,38	
		72,34	
4	Углеродные нанотрубки Bayer (~2 мкм)	72,13	72,16
		72,11	
		72,18	
		72,19	
		72,19	
5	Короткие углеродные нанотрубки (~0.5 мкм)	71,89	71,91
		71,83	
		71,91	
		71,99	
		71,95	

Таким образом для коротких трубок (~ 0.5 мкм) $\sigma = 71.91$ мН/м, в то время, как для длинных трубок (~ 3 мкм) $\sigma = 72.36$ мН/м.

В совокупности с экспериментами по исследованию седиментации и фрактальной агрегации, а также по литературным данным можно с уверенностью предположить существенную роль длины и диаметра углеродных нанотрубок при создании функциональных материалов.

В дальнейшем в эксперименте в качестве базового материала использовался массив коротких углеродных трубок с длиной до 0.5 мкм.

3.2 Теплофизические исследования агрегации УНТ

При теплофизических исследованиях агрегации УНТ наблюдаются три этапа формирования структур: индукционный, самоорганизации и релаксации системы к равновесным условиям. На первом этапе при испарении в течении примерно 25 минут происходит перераспределение тепла на границе капля–подложка. Температура поверхности капли близка к температуре окружающей среды, а кремниевая подложка, выполняющая роль теплоотвода, вблизи трехфазной границы раздела охлаждается примерно на 5 К. На втором этапе обнаружены спонтанные быстропротекающие (~ 10 с), распределенные во времени и пространстве, температурные волны с нарастанием амплитуды от 0.2 до 0.9 К (рис. 3.12b). Этим волнам, на тепловом портрете поверхности капли, соответствуют гидродинамические периодические структуры (рис. 3.12a). Каждому моменту времени соответствует свой тепловой паттерн, а индикатором процесса возбуждения служит динамически меняющийся градиент температур. Этап самоорганизации завершается спонтанной агрегацией. На третьем этапе происходит релаксация к равновесному состоянию в течении примерно 30 минут.

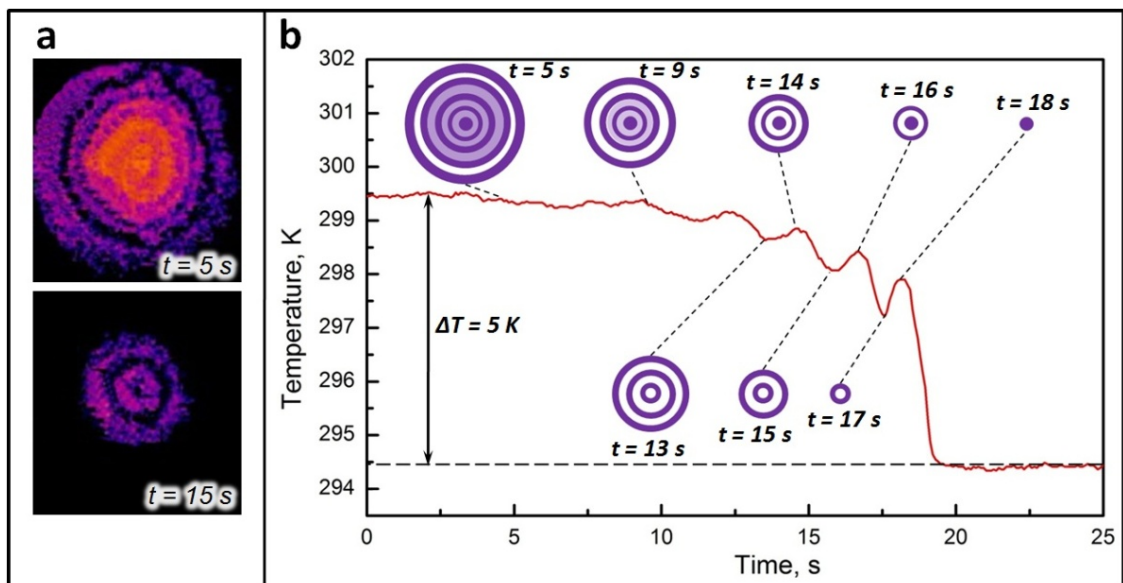


Рис. 3.12. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ. Тепловой портрет капли (a) и автоволновые колебания температуры (b).

По сумме отличительных признаков: неравновесность, нелинейность, спонтанность, открытость - явление возникновения локализованных тепловых АВП в высыхающей капле водной коллоидной взвеси коротких УНТ на плоской гидрофильной подложке относится к тепловым ДС.

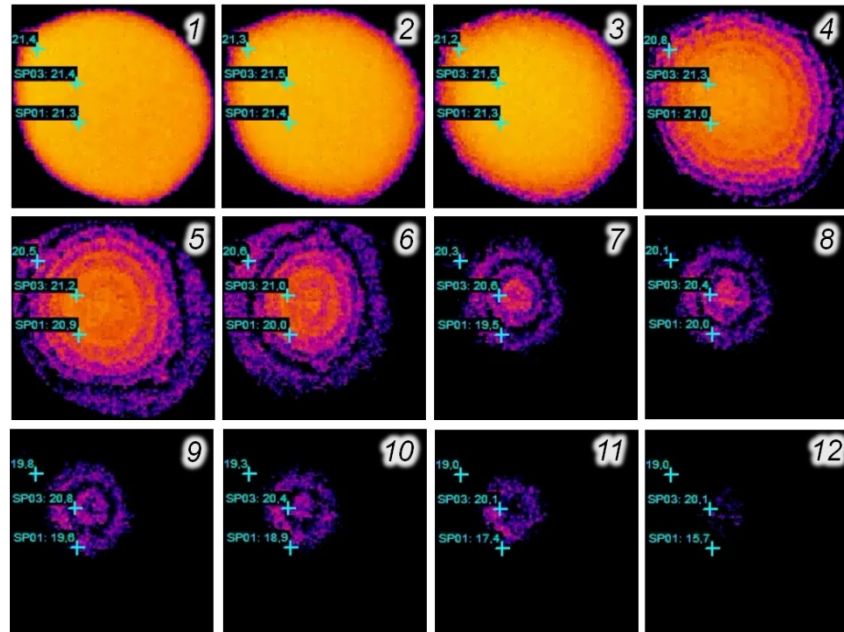


Рис. 3.13. Эволюция теплового портрета высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ.

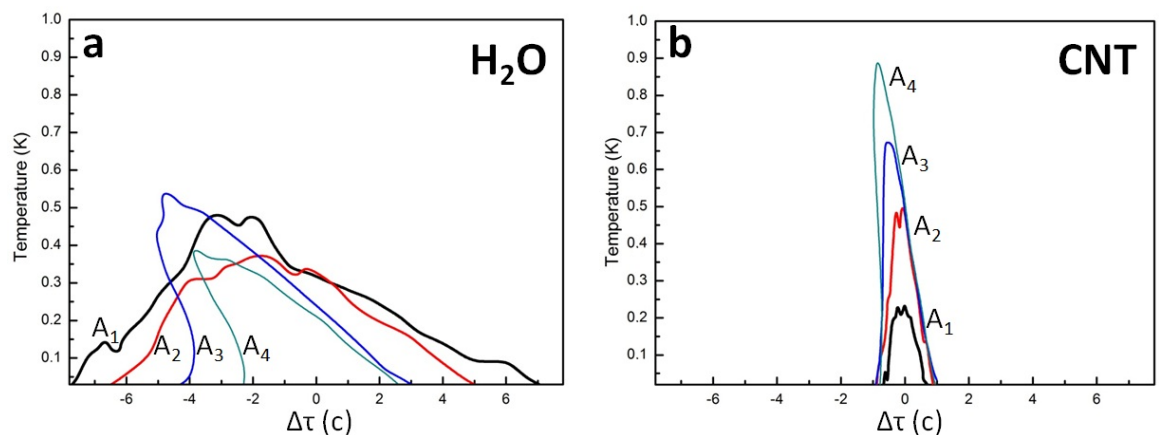


Рис. 3.14. Совмещение распределенных тепловых волн для экспериментально полученных кривых АВП ДС при испарении воды (а) и коллоидной взвеси УНТ (б).

Как видно, для коллоидных водных взвесей УНТ тепловое поле представляет сложное пространственно-временное распределение характерное для АВП с накачкой (рис. 3.14b). Происходит нарастание амплитуды и площади под кривыми совмещенных тепловых волн. Это свидетельствует о наличии

тепловой обратной связи и высокой способности к самоорганизации системы. Аналогичные результаты получены в лазерной термохимии [105]. Однако, подобные явления в высыхающей капле определяются и регулируются не только диффузией и теплопередачей, но и гидродинамическими потоками, конвекцией, испарением, изменением концентрации наноконцентра и поверхностного натяжения.

3.3 Диссипативные структуры в наносистеме SiO_2 – УНТ

При теплофизических исследованиях агрегации и химического взаимодействия в коллоидных растворах SiO_2 и смеси SiO_2 с УНТ обнаружено, что эти процессы, как и в случае УНТ, характеризуется локализованными тепловыми АВП (рис. 3.12). Для системы SiO_2/CNT заметно изменяются амплитудно-частотные характеристики (рис. 3.12b). Длительность АВП для SiO_2 – 25, а для SiO_2/CNT – 100 с.

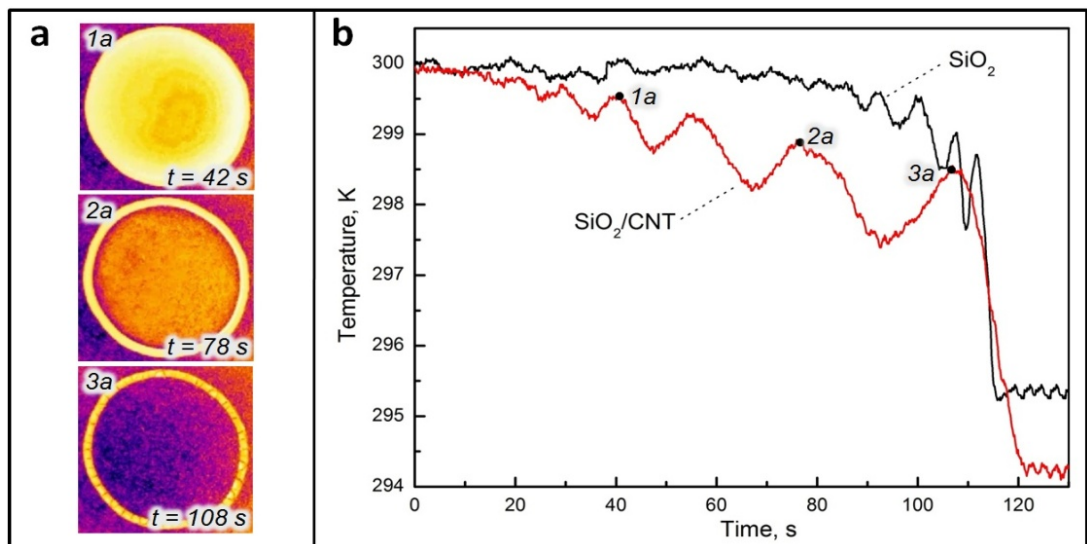


Рис. 3.15. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли при взаимодействии SiO_2 с УНТ. Тепловой портрет высыхающей капли SiO_2/CNT (a) и автоволновые колебания температуры диссипативных структур SiO_2 и SiO_2/CNT (b).

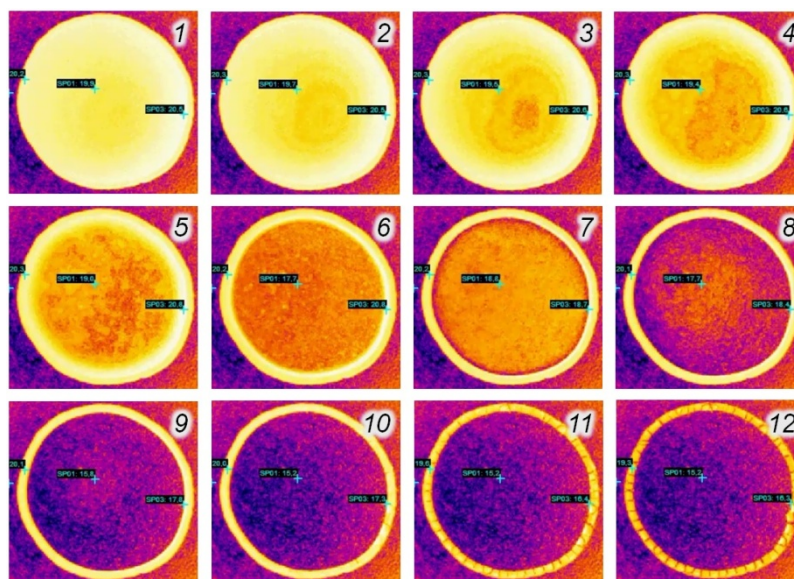


Рис. 3.16. Эволюция теплового портрета высыхающей капли коллоидной взвеси SiO_2/CNT .

Взаимодействие компонентов в системе SiO_2 -УНТ можно представить в виде схемы, в которой учтены гидродинамические и теплофизические условия высыхающей капли (рис. 3.17).

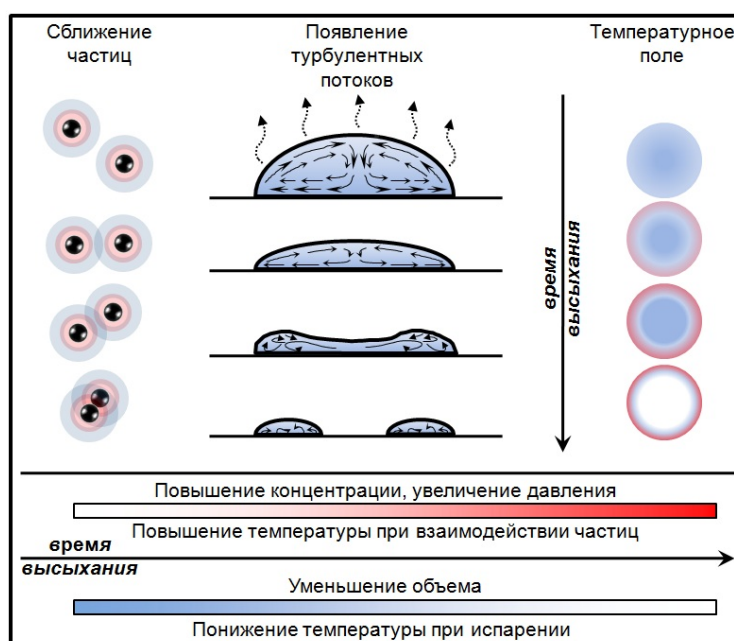


Рис. 3.17. Эволюция высыхающей капли в системе SiO_2 -УНТ.

Таким образом, каплю можно рассматривать как гидродинамический реактор, в котором энергия взаимодействия компонентов приводят к образованию локализованных ДС. Наличие взаимодействия в системе приводит к конкуренции гидродинамических тепловых потоков порождаемых испарением капли с одной стороны и взаимодействием УНТ с другой.

3.4. Влияние природы второго компонента на параметры диссипативной структуры

Теплофизические исследования процессов формирования наноструктур во всех изученных системах показали общность и закономерности образования автоволновых ДС при самоорганизации, как исходных компонентов, так и при их взаимодействии с УНТ. Некоторые тепловые автоволновые ДС из полученного массива данных представлены на рисунке 3.15. Как видно, ДС образуется в любой точке системы, что свидетельствует о системном характере наблюдаемого явления.

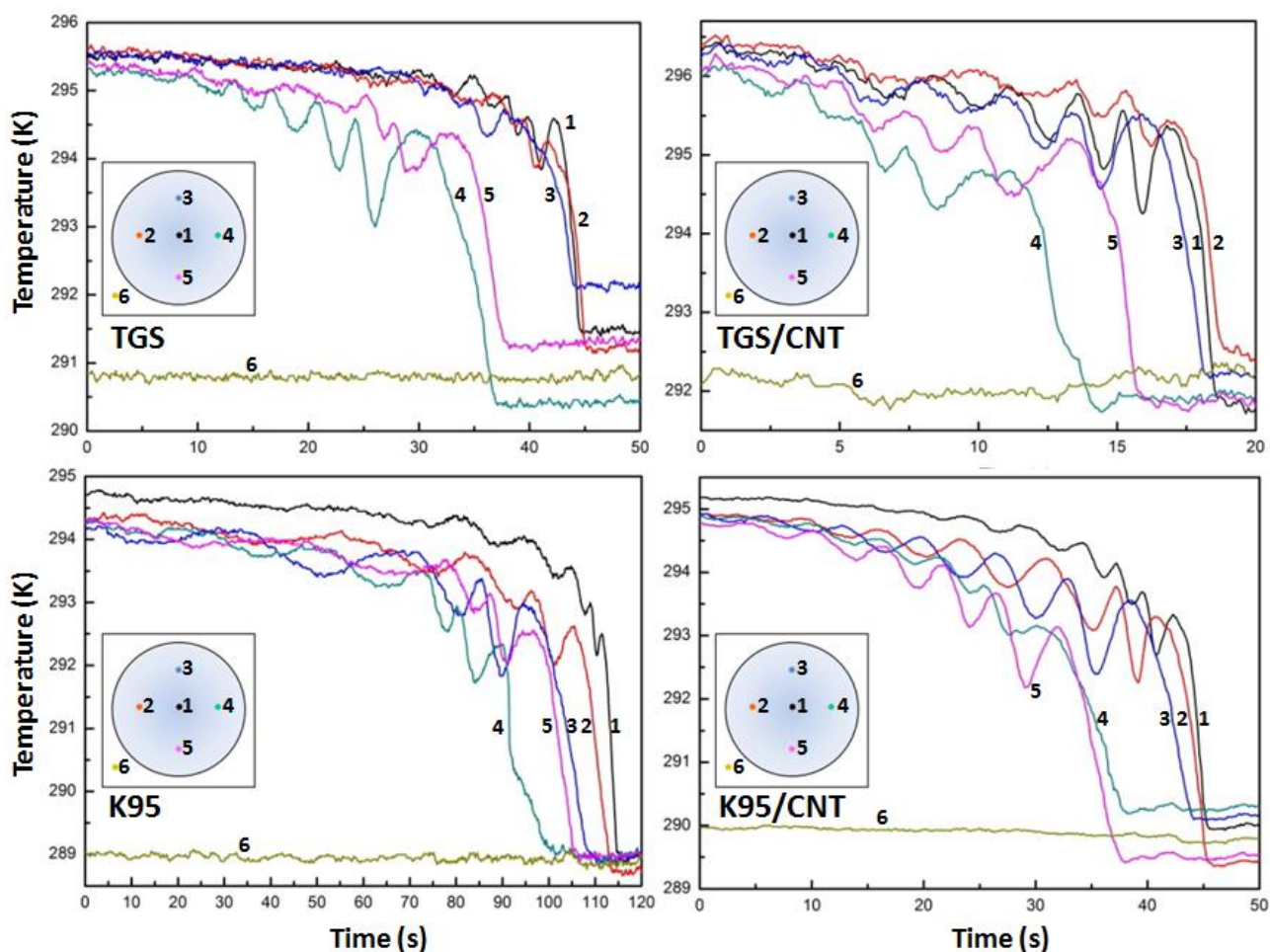


Рис. 3.18. Семейство автоволновых ДС на этапе самоорганизации в различных точках испаряющейся капли при формировании наноструктур TGS/CNT и K95/CNT в сравнении с исходными компонентами.

Вместе с тем ДС для каждой системы имеет свой набор значений нелинейных параметров и морфологических характеристик: амплитуда, частота

колебаний, длительность процесса, число мод колебаний и двумерный паттерн АВП (рис. 3.19).

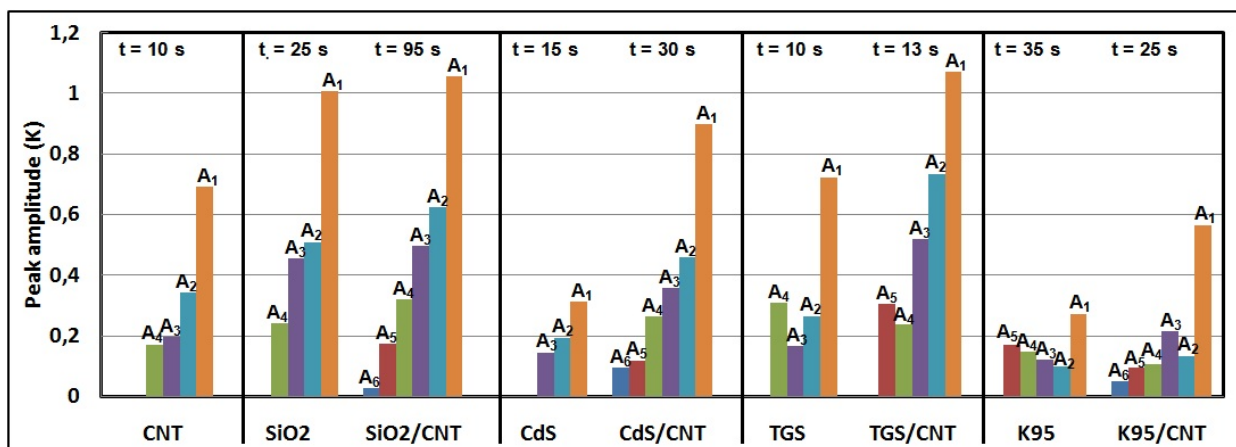


Рис. 3.19. Гистограммы амплитуд колебаний A и длительность процесса t при АВП ДС для различных систем.

При анализе АВП ДС в наносистемах на основе УНТ, по сравнению с АВП ДС исходных компонентов, обнаружено нелинейное возрастание амплитуды A_1 , увеличение числа мод и перераспределение температуры между модами. Изменение параметров АВП может рассматриваться, как теплофизический индикатор процессов взаимодействия в наносистемах различной природы. Как видно, взаимодействие с УНТ приводит к усилению автоколебательных процессов, что свидетельствует об их хемоактивности и формировании новых фаз.

Основные результаты и выводы

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. При теплофизических исследованиях агрегации УНТ в капле в режиме гидродинамического нанореактора обнаружено образование ДС автоволнового типа.
2. Обнаружена общность и закономерности образования автоволновых диссипативных структур в гидродинамическом реакторе для наносистем различной природы.

3. ДС для каждой системы имеет свой набор значений нелинейных параметров и морфологических характеристик: амплитуда, частота колебаний, длительность процесса, число мод колебаний, двумерный паттерн АВП.
4. Тепловые АВП являются термодинамической характеристикой процесса самоорганизации и могут быть использованы для диагностики процессов формирования наноструктур различного назначения.
5. Термографические, структурные и морфологические исследования показали, что короткие УНТ, обладая высокой хемоактивностью и селективностью, являются универсальным модификатором для систем различной природы.

ГЛАВА 4. Характеризация и функциональные свойства композитных и гибридных материалов на основе УНТ

Общность автоволновых процессов при формировании наноструктур не приводит к морфологическому и структурному однообразию. При самоорганизации наноструктур на основе УНТ существенную роль играет природа второго компонента, тип химической связи, симметрия и параметры кристаллической структуры. В результате проведенных исследований выделены следующие типы взаимодействия: агрегация; иммобилизация; фрактальный синтез; холодный синтез кристаллических нанофаз.

4.1. Фрактальный синтез

Наиболее характерным морфологическим паттерном взаимодействия УНТ в бинарных системах являются фракталы. Образующиеся при этом наноструктуры чувствительны к природе второго компонента. При взаимодействии с гипсом (CaSO_4), квантовыми точками (CdS) и триглицинсульфатом (TGS) при комнатной температуре в высыхающей капле обнаружены самоорганизованные фрактальные структуры CaSO_4/CNT , CdS/CNT , TGS/CNT (рис.4.1.).

Результаты эксперимента позволяют сделать предположение, что при определенных стехиометрических отношениях при взаимодействии материалов с УНТ происходит процесс аналогичный химической реакции с образованием «соединения» - нанокompозита. В такой структуре УНТ следует рассматривать не армирующим, а фазообразующим компонентом.

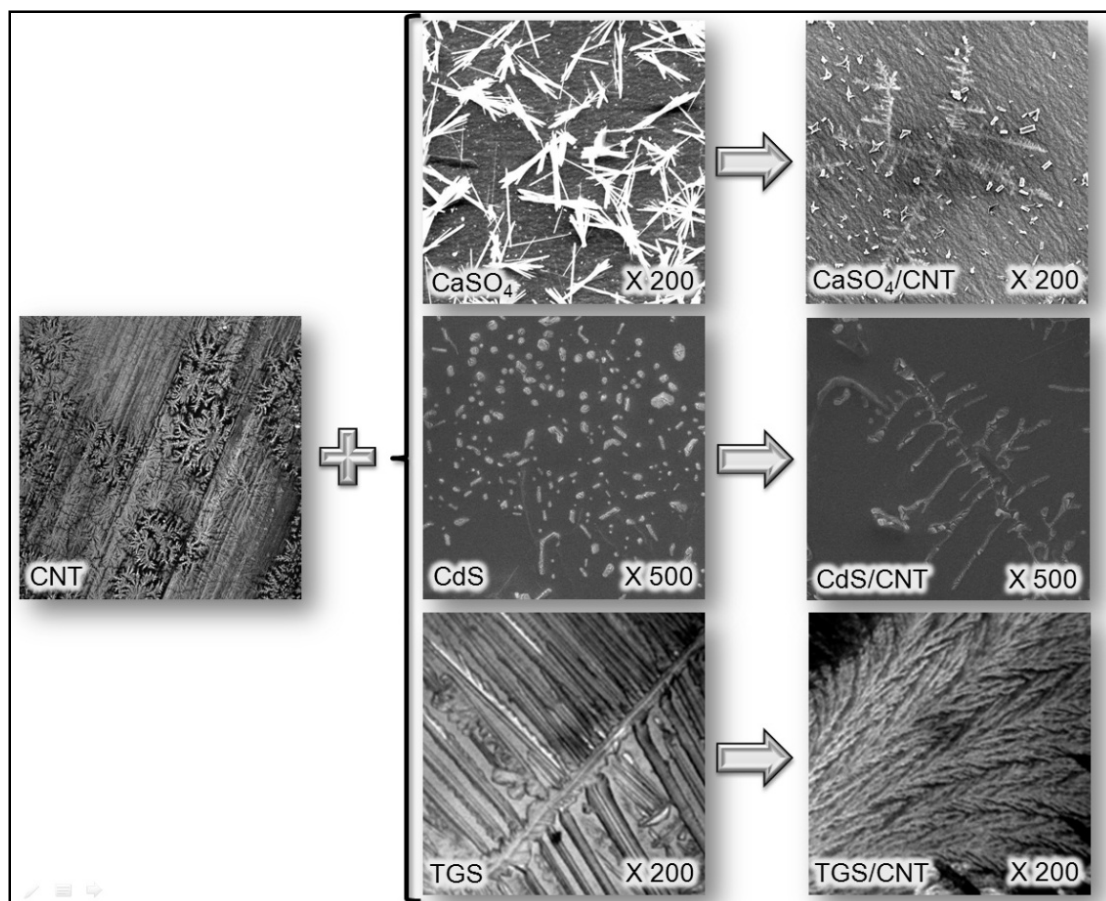


Рис. 4.1. Электронномикроскопические изображения фрактальных композитных структур CaSO_4/CNT , CdS/CNT , TGS/CNT на подложке кремния при взаимодействии УНТ (CNT) с гипсом (CaSO_4), квантовыми точками CdS и триглицинсульфатом TGS при одинаковом масштабе увеличения.

Композит CdS/УНТ

Капельным методом были получены образцы квантовых точек CdS в чистом виде и во взаимодействии с углеродными нанотрубками, растворенными в дистиллированной воде в 3 концентрациях (0.1 г/л, 0.25 г/л, 1 г/л). Капли были нанесены на 3 подложки: алюминиевая фольга; кремний и стекло. Объем капли составил 10 - 20 мкл, диаметр капли на подложке - 5 - 7 мм, средняя толщина - 1 мм. При комнатной температуре образец высушивается. Процесс сушки занимал около 40 мин.

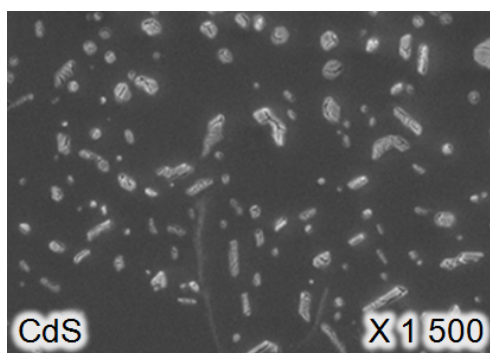


Рис. 4.2. Электронномикроскопические изображения исходных квантовых точек CdS.

При взаимодействии квантовых точек CdS и углеродных нанотрубок на разных масштабах наблюдается фрактальная агрегация композитных структур CdS/CNT. С понижением размерности выявлен эффект самоподобия агрегатов с изменением модельной схемы взаимодействия (рис. 4.3, 4.4).

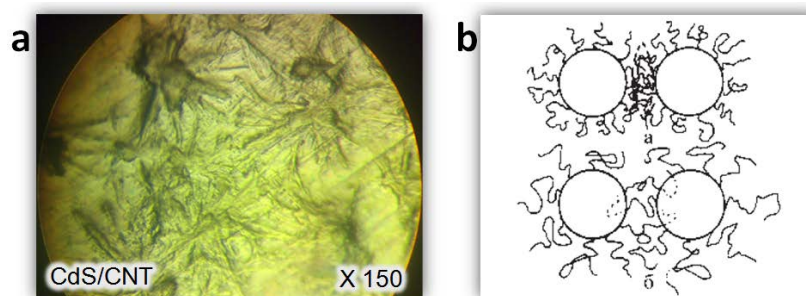


Рис. 4.3. Микроскопическое изображение морфология поверхности композита CdS/CNT (a) и возможная схема взаимодействия (b).

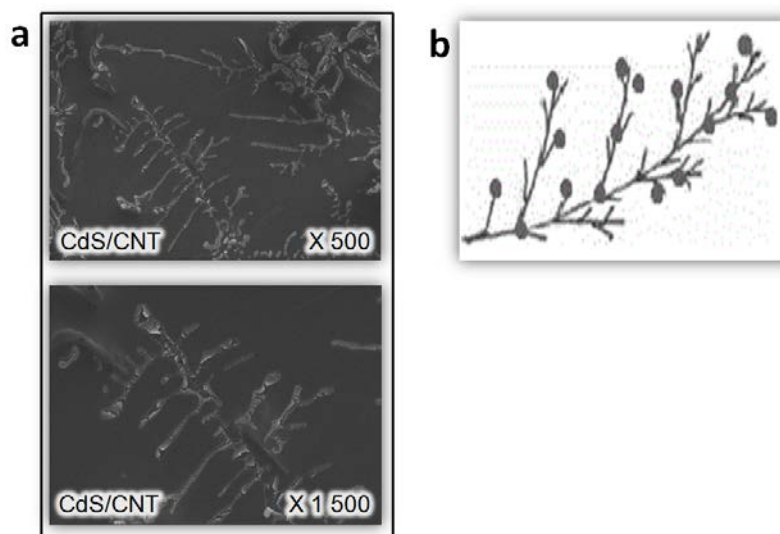


Рис. 4.4. Электронномикроскопическое изображение морфологии поверхности композита CdS/CNT на разных масштабах (a) и возможная схема взаимодействия (b).

На основании экспериментальных данных по взаимодействию квантовых точек с углеродными нанотрубками можно сделать следующие выводы:

- Образование гибридных материалов полученных синтезом коллоидных растворов квантовых точек и УНТ происходит при критической концентрации компонентов.
- При исследовании морфологии методом оптической и электронной микроскопии показано, что образуются фрактальные структуры, в которых КТ являются ядрами коагуляции.
- При исследовании морфологии методом оптической и электронной микроскопии обнаружено самоподобие.
- Методом ИК спектроскопии обнаружена чувствительность электронной структуры гибридных материалов к концентрации УНТ.

Композит TGS/УНТ

При изучении морфологии и термодинамических свойств гибридного наноматериала TGS/CNT фрактальные структуры были получены капельным методом. При изучении фрактальной агрегации использовались взвеси углеродных нанотрубок различных концентраций (аналогичных экспериментам с квантовыми точками), а также 25% раствор триглицинсульфата в соотношении 1:1.

По данным, полученным на оптическом микроскопе NU 2E было выявлено, что в зависимости от добавления УНТ различной концентрации наблюдалась кинетика роста кристалла, анизотропия роста. Нанотрубки встраиваются в кристалл ТГС и не наблюдаются как отдельная фаза.

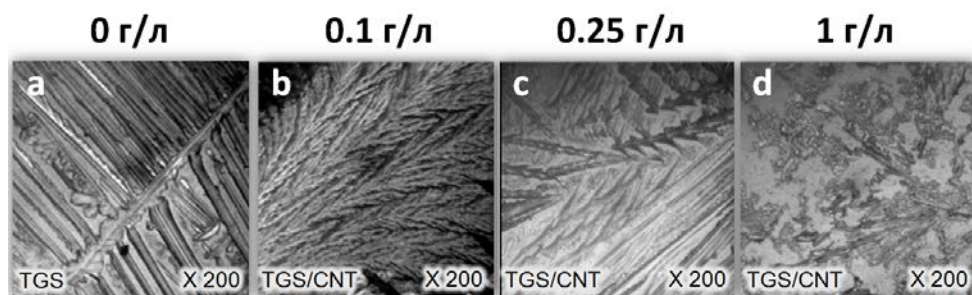


Рис. 4.5. Микроскопическое изображение морфологии поверхности композита TGS/CNT в зависимости от концентрации углеродных нанотрубок: 0 г/л (a); 0.1 г/л (b); 0.25 г/л (c); 1 г/л (d).

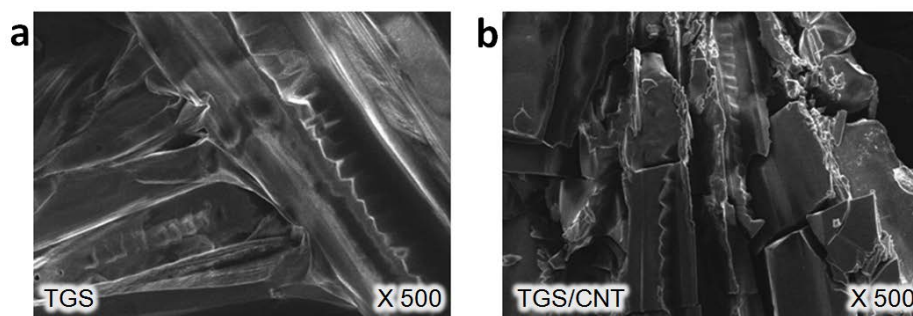


Рис. 4.6. Электронномикроскопическое изображение морфологии поверхности триглицинсульфата (а) и композита TGS/CNT с концентрацией УНТ 1 г/л (b).

В результате проделанной работы по изучению композитного материала TGS/CNT получены следующие результаты:

- При синтезе композитных материалов наблюдалась чувствительность к начальным условиям (концентрация исходных компонентов, подложка, температура, потоки воздуха).
- Была впервые получена фрактальная структура при критических концентрациях, в которой углеродные нанотрубки являются встроенными в структуру.
- Выявлено, что процесс формирования гибридного материала TGS/CNT является флуктуационным экзотермическим процессом, имеющий сходство с автоколебательными механизмами, характерных для самоорганизованных систем.

Композит $\text{CaSO}_4/\text{УНТ}$

При исследовании композита CaSO_4/CNT изучалась система взвесь гипса – взвесь УНТ в дистиллированной воде. Изучена зависимость фрактальной размерности композитных структур от объемной доли УНТ.

При критической концентрации УНТ наблюдается образование самоорганизованных структур: случайный фрактал УНТ Виттена – Сандера преобразуется в детерминированный фрактал с ярко выраженной анизотропией типа “ковер”. Взаимодействие изотропных фрактальных кластеров УНТ с гипсом сопровождается диспергированием гипсовых друз с образованием мелкодисперсных неравновесных структур типа “параллелепипед” и “звездочка” (рис. 4.7).

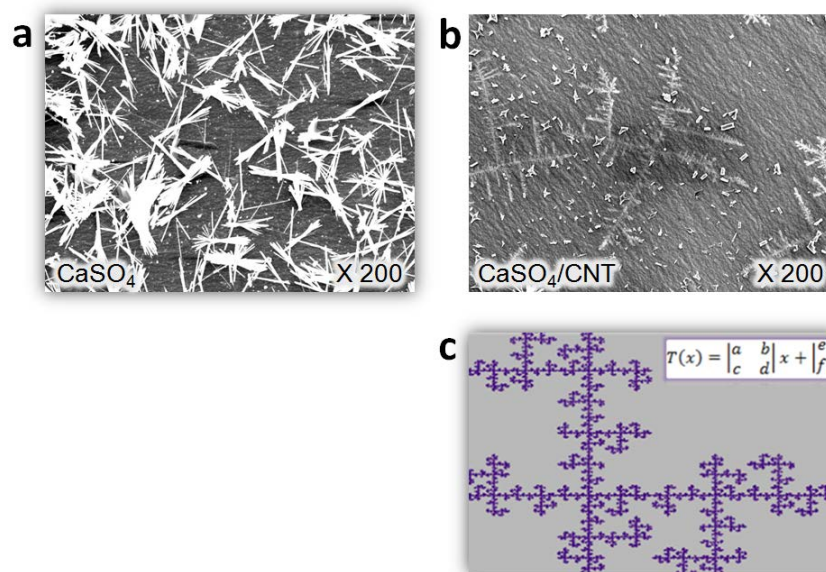


Рис. 4.7. Электронномикроскопическое изображение морфологии поверхности гипса CaSO_4 (a) и композита CaSO_4/CNT с концентрацией УНТ 0.1 г/л (b). Детерминированная фрактальная структура полученного композита может быть описана математически при использовании аффинных преобразований (c).

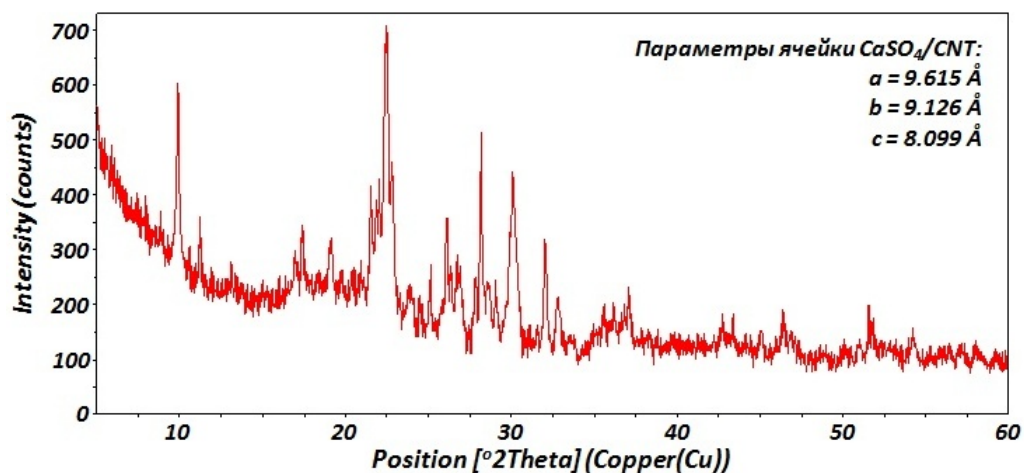


Рис. 4.8. Формирование нанофаз композитного материала CaSO_4/CNT с измененными параметрами элементарной ячейки.

Образование «соединений» фрактального типа происходит по квазихимическому сценарию и требует определенного стехиометрического соотношения компонентов. Взаимодействие характеризуется морфологическими преобразованиями, изменением параметров кристаллической решетки и ИК-спектров. Это свидетельствует о встраивании УНТ в матрицу кристаллической решетки второго компонента.

Физико-химическая модель элементарного агрегата нанокompозита *$CaSO_4 \cdot m (H_2O) \cdot k$ (УНТ)*

При создании модели нанокompозитов на основе УНТ до недавнего времени открытым оставался вопрос о механизме взаимодействия УНТ с неорганическими объектами.

При исследовании свойств углеродных нанотрубок при адсорбции водорода был найден новый тип связи нанообъектов, энергия которого была на порядок больше физической сорбции и слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, но и на порядок меньше химической водородной связи [92]. Аномальные экспериментальные результаты энергии разрыва связи между углеродными наноструктурами и молекулами водорода порядка 20-40 кДж·моль⁻¹, в дальнейшем для обозначения слабохимического взаимодействия такого типа используется обозначение ϵ : $H \in \text{УНТ}$.

Такое слабохимическое взаимодействие с макроскопическим структурным проявлением сходно химическим связям, но характеризует межчастичное взаимодействие в наносистемах. Система сохраняет свойства фрактальности, динамического развития, адаптивности, но фрактальная размерность может меняться. Химический состав не принципиален, а важны геометрические характеристики направлений, по которым частицы способны или не способны присоединять новые кластеры.

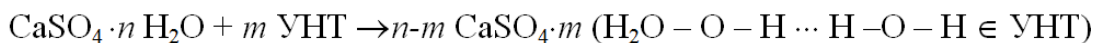
В нашем случае, объекты сохраняют фрактальность хаотических дендритов, но в морфологию вносится детерминированность в виде ограничения по количеству и направлению связи.

Химические свойства молекул гипса $CaSO_4$ в растворах определяются количеством адсорбированных на нем молекул воды. Связь с H_2O как правило водородная. Предложено два основных этапа взаимодействия при элементарной агрегации:

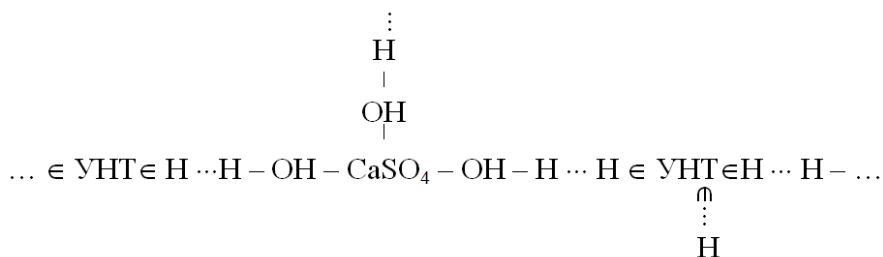
- ✓ Образование элементарного агрегата;
- ✓ Самоорганизация фрактальных агрегатов в фрактальный кластер.

1. Образование элементарного агрегата.

В силу гидрофильности УНТ происходит дегидратация $\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и последующим образованием элементарного агрегата, состоящего из гидрата CaSO_4 и гидрата УНТ, соединенных водородной связью.



2. Самоорганизация элементарных агрегатов в фрактальный кластер:



4.2. Каталитические свойства и морфология наноструктур в системе клиноптилолит – УНТ

Допирование клиноптилолита углеродными нанотрубками производилось двумя методами:

1. добавление коллоидной суспензии УНТ в реакционную смесь при автоклавном синтезе;
2. смешение коллоидных растворов исходного минерала и УНТ капельным методом.

При автоклавном синтезе клиноптилолита использовались вещества: NaOH - 0,188 г; KOH - 0,5 г; H₂O – 80 г; pseudoboemit (источник алюминия) - 0,87 г; köstrosol (источник кремния) - 8,285 г; затравка (кристаллы природного клиноптилолита) - 5г; массив коротких углеродных нанотрубок в дистиллированной воде - 10 мл с концентрацией УНТ 0.1 г/л. Параметры синтеза: температура - 175°C; время - 336 часов; постоянное вращение автоклава.

При капельном методе предварительно диспергированные коллоидные взвеси исследуемых веществ наносились на кремниевую подложку с

последующим испарением диспергирующей среды - воды. Объем капли составил 5 - 10 мкл, диаметр капли на подложке - 2 - 5 мм, средняя толщина – 1 мм. Образец высушивался при температуре 293 К.

Для снятия электростатических эффектов и увеличения разрешения при исследовании морфологии поверхности на электронном микроскопе на образцы напылялась плёнка золота толщиной 40 нм. Сканирование проводилось при ускоряющем напряжении электронов 20 кВ.

При допировании клиноптилолита углеродными нанотрубками выявлено качественное изменение морфологии исходных структур, обусловленное самоорганизацией (рис. 4.9). При этом существенным оказался способ допирования. При автоклавном синтезе клиноптилолита без добавления УНТ наблюдается формирование неклассических сферических структур описанных Дональдом Бреком. При добавлении УНТ обнаружено, что образование подобных сферических структур также возможно. Однако, их морфология поверхности колоссально отличается (рис.4.9а – K95/CNT). Весь сфероид композита клиноптилолит/УНТ состоит из стержневых структур длиной до 4 мкм.

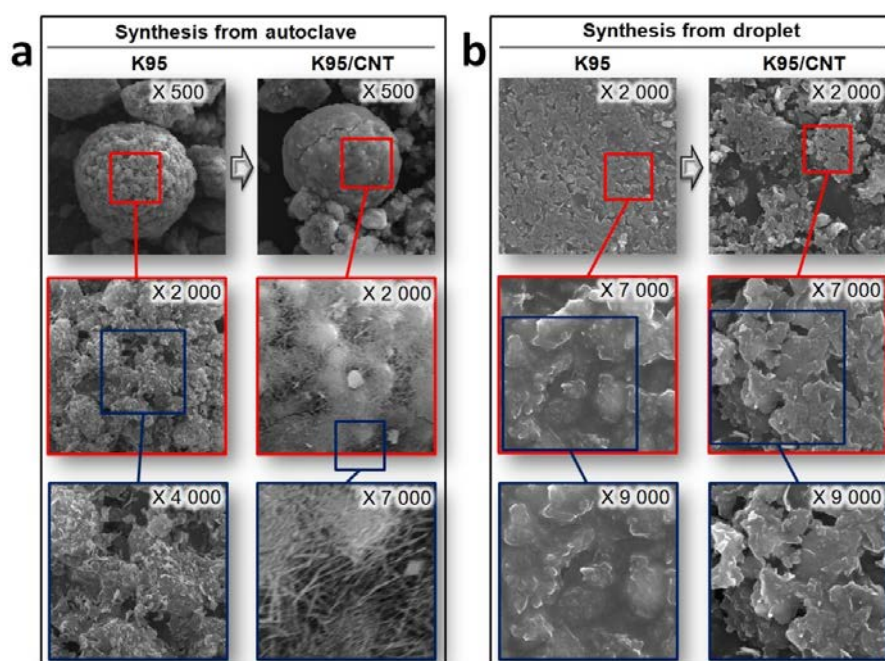


Рис. 4.9. Электронномикроскопическое изображение клиноптилолита и композита клиноптилолит/УНТ (K95/CNT) при автоклавном (a) и коллоидном (b) синтезе.

При коллоидном синтезе морфология поверхности композита клиноптилолит/УНТ при добавлении УНТ изменяется с формированием пластинчатых структур (рис. 4.9b). Формирование стержневых структур не происходит. Результаты эксперимента позволяют сделать предположение, что при определенных стехиометрических отношениях минерал-УНТ происходит процесс аналогичный химической реакции с образованием «соединения» - нанокompозита. В такой структуре УНТ следует рассматривать не армирующим, а фазообразующим компонентом.

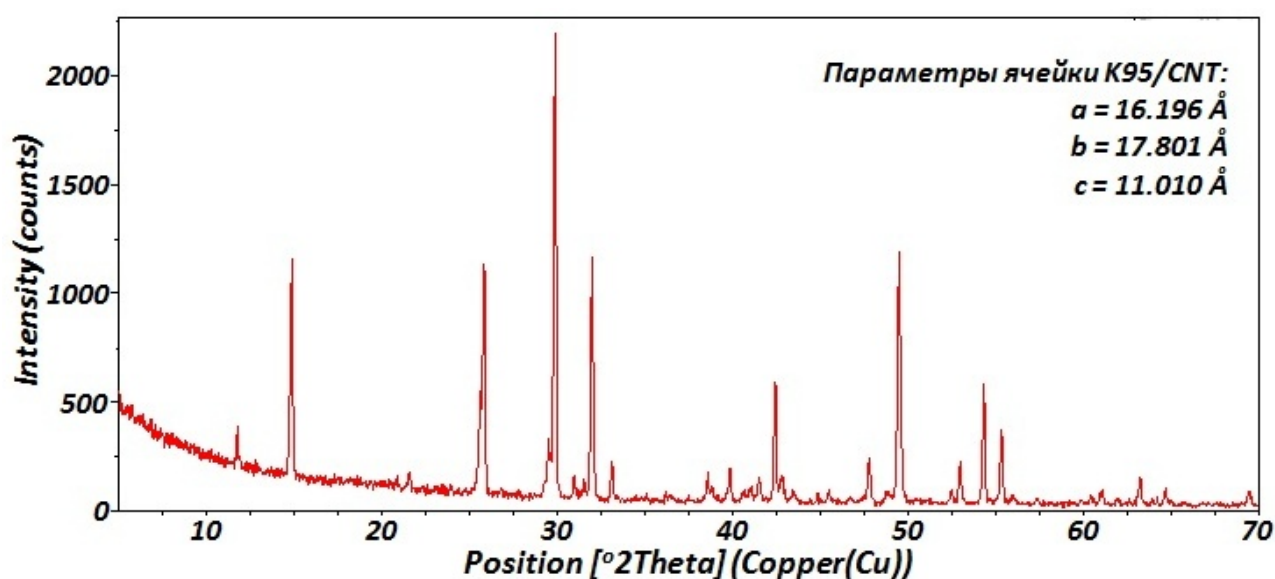


Рис. 4.10. Формирование нанофаз композитного материала K95/CNT с измененными параметрами элементарной ячейки.

Результат ИК-спектроскопии композита K95/УНТ

Для исследования влияния концентрации УНТ на морфологию и структуру гибридных материалов было приготовлено 4 серии образцов с различным соотношением объёмных долей коллоидных растворов клиноптилолита-УНТ (1:1, 2:1, 3:1, 1:2). Подтверждением гипотезы квазихимического взаимодействия клиноптилолита с УНТ являются ИК-спектры (рис. 4.11). При добавлении УНТ резко возрастает интенсивность связи Si-O и Al-O. Максимальная интенсивность наблюдается в самоорганизованной структуре клиноптилолит/УНТ (1:2).

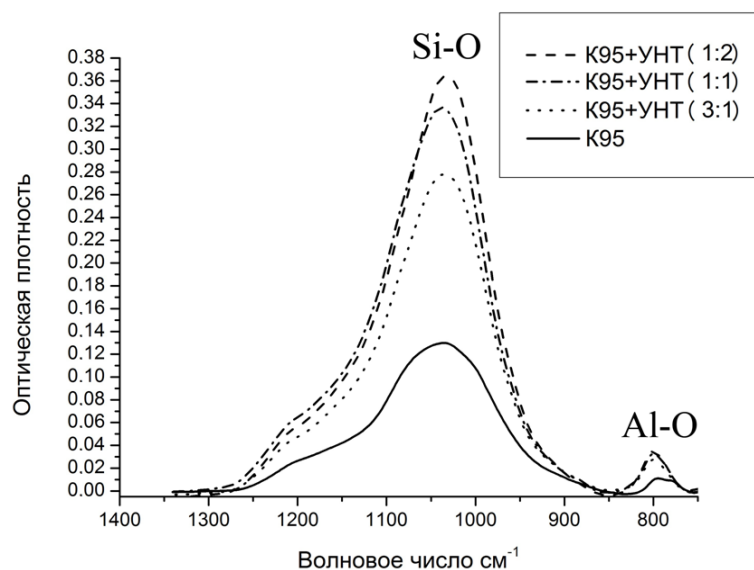


Рис. 4.11. ИК-спектры клиноптилолита (K95) и композитных структур клиноптилолит/УНТ (K95+УНТ) при различных соотношениях компонентов.

Учитывая химическую индифферентность УНТ в условиях коллоидного синтеза образование гибридов клиноптилолит-УНТ можно трактовать особенностями электронной структуры коротких УНТ, связанных с возникновением локализованных зарядов.

Исследование функциональных свойств наноструктур композита K95/CNT

При исследовании каталитической активности методом МВОН в качестве внутреннего стандарта установки использован толуол. Смесь МВОН (95% об.) и толуола (5% об.) охлаждают до 13°C в емкости для хранения. При давлении азота 202,65 кПа постоянный поток смеси направлялся через капилляр в испаритель. Образец ($m=0,15$ г, фракция 200 - 315мкм) помещен в центре трубчатого реактора, изготовленного из нержавеющей стали. Процедура активации катализатора включает стадию окисления в потоке воздуха при 450°C (1час), а затем в потоке N_2 (4часа). После этого образец охлаждается до температуры проведения реакции 250°C.

Сравнительный анализ кривых каталитической активности для клиноптилолита и композита клиноптилолит/CNT показал, что добавки УНТ является модифицирующим агентом, изменяющим не только структуру, но и каталитическую активность. При образовании композита клиноптилолит/CNT число активных центров возрастает (рис. 4.12).

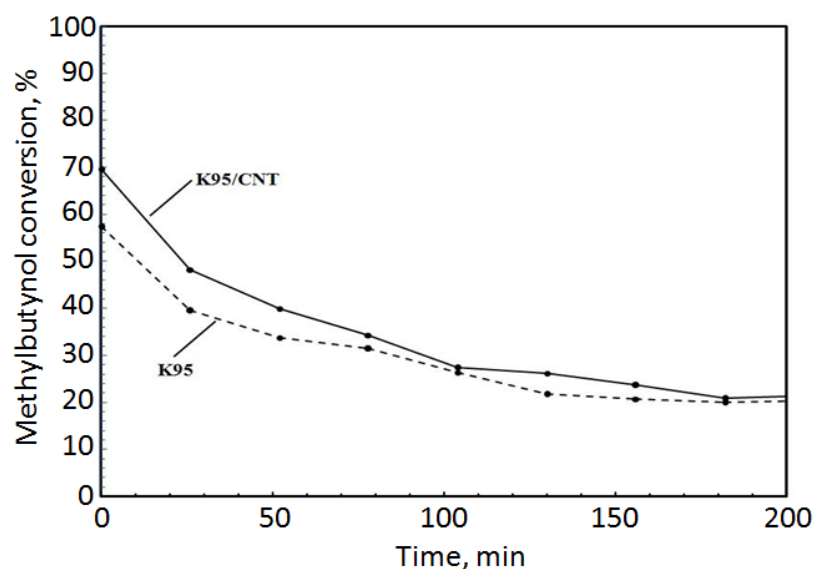


Рис. 4.12. Сравнительный график каталитической активности клиноптилолита и композита клиноптилолит/CNT по методу МВОН (%*0,01).

Экспериментальные данные по кинетике сорбции паров формальдегида выявили усиление сорбционной способности клиноптилолита допированного УНТ по сравнению с исходным клиноптилолитом (рис. 4.13). Величина максимальной адсорбции достигается за 8 часов. При этом в серии экспериментов композит клиноптилолит/УНТ при сорбции паров формальдегида оказался в среднем на 18% эффективнее натурального клиноптилолита.

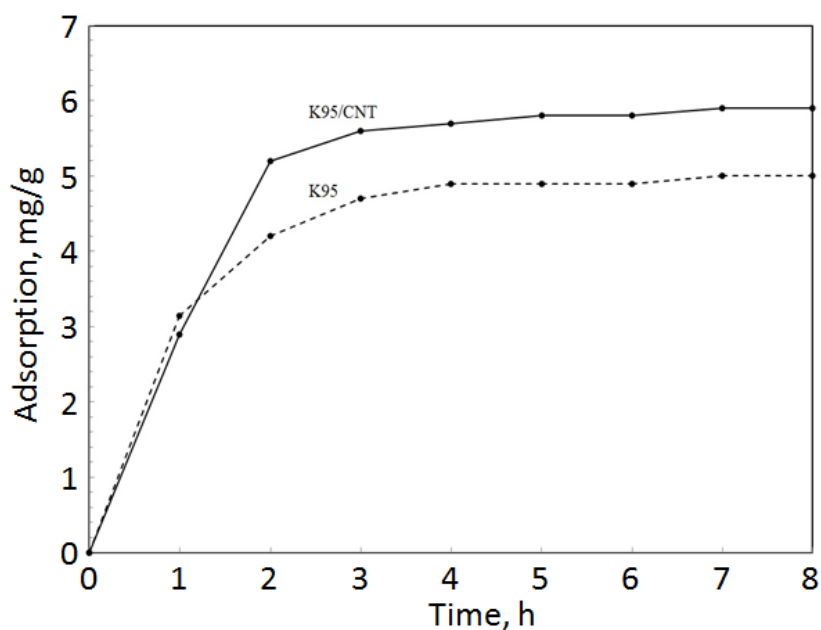


Рис. 4.13. Кинетика сорбции паров формальдегида от времени на натуральном клиноптилолите (K95) и композите клиноптилолит/УНТ (K95/CNT).

Таким образом, впервые обнаружено формирование самоорганизованных структур клиноптилолит/УНТ. Методом ИК-спектроскопии показано взаимодействие УНТ с анионной подрешеткой клиноптилолита. Модельные эксперименты со свободной аморфной наноформой SiO_2 подтвердили образование самоорганизованных наноструктур $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$.

Исследование функциональных свойств показало повышение сорбционной емкости и каталитической активности синтезированных композитных материалов клиноптилолит/УНТ.

4.3. Гибридная структура глюкоамилаза-УНТ- SiO_2 -Si

В качестве биологического компонента использовался коммерческий препарат глюкоамилазы из *Aspergillus awamori* (α -1.4:1.6 глюкан-4.6-глюкогидролаза, КФ 3.2.1.3), очищенный методами ионообменной и гель-хроматографии. Гомогенность препарата контролировали методом электрофореза в полиакриламидном геле.

Величину заряда глобул возможно регулировать с помощью pH среды. Учитывая зарядовые свойства глюкоамилазы и коротких УНТ, мы считаем, что базовым механизмом формирования гибрида глюкоамилаза-УНТ- SiO_2 -Si служит электростатическое взаимодействие.

Процесс закрепления ферментов на поверхности УНТ и на других твердых поверхностях в микробиологии определяется термином - иммобилизация.

Гомогенная и гетерогенная агрегация в водных растворах нативной и иммобилизованной глюкоамилазы контролировалась прибором Photocor Complex методом динамического рассеивания света (DLS).

Для иммобилизации нативного фермента – глюкоамилазы использовали подложки SiO_2 -Si без УНТ с толщиной оксида порядка 10 нм, которые в течение суток выдерживали в 20 мл ацетатного буфера при pH 4.7, затем добавляли глюкоамилазу в концентрации 10^{-6} м/л и инкубировали в течение

24 часов при комнатной температуре. После завершения процесса иммобилизации препарат несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления неадсорбировавшегося белка. Контроль осуществляли на спектофотометре

СФ-46 при длине волны 280 нм. Пластинки подсушивали при 30 °С.

Адсорбционную иммобилизацию глюкоамилазы с УНТ проводили в 2 этапа: первый этап - нанесение взвеси УНТ капельным методом; второй этап – аналогичен иммобилизации нативного фермента.

В качестве функционального свойства бионаноструктуры изучалась каталитическая активность. Использовался глюкозооксидазный метод с помощью набора реактивов для измерения концентрации глюкозы в биологических жидкостях («OLVEX DIAGNOSTICUM», Россия). Концентрацию белка в иммобилизованном образце определяли модифицированным методом Лоури, инкубацию иммобилизованного фермента с субстратом в растворе осуществляли при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут.

Проводился сравнительный анализ каталитической активности свободной глюкоамилазы и иммобилизованной на УНТ, как для раствора, так и для структур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si.

Визуализацию иммобилизованной поверхности контролировали на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 производства компании NT-MDT в контактном режиме, с использованием кремниевых зондов серии CSG11S (NT-MDT) жесткостью порядка 0.03 и 0.1 Н/м с радиусом закругления 10 нм.

Математическую обработку результатов экспериментов проводили с помощью интегрированного пакета статистической обработки данных «Statgraphics». Достоверность отличий контрольных и экспериментальных результатов оценивали с использованием стандартного t-критерия Стьюдента при уровне значимости $p < 0.05$.

***Характеристика расширенных функциональных свойств гибрида
глюкоамилаза/УНТ***

Агрегация является базовым процессом формирования гибридных структур. Изменение размеров агрегатов при растворении, допировании УНТ свидетельствует о формировании структур нового типа. Анализ DLS выявил скачкообразный рост размера агрегатов при формировании гибридов глюкоамилаза-УНТ. В нативном растворе глюкоамилазы размер агрегатов составляет 73 нм (11.8 %) и 7 мкм (88.2 %), что свидетельствует о переходе глюкоамилазы в четвертичную структуру. При добавлении УНТ в раствор глюкоамилазы с крахмальным субстратом наблюдается эффект интенсивного взаимодействия глюкоамилазы с УНТ. Размеры агрегатов Глюкоамилаза-УНТ резко возрастают: 170 нм (18.2 %); 1.28 мкм (29.9 %); 38 мкм (51.9 %), что является одним из доказательств образования гибридных структур.

Данные DLS анализа коррелируют с результатами атомно-силовой микроскопии иммобилизованной поверхности структуры глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si. На рисунке 4.14 представлены АСМ топограммы при различных разрешениях.

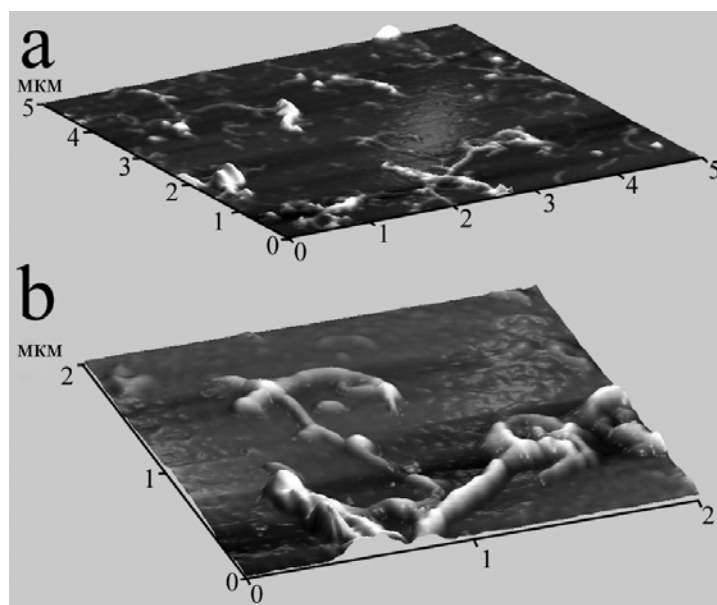


Рис. 4.14. АСМ топограммы иммобилизованной поверхности структур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si при разрешении 5x5 мкм (а) и 2x2 мкм (б).

Наблюдается селективная агрегация глюкоамилазы, как на углеродных нанотрубках, так и в их ареале на расстоянии нескольких нанометров. Исходные нанотрубки характеризуются диаметром 20–40 нм. При иммобилизацией УНТ глюкоамилазой диаметр получаемых структур

увеличивается до 40-60 нм. Это подтверждает и является вторым доказательством образования гибридных структур. Локализация иммобилизации глюкоамилазы на трубках и в их ареале подтверждает гипотезу о электростатическом взаимодействии глюкоамилазы с УНТ.

Контроль функциональных свойств полученных гибридных структур – каталитической активности, проводилось в сравнении с нативными структурами. Важнейшими параметрами, влияющими на каталитическую активность, являются температура и pH среды. Температурная зависимость каталитической активности исследовалась в термостатируемых условиях в интервале температур от 20 до 100 °С (рис. 4.15).

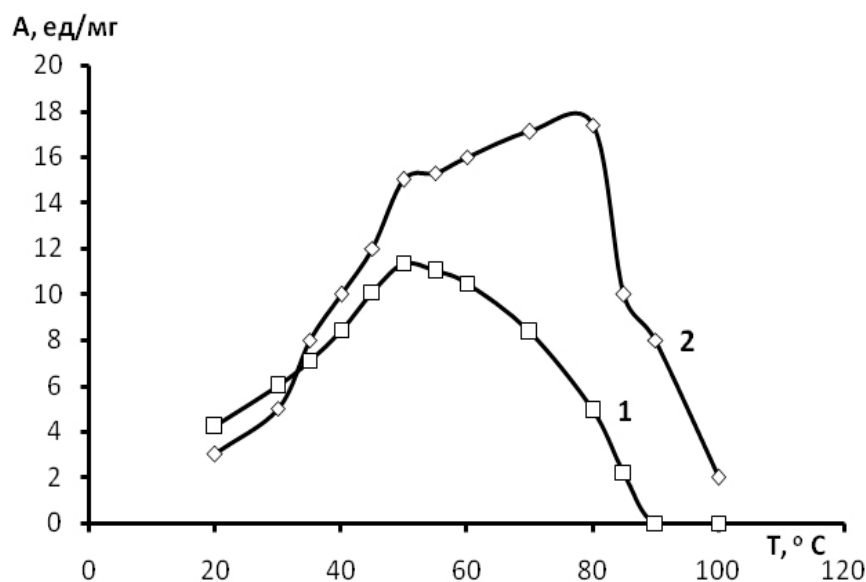


Рис. 4.15. Зависимость каталитической активности свободной глюкоамилазы (1) и бинеорганического гибрида глюкоамилаза-УНТ(2) от температуры.

В гибридных материалах расширяется интервал термоустойчивости. Для свободной глюкоамилазы, выделенной из *Aspergillus awamori*, температурный диапазон лежит в пределах 45-60 °С с максимальной активностью при 50 °С. Для иммобилизованной глюкоамилазы зона наибольшей активности лежит в интервале температур 50-85 °С с максимумом при 80 °С. При этом увеличиваются абсолютные значения каталитической активности: 11.3 ед/мг для свободного фермента и 17.4 ед/мг для иммобилизованного. Важно, что иммобилизованная глюкоамилаза даже

при 90 °С сохраняет 70.5% активности, а при 100 °С – 17.6%, что говорит о термостабильности.

При адсорбционной иммобилизации на УНТ при изменяющемся рН раствора происходит резкое возрастание каталитической активности с образованием плато в диапазоне значений рН от 4.5 до 5.0, соответствующему максимуму каталитической активности ~16 ед/мг. Это свидетельствует о неклассическом изменении каталитической активности в энзимах (рис. 4.16).

Присутствие углеродных нанотрубок в гибридной структуре расширяет функциональные возможности фермента глюкоамилазы. Повышается каталитическая активность, которая сохраняется в широком интервале температур. Возникают новые функциональные свойства – устойчивость каталитической активности от рН раствора. Изменение и появление новых функциональных свойств можно рассматривать как третье доказательство формирования гибридных структур глюкоамилаза-УНТ.

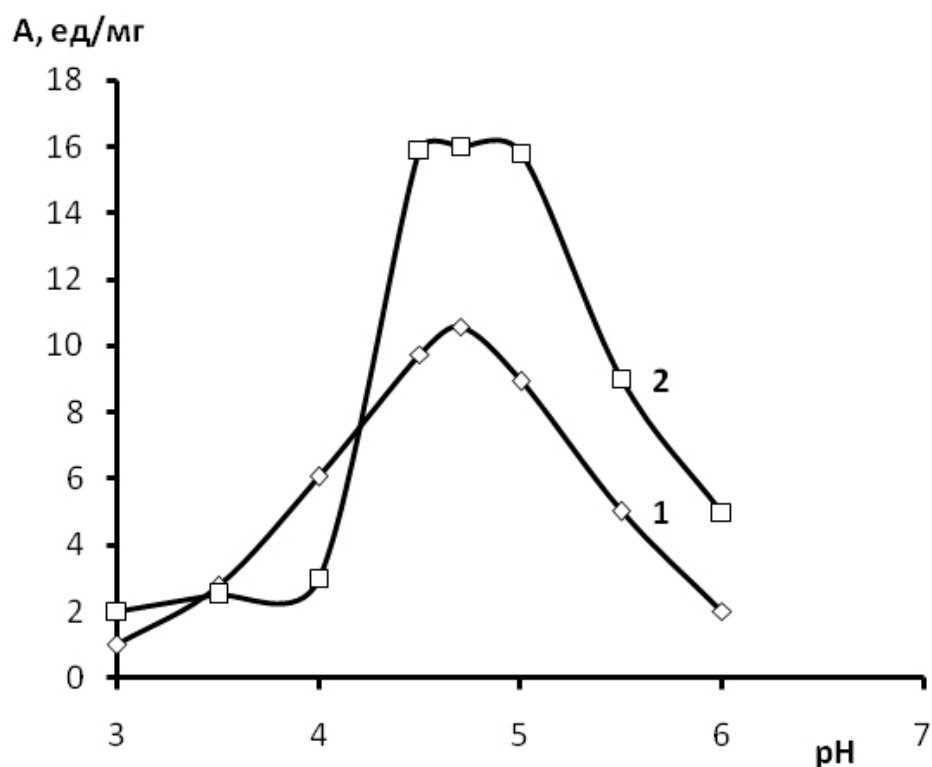


Рис. 4.16. Зависимость каталитической активности свободной глюкоамилазы (1) бионеорганического гибрида глюкоамилаза-УНТ(2) от рН раствора.

Таким образом, при электростатическом взаимодействии коротких углеродных нанотрубок и агрегированной глюкоамилазы образуется устойчивый бионеорганический гибрид глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si с расширенными функциональными свойствами. Образование гибридов сопровождается скачкообразным ростом размеров агрегатов, селективной агрегацией глюкоамилазы на УНТ; расширением функциональных свойств. Полученные результаты являются предпосылкой создания сенсоров.

4.4. Холодный синтез кристаллических нанопаз в системе SiO₂-УНТ

Короткие трубки (~0.5 мкм) агрегируют по фрактальному типу без синтеза новых фаз с крупными (~200 нм) частицами SiO₂, а при использовании мелкодисперсного SiO₂ (~7 нм) обнаружено 2 вида самоорганизованных структур - сферические и стержневые (рис. 4.17). Полученные структуры отличаются не только по форме, но и по соотношению атомных концентраций кремния и кислорода - 1:2 для сферических структур и 4:1 для стержневых структур с высоким содержанием углерода в обоих случаях.

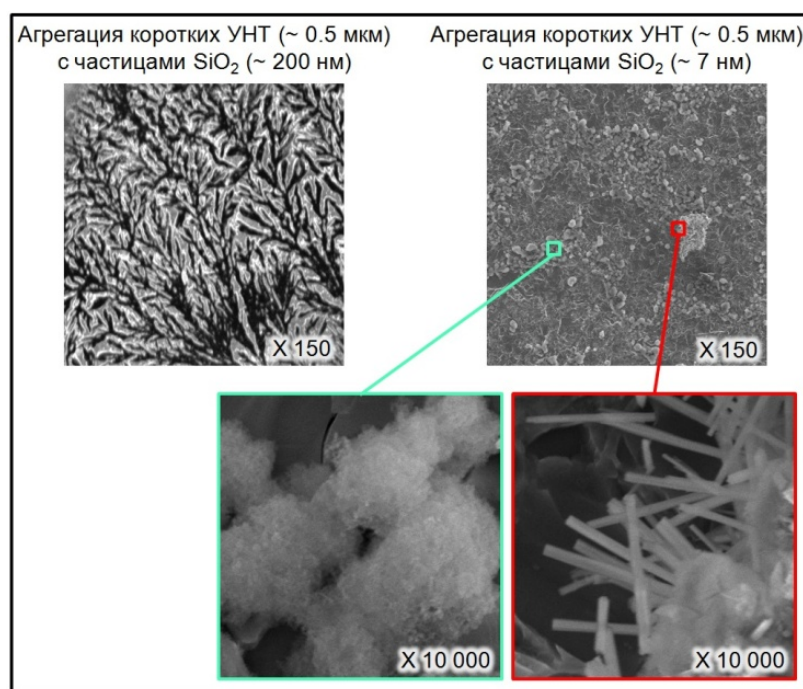


Рис. 4.17. Влияние дисперсности SiO₂ на формирование структуры композита SiO₂/CNT из высыхающей капли.

Данный эффект наблюдается при использовании коротких углеродных нанотрубок (0,5 мкм). При этом образованные самоорганизованные стержневые структуры характеризуются диаметром 250-300 нм и длиной 4 мкм. На длинных УНТ (~ 3,0 мкм) такого эффекта не наблюдается.

Результат элементного анализа обнаруженных стержневых структур представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Элементный анализ стержневых структур SiO₂/УНТ.

Элемент	Массовый %	Атомный %	Ошибка %
углерод	12.275	23.440	1.896
кислород	11.065	15.863	1.569
натрий	0.001	0.001	0.000
магний	0.001	0.001	0.000
алюминий	0.624	0.531	0.059
кремний	67.719	55.303	3.181
сера	1.278	0.914	0.081
калий	0.127	0.074	0.034
кальций	6.409	3.668	0.275
железо	0.501	0.206	0.075

Исходя из полученных данных, следует, что образуется оксикарбид кремния. Формирование оксикарбидных фаз при взаимодействии SnO₂ с УНТ с образованием связи O-C-Sn убедительно показано в работе [77].

4.4.1. Эффект диспергирования глобул SiO₂ в водной взвеси УНТ

Методом DLS установлено, что исходная взвесь аморфного SiO₂ содержала частицы с 3 размерными группами: 100-200 нм; 2000-2500 нм; выше 6000 нм. При добавлении УНТ в коллоидную смесь аморфного SiO₂ происходит изменение размеров частиц в группах: 100-200 нм; 500-700 нм; 600-1000 нм, т.о. добавление УНТ приводит к диспергированию крупных агрегатов SiO₂.

Результаты DLS анализа подтверждаются ИК-спектроскопией порошкообразных образцов аэросила без и с УНТ (рис. 4.18).

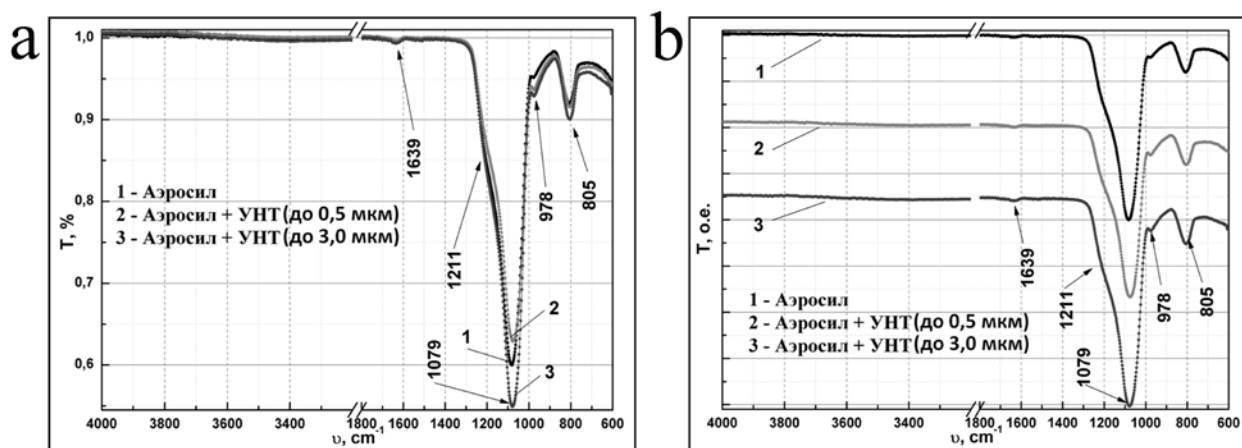


Рис. 4.18. Сопоставление мод ИК-спектра аэросила с табличными значениями (а) и изменения спектра при добавлении УНТ различных длин (б).

При добавлении коротких нанотрубок (до 0,5 мкм), видно, что происходит перераспределение интенсивностей мод колебаний в области 1079, 978 и 805 см⁻¹. Следует отметить, что мода на 1079 см⁻¹ в образцах аэросил/короткие УНТ уменьшается, по сравнению с необработанным аэросилом, а мода на 978 см⁻¹ увеличивается. Кроме того наблюдается асимметрия самой интенсивной моды колебаний на 1078 см⁻¹ в спектре образца с короткими УНТ. Все эти факты указывают на изменение в химических связях аэросила при модифицировании его при помощи коротких УНТ (до 0.5 мкм). В случае добавления длинных УНТ (до 3 мкм), в спектре образца наблюдается возрастание интенсивностей всех мод колебания, при этом асимметрии моды на 1078 см⁻¹ не наблюдается - данные факты указывают на слабое взаимодействие УНТ с аэросилом.

4.4.2. Электронномикроскопическое и дифракционное исследование наноструктур SiO₂/CNT

При идентификации полученных наноструктур обнаружено, что наряду с процессом агрегации происходит синтез новых фаз. Комплексным исследованием с использованием элементного анализа и рентгеновской дифрактометрии показано формирование нанофазы карбида кремния.

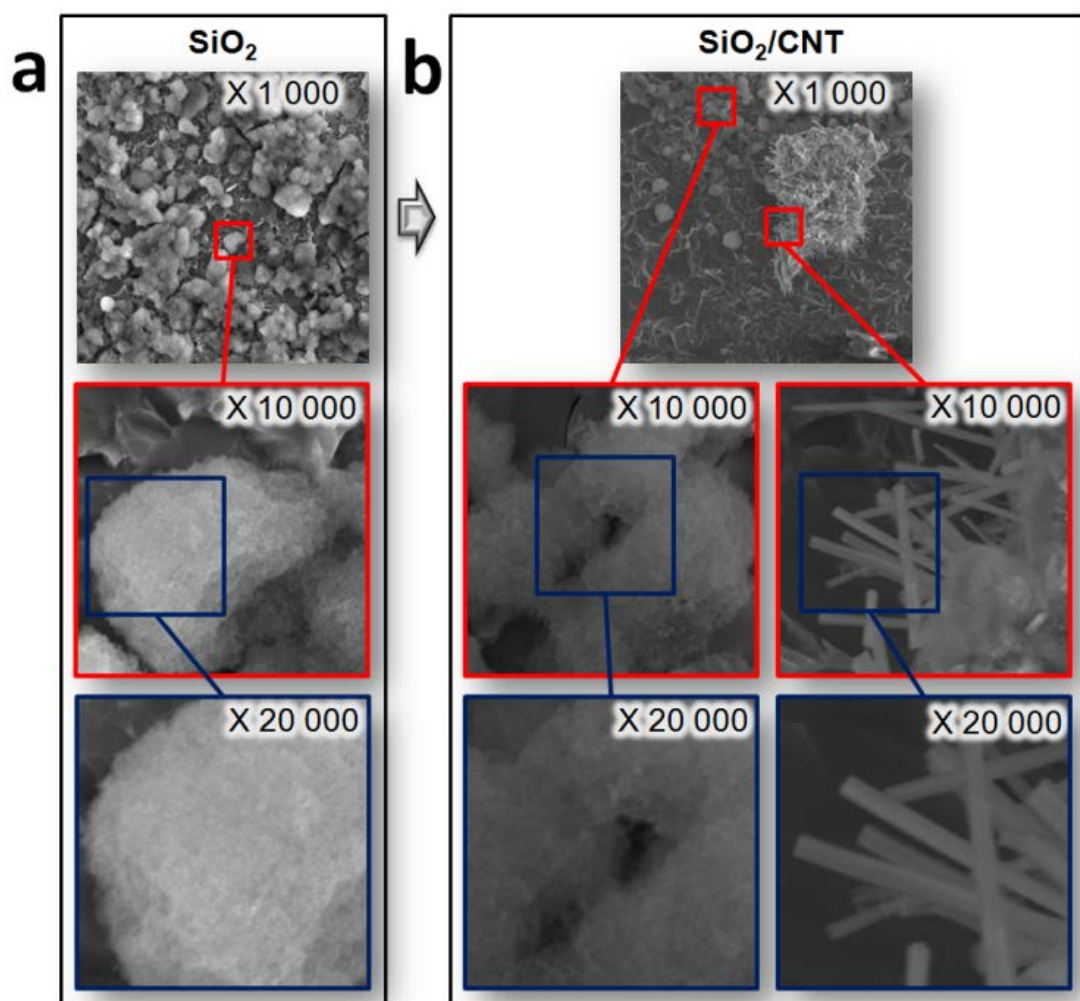


Рис. 4.19. Электронномикроскопическое изображение морфологии аэросила (а) и композита SiO₂/УНТ (б) полученных при коллоидном синтезе с формированием стержневых и сферических структур.

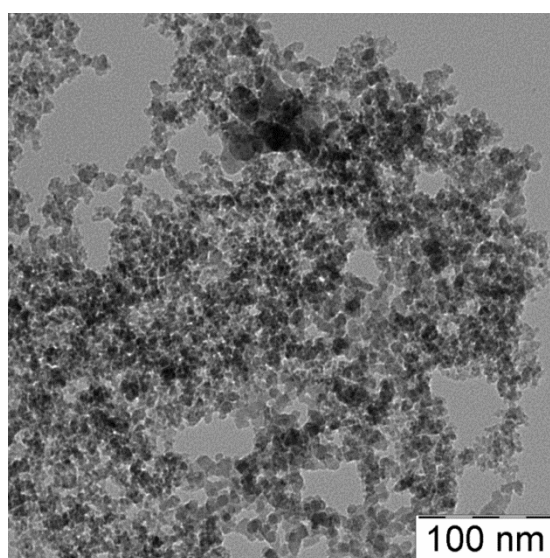


Рис. 4.20. Характерное ПЭМ-изображение SiO₂.

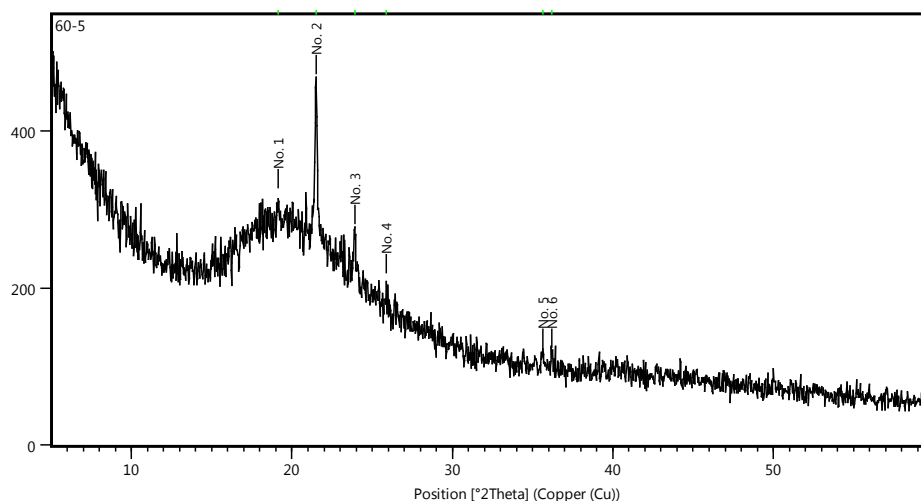


Рис. 4.21. Дифрактограмма исходного SiO_2 использованного в эксперименте.

Таблица 4.2. Анализ пиков дифрактограммы исходного SiO_2 .

No.	Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Area [cts* $^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$]
1	19,1308	4,63551	22,31	5,91	50,31	0,0881
2	21,505(5)	4,12888	100	59,91	226(15)	0,17(2)
3	23,91(1)	3,71888	31,35	13,63	71(12)	0,13(5)
4	25,8781	3,44015	17,87	4,73	40,31	0,0881
5	35,6596	2,51575	11,87	3,14	26,77	0,0881
6	36,2012	2,47935	12,17	2,74	27,45	0,0748

При взаимодействии в системе SiO_2 -УНТ выявлено формирование новых фаз. Идентификация полученных фаз методом рентгеновской дифрактометрии выявила образование нанофазы карбида кремния. Анализ дифрактограмм полученных фаз наноструктуры SiO_2/CNT указывает на образование нанофазы карбида кремния гексагональной кристаллической структуры политипа 4H, пространственной группы $C_{6v}^4\text{-P6}_3\text{mc}$.

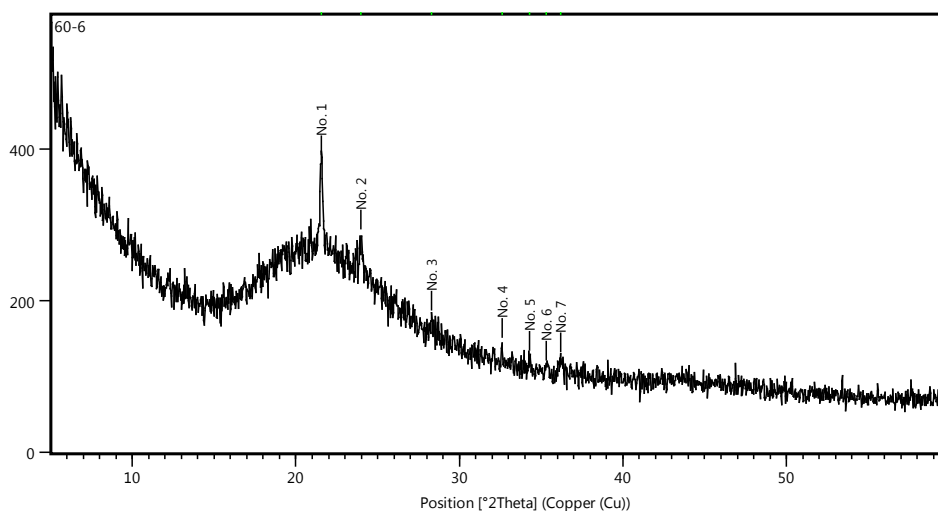


Рис. 4.22. Дифрактограмма наноструктуры SiO_2/CNT .

Таблица 4.3. Анализ пиков дифрактограммы наноструктуры SiO₂/CNT.

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]
1	21,5601	4,11838	100	34,95	140,03	0,1872
2	23,9681	3,70979	35,88	6,03	50,24	0,09
3	28,3121	3,14969	18,94	3,18	26,52	0,09
4	32,6006	2,74448	22,6	3,8	31,64	0,09
5	34,2677	2,61469	17,25	2,9	24,16	0,09
6	35,3299	2,53847	11,38	1,91	15,94	0,09
7	36,2172	2,47829	19,72	3,31	27,61	0,09

На рисунке 4.23 фрагмент дифрактограммы наноструктуры SiO₂/УНТ область с характерными для карбида кремния пиками.

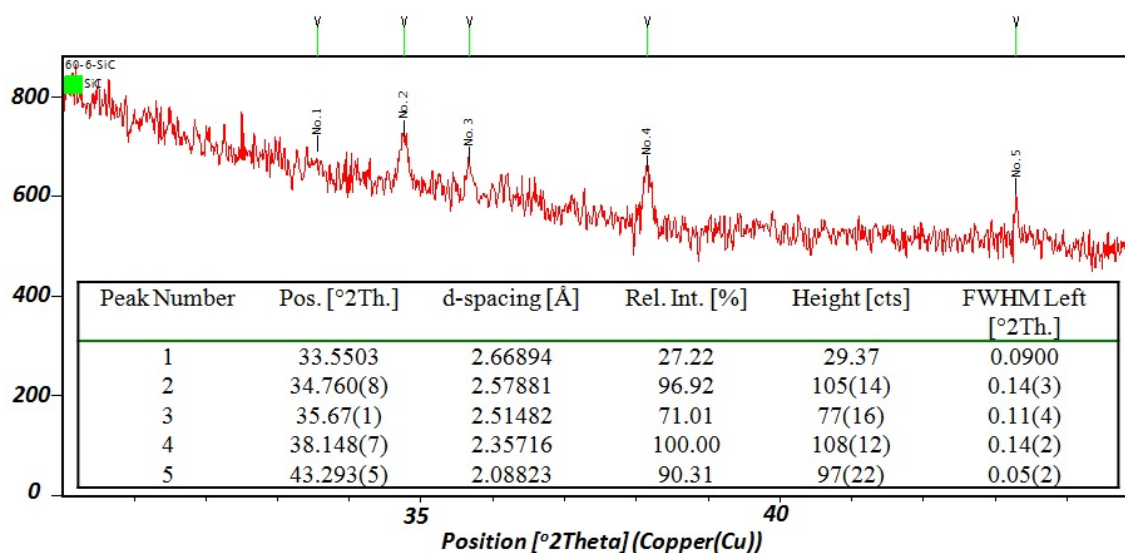


Рис. 4.23. Дифрактограмма и анализ пиков наноструктуры карбида кремния в системе SiO₂ - УНТ.

Образование карбида кремния обусловлено соразмерностью хемоактивных УНТ и аморфного нанодисперсного SiO₂.

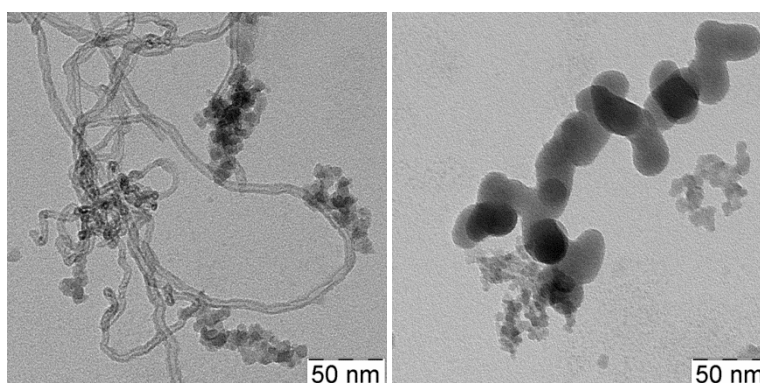


Рис. 4.24. ПЭМ-изображение наноструктуры SiO₂/CNT.

4.5. Модель активного центра в коротких УНТ

Рассмотрим границу раздела между шапкой и остовом нанотрубки. В качестве модельного объекта выбрана бездефектная закрытая ОУНТ (5,5), шапки которой состоят из шести пентагонов, пяти целых и пяти половин гексагонов и представляют собой фуллерен C_{60} рассеченный пополам перпендикулярно оси C_5 [20,21]. Стехиометрическая формула трубки C_{60+10j} , где j - число кольцевых сегментов (состоящих из 10 атомов углерода) между шапками ОУНТ [34]. Исследование электронной структуры ограниченной по длине закрытой кресельной (5, 5) ОУНТ проводилось методом DFT (density functional theory) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [184] в базисе 6-31G.

Закрытая ограниченная по длине ОУНТ (5,5) при числе сегментов $j=0$ представляет собой фуллерен C_{60} где все атомы углерода эквиваленты, расположены на вершинах усеченного икосаэдра и имеют нулевой эффективный заряд. Добавления кольцевых сегментов в экваториальную область фуллерена понижает симметрию, что определяет существование неэквивалентных атомов. Исследование зарядовых свойств закрытой ОУНТ (5,5) показало, что наличие пентагонов в шапке трубки приводит к смещению электронной плотности с остова, поэтому кольцо атомов углерода шапки имеет избыточный отрицательный заряд $Q_{\text{eff}} = -0.041 \div -0.039$ а.у. при $j \geq 6$, кольцо остова заряжено положительно $Q_{\text{eff}} = 0.035 \div 0.038$ а.у. при $j \geq 6$ (рис. 4.25). Граничные стороны пентагонов и гексагонов ориентированы перпендикулярно оси трубки, что определяет локализацию заряда в пределах двух колец атомов углерода и высокой локальной напряженности короткодействующего электрического поля между ними $\sim 10^8$ В/см.

Отметим почти двукратное увеличение эффективного заряда атомов кольца остова при $j=1$ (кривая 5 на рис.4.25), что объясняется смещением электронной плотности в направлении двух шапок трубки. Начиная с $j=6$ заметны затухающие осцилляции величины эффективного заряда для ОУНТ с

числом сегментов j кратным $3m$, $3m+1$ и $3m+2$, где $m=3,4,5\dots$. Модули зарядов атомов углерода кольца шапки и остова трех групп трубок имеют максимальное, промежуточное и минимально значения соответственно. Ранее в ряде работ были показаны подобные осцилляции потенциала ионизации, сродства к электрону, энергетического зазора между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями кресельных открытых и закрытых ОУНТ [20-25].

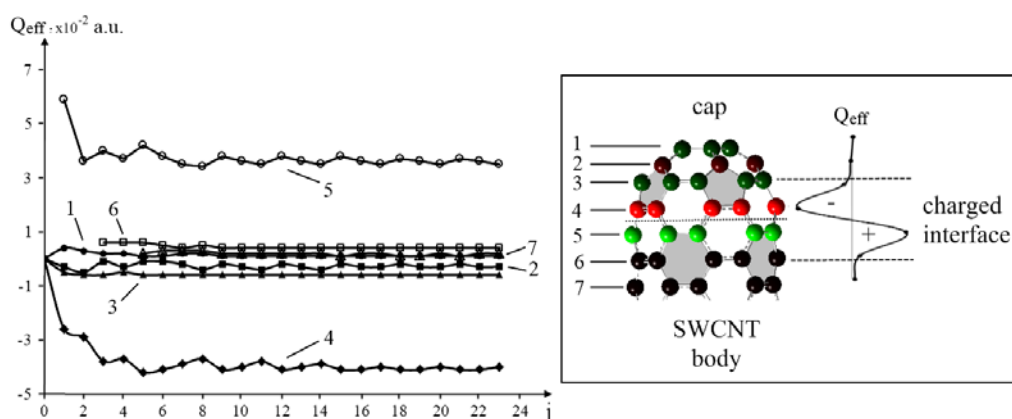


Рис. 4.25. Эффективный заряд атомов углерода колец закрытой ОУНТ (5,5) Q_{eff} в зависимости от числа сегментов j . Во вставке представлена модель заряженного интерфейса и распределение эффективного заряда вдоль оси нанотрубки. Серым цветом выделены пентагоны шапки и гексагоны остова трубки стороны которых формируют границу шапка/остов ОУНТ.

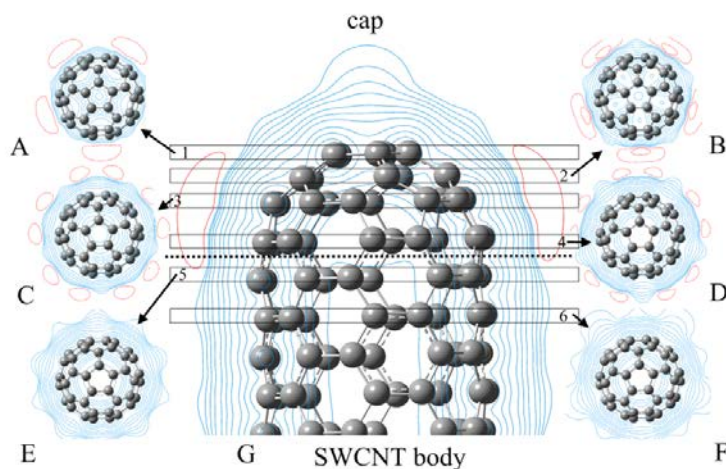


Рис. 4.26. Карта электростатического потенциала закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5,5) перпендикулярно (A-F) и параллельно (G) оси трубки. Синий и красный цвет соответствуют положительным и отрицательным значениям. Isovalue=0.002 e·bohr⁻³.

Распределение электростатического потенциала ОУНТ неоднородно (рис. 4.26). Отрицательные значения потенциала локализованы на пяти пентагонах шапки, сопряженных с остовом трубки. Электростатический потенциал нанотрубки играет важную роль в формировании ближнего порядка в наноконпоненте при формировании гибридных и композитных материалов. В работе [185] показано, что взаимодействие центральных цилиндрических областей фуллерена C_{90} имеющих положительный электростатический потенциал с центральной частью молекулы [Ni(oep)] (oep=2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin dianion) обладающей положительным потенциалом приводит к упорядочению в структуре кристалла $D_{5h}(1)-C_{90}\cdot Ni^{II}(oep)$, что было подтверждено экспериментально.

Проведены тестовые численные эксперименты по функционализации граничных положительно и отрицательно заряженных колец атомов углерода интерфейса атомами различной электроотрицательности: водородом и фтором. Результаты расчетов потенциальных кривых представлены на рисунке 4.27. Энергии ковалентных связей водорода и фтора с атомами углерода отрицательно заряженного кольца шапки в 3 и 1.5 раза больше, чем с положительно заряженным кольцом остова трубки. Таким образом, отрицательно заряженное кольцо шапки можно рассматривать, как локальный активный центр с повышенной реакционной способностью.

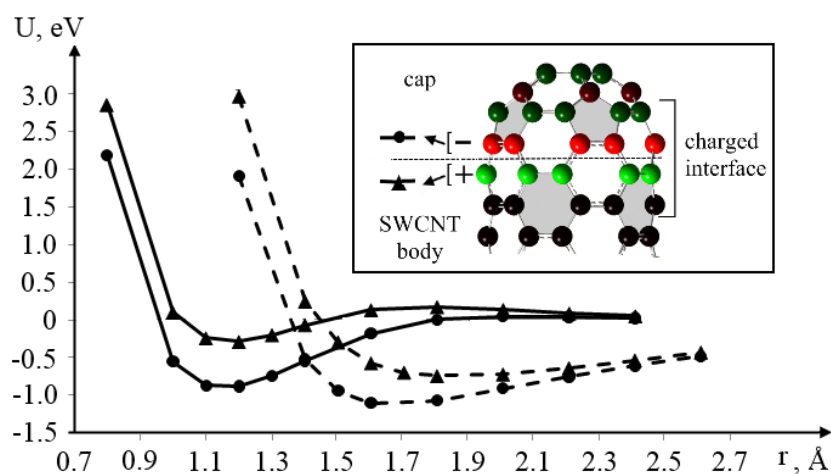


Рис. 4.27 Потенциальные кривые взаимодействия атомов водорода (сплошные линии) и фтора (пунктирные линии) с отрицательно заряженным кольцом атомов углерода шапки и положительно заряженным кольцом остова

ОУНТ (5,5). За ноль взята полная энергия невзаимодействующих нанотрубки и водорода. Во вставке представлен заряженный интерфейс шапка/остов УНТ (5,5).

Рассмотрим взаимодействие фрагмента наноразмерного SiO_2 с УНТ в области заряженного интерфейса. Численные эксперименты показали, что существует начальное критическое расстояние между атомами углерода и кремния $r_{\text{Si-C}}^{\text{kp}} \approx 1.94 \text{ \AA}$ при сближении на которое происходит формирование ковалентных связей Si-C и O-C, а также мостиков C-Si-O-C. Если начальное расстояние превышает $r_{\text{Si-C}}^{\text{kp}}$, то расчетное значение $r_{\text{Si-C}} \sim 2.54 \text{ \AA}$, что характерно для Ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Приоритет формирования ковалентных связей Si-C в зависимости от положения атома углерода следующий: 1. атомы углерода отрицательно заряженного кольца шапки трубки, 2. атомы углерода пентагонов шапки, 3. атомы углерода остова трубки. Таким образом, при достаточном сближении наноразмерного SiO_2 с заряженным активным центром нанотрубки происходит локальный синтез новой оксикарбидной фазы, которая может служить зародышем дальнейшего структурообразования между трубкой и окружающим нанокомпонентом.

В реальных экспериментах коллоидные растворы УНТ содержат массив нанотрубок разной длины, строения, степени дефектности и представляют собой электроактивную среду. Одинаковое массовое количество длинных и коротких трубок имеют разное число активных центров. Известно, что агрегация длинных трубок ($>10 \text{ мкм}$) с образованием самоорганизованных структур затруднена, т.к. преобладает Ван-дер-Ваальсово взаимодействие и длинные трубки формируют пучки. Коллоидные растворы коротких УНТ представляют собой электроактивную среду. Известна агрегация по фрактальному типу без синтеза новых фаз с крупными ($\sim 0.2 \text{ мкм}$) частицами SiO_2 [18]. Важным условием реализации внутренних резервов коротких нанотрубок и синтеза новых фаз является обеспечение соразмерности УНТ с взаимодействующим компонентом.

Основные результаты и выводы

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Общность автоволновых процессов при формировании наноструктур на основе УНТ не приводит к морфологическому и структурному однообразию.
2. При самоорганизации наноструктур на основе УНТ существенную роль играет природа второго компонента, тип химической связи, симметрия и параметры кристаллической структуры.
3. При нанофазном взаимодействии компонентов в бинарных системах на основе УНТ обнаружено 4 типа взаимодействия: агрегация; иммобилизация; фрактальный синтез; холодный синтез кристаллических нанофаз.
4. При формировании нанофаз в бинарных системах CaSO_4 – УНТ, клиноптилолит – УНТ и SiO_2 -УНТ обнаружено изменение параметров кристаллической решетки, что свидетельствует о встраивании УНТ в матрицу кристаллической решетки второго компонента.
5. Наиболее характерным морфологическим паттерном взаимодействия УНТ в бинарных системах являются фракталы. При взаимодействии в системах CaSO_4 – УНТ, TGS – УНТ и крупнодисперсный SiO_2 -УНТ происходит фрактальный синтез.
6. Исследование функциональных свойств композитного материала K95/CNT выявило повышение сорбционной емкости и каталитической активности в сравнении с исходным для эксперимента клиноптилолитом.
7. Для системы глюкоамилаза – УНТ обнаружено расширение функциональных свойств глюкоамилазы, в сравнении с нативным ферментом: появляется устойчивость каталитической активности от pH раствора и термостабильность вплоть до 100°C .

8. При нанофазном взаимодействии коротких УНТ и аморфного нанодисперсного (~ 7 нм) SiO_2 обнаружены несколько типов самоорганизованных структур: стержневые (диаметр 250-300 нм; длина ~ 4 мкм); сферические (диаметр ~ 2 мкм) и цепочки из фрагментов овальных кристаллитов (диаметр ~ 20 нм; длина ~ 40 нм).
9. В системе SiO_2 -УНТ Произведен холодный синтез нанофазы карбида кремния гексагональной кристаллической структуры политипа 4H, пространственной группы C^4_{6v} -P6₃mc.
10. Механизм взаимодействия в наносистеме SiO_2 -УНТ рассмотрен в рамках модели активного центра, возникающего на границе шапка/остов УНТ. В качестве активного центра рассмотрен квантоворазмерный переходный слой ($\approx 3.7 \text{ \AA}$), обусловленный несоразмерностью колец атомов углерода остова и шапки УНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы.

1. Обнаружены пространственно-временные тепловые колебания при формировании наноструктур в испаряющейся капле, являющиеся локализованными диссипативными структурами.

2. Анализ результатов теплофизических измерений при агрегации и синтезе наносистем различной природы выявил закономерное возникновение ДС в высыхающей капле коллоидных взвесей соразмерных наноконпонентов.

3. Для каждой системы АВП ДС имеет свой набор характеристических параметров (амплитуда, частота колебаний, длительность процесса, число мод колебаний, двумерный паттерн АВП), являющихся индикатором процесса самоорганизации.

4. Анализ кривых АВП для наносистем на основе УНТ, по сравнению с АВП исходных компонентов выявил усиление автоколебательных процессов, нелинейное возрастание амплитуд, увеличение числа мод и перераспределение температуры между модами, что свидетельствует о хемоактивности углеродных нанотрубок.

5. Завершающей стадией АВП ДС является спонтанная (~ 1 с) агрегация (синтез) с формированием конечного твердофазного продукта.

6. При нанофазном взаимодействии компонентов в наносистемах SiO₂-УНТ, CdS - УНТ, CaSO₄ - УНТ, TGS - УНТ, клиноптилолит – УНТ, глюкоамилаза – УНТ обнаружены различные взаимодействия: агрегация; иммобилизация; фрактальный синтез; холодный синтез кристаллических нанофаз.

7. Исследование функциональных свойств композитного материала K95/CNT выявило повышение сорбционной емкости и каталитической активности в сравнении с исходным для эксперимента клиноптилолитом.

8. Обнаружено расширение функциональных свойств иммобилизованной на УНТ глюкоамилазы, в сравнении с нативным ферментом: появляется

устойчивость каталитической активности от pH раствора и термостабильность вплоть до 100°C.

9. В системе SiO₂-УНТ произведен холодный синтез наночастицы карбида кремния гексагональной кристаллической структуры поли типа 4H, пространственной группы C_{6v}⁴-P6₃mc.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АВП – автоволновой процесс
ДС – диссипативная структура
УНЧ – углеродная наночастица
УНТ (CNT) – углеродные нанотрубки
ОУНТ (SWCNT) – одностенные углеродные нанотрубки
МУНТ (MWCNT) – многостенные углеродные нанотрубки
УЗ – ультразвук
ТГС (TGS) – триглицинсульфат
РЭМ – растровая электронная микроскопия
СА – синхротронные автоколебания
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
ПАВ – поверхностно активные вещества
НПВО - нарушенное полное внутреннее отражение
КТ (QD) –квантовая точка
ИК – инфракрасный
ДТА – дифференциально термический анализ
ДРС (DLS) – динамическое рассеяние света
ВЦ – ведущий центр
БФ – бегущий фронт
БИ – бегущий импульс
АСМ – атомносиловая микроскопия
ФС сажа – фуллерен содержащая сажа
МВОН – метод конверсии метилбутинола
LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) – низшая свободная молекулярная орбиталь
K95 – цеолит клиноптилолит марки K95
IP – потенциал ионизации
НОМО (highest occupied molecular orbital) – высшая занятая молекулярная орбиталь
 E_g – запрещенная зона
ЕА – сродство к электрону
DFT – теория функционала плотности
CSTR (continuous-flow stirred tank reactor) - проточный реактор непрерывного перемешивания
CFUR (continuously fed unstirred reactor) - проточный реактор без перемешивания
ВЖН - Barrett-Joyner-Halenda

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушнир С.Е. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях / С.Е. Кушнир, П.Е. Казин, Л.А. Трусов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. - 2012. - Т. 81, №6. - С. 739-760.
2. Лебедев-Степанов П.В. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент / Лебедев-Степанов, Р.М. Кадушников, С.П. Молчанов, А.А. Иванов, В.П. Митрохин, К.О. Власов, Н.И. Рубин, Г.А. Юрасик, В.Г. Назаров, М.В. Алфимов // Российские нанотехнологии. - 2013. - Т. 8, №3-4. - С. 5-23.
3. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков // М.: Бином. Лаборатория знаний. - 2011. - 488 с.
4. Shokrieh M.M. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites / M.M. Shokrieh, R. Rafiee // Mechanics of Composite Materials. - 2010. - V. 46, №2. - P. 155-172.
5. Li L. Patterning Polyethylene Oligomers on Carbon Nanotubes Using Physical Vapor Deposition / L. Li, Y. Yang, G. Yang, X. Chen, B.S. Hsiao, B. Chu, J.E. Spanier, C.Y. Li // NanoLett. - 2006. - V. 6, №5. - P. 1007-1012.
6. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных процессах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин // М.: Мир. - 1977. - 512 с.
7. Васильев В.А. Автоволновые процессы / В.А. Васильев, Ю.М. Романовский, В.Г. Яхно // М.: Наука. - 1987. - 240 с.
8. Куркина Е.С. Спектр диссипативных структур, развивающихся в режиме с обострением / Е.С. Куркина, С.П. Курдюмов // Доклады академии наук. - 2004. - Т. 395, №6. - С. 743 - 748.
9. Яхно Т.А. Капли биологических жидкостей, высыхающие на твердой подложке: динамика морфологии, массы, температуры и механических свойств / Т.А. Яхно, В.В. Казаков, О.А. Санина, А.Г. Санин, В.Г. Яхно // ЖТФ. - 2010. - Т. 80, №7. - С. 17-23.

10. Su B. A miniature droplet reactor built on nanoparticle-derived superhydrophobic pedestals / B. Su, S. Wang, Y. Song, L. Jiang // *Nano Research*. - 2011. - V. 4, №3. - P. 266-273.
11. Dresselhaus M.S. Unusual properties and structure of carbon nanotubes / Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Jorio A. // *Annual Review of Materials Research*. - 2004. - V. 34. - P. 247-278.
12. A. Kukovecz Single wall carbon nanotubes / A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Amer. Sci. Publ. – 2004. - V. 9, - P. 923-946.
13. D. Kim Multiwall carbon nanotubes / D. Kim // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Amer. Sci. Publ. – 2004. – V. 4. – P. 879-894.
14. J. Liu Fullerene pipes / J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai // *Science*. - 1998. - V. 280. - P. 1253.
15. Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных / Хабашеску В.Н. // *Успехи химии*. - 2011. - Т. 80, №8. - С. 739–760.
16. Ganin A.A., Bityutskaya L.A., Bormontov E.N. // *International journal of materials*. - 2014. - V. 1. - P. 93-98.
17. Жукалин Д.А. Морфология и ИК-спектроскопия клиноптилолита допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов, А.А. Яценко, Л.А. Битюцкая, А.Н. Лукин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2014. - Т. 16, №1. - С. 23-26.
18. Битюцкая Л.А. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных минеральных систем допированных УНТ / Л.А. Битюцкая, П.А. Головинский, Д.А. Жукалин, Е.В. Алексеева, С.В. Авилов, А.Н. Лукин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2013. - Т. 15, №1. - С. 59-64.
19. McNally T., Pötschke P. *Polymer-Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications*. UK, Cambridge: Woodhead Publishing Limited. - 2011. - 820 p.

20. Cioslowski J. Electronic Structures and Energetics of [5,5] and [9,0] Single-Walled Carbon Nanotubes / Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V. 124. - P. 8485-8489.
21. Tuchin A.V. A Theoretical Study of an Electronic Structure of the Infinite and Finite-length Carbon Nanotubes / A.V. Tuchin, A.A. Ganin, D.A. Zhukalin, L.A. Bityutskaya, E.N. Bormontov // Recent Advances in Biomedical & Chemical Engineering and Materials Science. - 2014. - V. 1. - P. 40-46.
22. Wang B.C., Wang H.W., Lin I.C. Semiempirical Study of Carbon Nanotube with Finite Tubular Length and Various Tubular Diameters / Wang B.C., Wang H.W., Lin I.C. // J. of the Ch. Chem. Soc. - 2003. - V. 50. - P. 939-945.
23. Buonocore F. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes / Buonocore, F., Trani, F., Ninno, D., Matteo, A., Cantele, G., Iadonisi, G. // Nanotech. - 2008. - V. 19, №025711(6).
24. Lu D. Finite-Size Effect and Wall Polarization in a Carbon Nanotube Channel / Lu, D., Rotkin, S. V., Ravaioli, U., Schulten, K. // Nanolett. - 2004. - V. 4 (12). - P. 2383-2387.
25. Rochefort A. Effects of Finite Length on the Electronic structure of Carbon Nanotubes / Rochefort, A., Salagub, D., & Avouris, P. // J. Phys. Chem. B. - 1999. - V. 103 (4). - P. 641-646.
26. Харламова М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных / Харламова М.В. // УФН. - 2013. - Т. 183 (11). - С. 1145-1174.
27. Saito R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / Saito, R., Dresselhaus, G. // London: Imperial College Press. - 1998. - 252 p.
28. Ванаг, В.К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. Эксперимент и теория / В.К. Ванаг. Изд-во «ИКИ». - 2008. - 300 с.

29. Y. Akai Electronic structure, energetics, and geometric structure of carbon nanotubes: A density-functional study / Y. Akai, S. Saito // *Physica E.* – 2005. - V. 29. – P. 555.
30. Venema L. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes / Venema L., Wildoer J., Janssen J., Tans S., Tuinstra H., Kouwenhoven L. // *Science.* – 1999. – V. 283. - P. 52-55.
31. Liu L. Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes in a Lipid Bilayer as a New Nanopore Sensor / Liu L., Yang C., Zhao K., Li J., Wu H.-C.. // *Nature Comm.* – 2013. – V. 4. – P. 3989(8).
32. Liu L. Broken symmetry, boundary condition, and band-gap oscillation in finite single-wall carbon nanotubes / Liu L., Jayanthi C., Guo H., Wu S. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 033414(4).
33. S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes / S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. - № 15. – P. 155404.
34. Li L. Polymer Crystallization Enabled Carbon Nanotube Functionalization: Morphology, Structure and Applications // *Diss. of Doc. of Philosophy.* Drexel University. USA. - 2006. - 181 p.
35. Zhukalin D.A. Charge properties and fractal aggregation of carbon nanotubes / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, S.V. Avilov, L.A. Bityutskaya, E.N. Bormontov // *Recent Advances in Biomedical & Chemical Engineering and Materials Science.* - 2014. - V. 1. - P. 79-81.
36. Novikov L. Features of radiation impact on nanostructured materials / Novikov L., Voronina E., Chirskaya N. // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2014. – V. 5 (2). – P. 107-115.
37. Voronina E. Ab initio study of unzipping process in carbon and boron nitride nanotubes under atomic oxygen impact / Voronina E., Novikov L. // *RSC advances.* – 2013. – V. 3 (35). – P. 15362-15367.
38. Новиков Л. Особенности радиационных воздействий на наноструктурированные материалы / Новиков Л., Воронина Е., Чирская Н. // *Перспективные материалы.* – 2013. – Т. 11. – С. 12-21.

39. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков// – М.: Логос. - 2007. – 374 с.
40. Урьев Н.Б. Высококонтрированные дисперсные системы / Урьев Н.Б. // - М.: Химия. - 1980. - 320 с.
41. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. // УФА: Башк. КН. Изд-во. - 1990. – 216 с.
42. Кривцов Е.Е. Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей / Кривцов Е.Е., Никулин Н.М., Ясинская Е.В. // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – Т. 2. - С. 29-32.
43. Габидуллин М.Г. Влияние нанодобавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня / Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Сулейманов М.Н., Тогулев П.Н. // Строительные материалы и изделия. Известия КазГАСУ. – 2011. – Т. 2(16). - С.185-189.
44. J. Hilding, A. Grulke, G. Zhang, F. Lockwood // J.Disp.Sci.and Tech. – V. 24, №1. - P. 107.
45. Битюцкая, Л.А. Нелинейные динамические процессы и структуры при формировании гибридных неорганических и биоматериалов на основе углеродных нанотрубок / Л.А. Битюцкая, Д.А. Жукалин, И.А. Зиборов // сборник докладов XVI международной научно-технической конференции "Радиолокация, навигация, связь. (RLNC – 2010)". - Воронеж. - 2009. - Т. 3. - С. 238–242.
46. Алексеева Е.В. Структурно-реологические свойства дисперснозернистых систем / Алексеева Е.В., Бобрышев А.Н., Воронов П.В., Головинский П.А., Лахно А.В., Перцев В.Т. // Воронежский ГАСУ. - 2010. – 196 с.
47. M.H. Vocanegra-Bernal A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites/ M.H. Vocanegra-Bernal et al. // Carbon. - 2011. – V. 49, №. 5. - P. 1599-1607.
48. J.H. Lee The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites / J.H. Lee et al. // - 2010. - V. 26. - P. 6838-6843.

49. А.Ю. Огнев. Упрочнение алюминия и полимерных материалов углеродными нанотрубками. Диссертация/ А.Ю. Огнев. – Новосибирск. - 2011.
50. И. В. Запороцкова. Допированные углеродными нанотрубками полимеры новые материалы в стоматологии /И. В. Запороцкова, С. В. Дмитриенко, Н. Н. Климова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. – 2012. - №. 6. - С. 68-73.
51. Jamal Uddin Modified embedded atom method study of the mechanical properties of carbon nanotube reinforced nickel composites / Jamal Uddin et al. // Phys. Rev. B. - 2010. - V. 10. - P. 104103/1-104103/12.
52. Li Bing-Jing Thermal dissipation of high-brightness light emitting diode by using multiwalled carbon nanotube/SiC composites/ Li Bing-Jing, Chang Chih-Hsiang, SuYun-Kuin// Jap. J. Appl. Phys. – 2011. – V. 50, №. 6. - P. 06GE09/1-06GE09/4.
53. Thanh Tung Nanocomposites of single-walled carbon nanotubes and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) for transparent and conductive film / Thanh Tung, Tran Kim, Tae Young //Org. Electron. - 2011. – V. 12, №. 1. - P. 22-28.
54. Hwang Jae Fabrication and characterization of a 3D-structured field emitter using carbon nanotube / Hwang Jae, Won Mo Chan, Bin Jeong, Yong Jin // J. Nanosci. and Nanotechnol. - 2011. – V. 11, №. 7. - P. 6076-6079.
55. Chang Chia-Hao Functionalized single-walled carbon-nanotube-blended P3HT-based thin-film transistors with multiwalled carbon-nanotube source and drain electrodes/ Chang Chia-Hao // IEEE Electron Device Lett. - 2011. – V. 32, № 10. - P. 1457-1459.
56. S. Bose Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review / S. Bose, R. A Khare. P. Moldenaers// Polymer. – 2010. – V. 51. - P. 975–993.
57. M.S.P Shaffer, A.H. Windle. Macromolecules. - 1999. - №. 32. – P. 6864.
58. F. Du Macromolecules // -2004. - № 37. – P. 9048.

59. P. Potschke Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites / P. Potschke et al. // *Polymer*. – 2004, -V. 45. – P. 8863.
60. P. Potschke Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites / P. Potschke, T.D. Fornes, D.R. Paul // *Polymer*. – 2002. –V. 43. – P. 3247.
61. C. Liua Gelation in carbon nanotube/polymer composites / C. Liua et al. // *Polymer*. – 2003. - № 44. – P. 7529.
62. F. Chambon Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point / F. Chambon et al. // *Journal of Rheology*. – 1985. – V. 13. – P. 499.
63. В.И. Иржак. Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров / В.И. Иржак // *Успехи химии*. – 2005. - № 74. – С. 937.
64. А.М. Пакен Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А.М. Пакен // - Ленинград: Изд. Госхимиздат. - 1962. – 964 с.
65. В.Г. Хозин Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин // – Казань: Изд. Дом печати. - 2004. – 446 с.
66. Z. Liang Investigation of molecular interactions between (10, 10) single-walled nanotube and Epon 862 resin/DETDA curing agent molecules / Z. Liang et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – V. 365. – P. 228.
67. X.H. Zhang Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by multiwalled carbon nanotubes / X.H. Zhang et al. // *J Appl Polym. Sci.* - 2008. – V. 110. – P. 1351.
68. Q. Zhao Photo-thermal polymerization of nanotube/polymer composites: Effects of load transfer and mechanical strength / Q. Zhao, H.D. Wagner // *Philos R.Soc. London. Ser. A*. – 2004. – V. 362. – P. 247.
69. P. R. Thakre. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites / P. R. Thakre, Y. Bisrat, D. C. Lagoudas // *J. Appl Polym. Sci.* – 2010. – V. 116. – P. 191.
70. K.-T. Lau Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures / K.-T. Lau, D. Hui // *J. Carbon*. – 2002. – V. 40.
71. G.S. Zhuang Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites / G.S. Zhuang et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – V.

102.
– P. 3664.
72. Воронина Е.Н. Воздействие быстрых атомов на наноструктуры и полимерные композиты // диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / МГУ им. М.В. Ломоносова. Москва. - 2011.
73. Byrne MT, Gun'ko YK. // *Advanced Materials*. - 2010. –V. 22(15).
74. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Туранов А.Н., Аронин А.С., Карандашев В.К.. // *ФТТ*. - 2014. – Т. 56, № 3. - С. 553-559.
75. Жукалин Д.А. Морфология и ИК-спектроскопия клиноптилолита допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов, А.А. Яценко, Л.А. Битюцкая, А.Н. Лукин *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2014. - Т. 16, №1. - С. 23-26.
76. Битюцкая Л.А. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных минеральных систем допированных УНТ/ Л.А. Битюцкая, П.А. Головинский, Д.А. Жукалин, Е.В. Алексеева, С.В. Авилов, А.Н. Лукин // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2013. - Т. 15, №1. - С. 59-64.
77. Miao X., Qi Y., Li X., Wang Y., Li X., Tian F., Li H., Bian F., Wang J., Li X. // *Adv. Mat. Res.* - 2013. - V. 652-645. - P. 15-24.
78. Болотов В.В., Несов С.Н., Корусенко П.М., Поворознюк С.Н. // *ФТТ*. - 2014. - Т. 56, №. 9. -С. 1834 – 1838.
79. Eduardo Ruiz-Hitzky, Katsuhiko Ariga, Yuri Lvov. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials* // WILEY-VCH Verlagb GmbH & Co.KGaA. - 2008. – 522 p.
80. Patwardhan S.V., Mukherjee N., Steinitz-Kannan M., Clarson S.J. // *Chemical Communications*. – 2003. – P. 1122–1123.
81. Fennouh S., Guyon S., Livage J., Roux C. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2000. – V. 19. – P. 647–649.
82. Sugawara A., Kato T. // *Chemical Communications*. – 2000. – P. 487–488.

83. Yokoyama A., Gelinsky M., Kawasaki T., Kohgo T., Kunig U., Pompe W., Watari F. // *Journal of Biomedical Materials Research Part B.* – 2005. – V. 75B. – P. 464–472.
84. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // *Chemistry of Materials.* – 2003. – V. 15. – P. 3774–3780.
85. Gymez-Avilus A., Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2007. – V. 46. – P. 923–925.
86. Paul M.-A., Delcourt C., Alexandre M., Degeu P., Monteverde F., Rulmont A., Dubois P. *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2005. – V. 206. – P. 484–498.
87. Choy J.H., Kwak S.Y., Jeong Y.J., Park J.S. // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2000. – V. 39. – P. 4042–4045.
88. DosSantos D.S., Jr Goulet, P.J.G. Pieczonka, N.P.W. Oliveira, O.N. Jr, Aroca R.F. // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 10273–10277.
89. Burgos-Asperilla L., Darder M., Aranda P., Vozquez L., Vozquez M., Ruiz-Hitzky E. // *Journal of Materials Chemistry.* – 2007. DOI: 10.1039/b706011d.
90. Ruiz A.I., Darder M., Aranda P., Jimenez R., Van Damme H., Ruiz-Hitzky E. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2006. – V. 6. – P. 1602–1610.
91. Gu L., Elkin T., Jiang X., Li H., Qu L., Tzeng T.-Z.J., Joseph R., Sun Y.-P. // *Chemical Communications.* – 2005. – P. 874–876.
92. Silvano Garibaldi Carbon nanotube biocompatibility with cardiac muscle cells / Silvano Garibaldi // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 391–397.
93. Meike L. Schipper. A pilot toxicology study of single-walled carbon nanotubes in a small sample of mice / Meike L. Schipper, Nozomi Nakayama Ratchford, Corrine R. Davis, Nadine Wong Shi Kam, Pauline Chu, Zhuang Liu, Xiaoming Sun, Hongjie Dai and Sanjiv S. Gambhir // *Nature Nanotechnology* -2008. –V.3. – P.216 – 221.
94. Cellot G. / G. Cellot et al. // *Nature Nanotech.* - 2009. – V. 4. – P.126.
95. Mazzatenta A. / A. Mazzatenta et al. // *J. Neurosci.* - 2007. – V. 27. – P. 6931.
96. Malarkey E.B. / E.B. Malarkey // *Nano Lett.* - 2009. - V.9. – P. 264.
97. Ashby, W.R. *Journal of General Psychology.* – 1947. - V. 37. - P. 125.

98. Хакен Г. Синергетика. - М.: Мир. – 1980. - 404 с.
99. Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир. – 1981. - 420 с.
100. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир. - 1979. - 512 с.
101. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов // Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2001. - 160 с.
102. Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем. // М.: Янус-М. - 2002. - 290 с.
103. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы // - Новосибирск: Наука. - 1998. - 334 с.
104. Walker D.A., Kowalczyk B., Cruz M.O. and Grzybowski B.A. // *Nanoscale*. - 2011. - V. 3. - P. 1316-1344.
105. Бункин Ф.В. Термохимическое действие лазерного излучения / Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // УФН. – 1982. – Т. 138, №1. – С. 45-94.
106. Карабут Т.А., Лебедев-Степанов П.В. // Труды 52-й научной конференции МФТИ. - С. 28.
107. Лебедев-Степанов П.В., Карабут Т.А., Рыбак С.А. // Сборник Российского акустического общества. М: ГЕОС. – 2009. – С. 36.
108. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. – 2010. - Т. 5-6. - С. 54.
109. Курдюмов С.П. Режимы с обострением. Эволюция идеи. –М.: Наука. - 1998. – 255 с.
110. Galaktionov V. A., Vazquez J. L. // *J. Discrete and contin. dynamical systems*. - 2002. - V. 8, № 2. – P. 399-433.
111. Самарский А.А. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений / Самарский А.А., Галактионов В.А. и др. // - М.: Наука. - 1987. - 480 с.

112. Змитренко Н.В., Курдюмов С.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. –1978. -Т.26. - №9.
113. Тихонов А. Н., Самарский А. А. и др. // Док. АН СССР. – 1967. - Т. 173, №4. – С. 808-811.
114. Князева Е.Н. Основания синергетики / Князева Е.Н., Курдюмов С.П. // СПб.: Алетейя. - 2002. – 414 с.
115. Лобанов А.И. Нестационарные структуры в модели свертывания крови / Лобанов А.И, Старожилова Т.К. // Новое в синергетике: Взгляд в третье тысячелетие. – М.: Наука. - 2002. – С. 346-367.
116. Капица С.П. // Успехи физ. Наук. – 1996. - Т.166. - № 1. - С. 63-80.
117. Самарский А.А., Еленин Г.Г. и др. // Док. АН СССР. – 1977. - Т. 237, № 6.
118. Еленин Г.Г., Курдюмов С.П., Самарский А.А. // ЖВМиМФ. – 1983. – Т. 23, №2. - С. 380-390.
119. Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Карабут Т.А., Рыбак С.А. // Акустический журнал. - 2010. – Т. 5. – С. 613.
120. Белоусов Б. П. Периодически действующая реакция и её механизм / Б. П. Белоусов // Сб. рефератов по радиационной медицине. – Москва. - 1959. - С. 145–148.
121. Zhabotinsky A. M. Autowave processes in a distributed chemical system / A. M. Zhabotinsky, A. N. Zaikin // J. theor. Biol. - 1973. - V. 40. - P. 45–61.
122. Вавилин В.В. Воздействие ультрафиолетового излучения на автоколебательное окисление производных малоновой кислоты / В.В. Вавилин, А. М. Жаботинский, А. Н. Заикин // Журн. физ. хим. - 1968. - Т. 42. - С. 3091.
123. Field R. J. Oscillations in chemical systems. iv. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction / R. J. Field, R. M. Noyes // J. Chem. Phys. - 1974. - V. 60. - P. 1877–1884.
124. Winfree A. T. The timing of biological clocks / A. T. Winfree // New York: Sc. Am. Lib. - 1987. – 199 p.

125. Pacault A. Chemical evolution far from equilibrium / A. Pacault // Synergetics. - 1977. – V. 2. - P. 133–154.
126. Boissonade J. Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system / J. Boissonade, P. De Kepper // J. Phys. Chem. - 1980. - V. 84. - P. 501–506.
127. Kepper P. De. A systematically designed homogeneous oscillating reaction: The arsenite-iodatechlorite system / P. De Kepper, I. R. Epstein, K. Kustin // J. Am. Chem. Soc. - 1981. - V. 103. - P. 2133.
128. V. Castets Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern / V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper // Phys. Rev. Lett. - 1990. - V. 64. - P. 2953–2956.
129. W. Y. Tam Sustained spiral waves in a continuously fed unstirred chemical reactor / W. Y. Tam, W. Horsthemke, Z. Noszticzius, H. L. Swinney // J. Chem. Phys. - 1988. - V. 88. - P. 3395–3396.
130. Q. Ouyang Sustained patterns in chlorite–iodide reactions in a one-dimensional reactor/ Q. Ouyang, V. Castets, J. Boissonade et al. // J. Chem. Phys. - 1991. - V. 95. - P. 351.
131. Тарасевич Ю.Ю. Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке / Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М. // Журнал технической физики. - 2007. - Т. 77, №2. - С. 17-21.
132. Гегузин Я.Е., Капля // Научно-популярная серия АН СССР, 2-ое доп. изд. - М.: Наука. - 1977. – 161 с.
133. Файгль Ф. Капельный анализ неорганических веществ /Файгль Ф., Ангер В. // - М.: Мир. – 1976. – Т. 1,2. – 390 с., 320 с..
134. Алфимов М.В. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц / Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А., Алиевский В.М., Лебедев-Степанов П.В. // Российские нанотехнологии. - 2006. - Т. 1, № 1-2. - С. 127-133.

135. Лебедев-Степанов П.В. Управление самосборкой ансамблей модифицированных коллоидных частиц в микрокаплях раствора / Лебедев-Степанов П.В., Громов С.П., Молчанов С.П., Чернышов Н.А., Баталов И.С., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Шевченко Н.Н., Меньшикова А.Ю., Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. - 2011. - Т. 6, № 9-10. - С. 72-78.
136. Андреева Л.В. Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли / Андреева Л.В., Новоселова А.С., Лебедев-Степанов П.В., Иванов Д.А., Кошкин А.В., Петров А.Н., Алфимов М.В. // Журнал технической физики. - 2007. - Т. 77, № 2. - С. 22-30.
137. Deegan R.D. et.al. // Phys.Rev.E. - 2000. - V. 62. - P. 756-765.
138. C.F.Gauss Theorie der Geslalt von Flbssigkeiten // Leipzig. – 1903.
139. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. // - М.:Наука. - 1987. - 840 с.
140. Pauchard L., Parisse F., Allian C.//Phys. Rev. E. - 1999. – V. 59. - P. 3737-3740.
141. Anderson D.M., Davis S.H. // Phys. of Fluids. - 1995. – V. 7. - P. 248-265.
142. Fisher D.J. // Langmuir. - 2002. – V. 21, № 9. – P. 3972-3980.
143. Kumar G., Prabhu K.N. // Adv. in Colloid and Interface Sci. - 2007. – V. 133. - P. 61.
144. Bulone D., Martorana V., San Biagio P.L. // Biophysical Chemistry. - 2001. – V. 91. - P. 61.
145. Popov Y. // Phys. Rev. E. - 2005. - V. 71. - P. 036313.
146. Bin Su A miniature droplet reactor built on nanoparticle-derived superhydrophobic pedestals / Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang // Nano Research. - 2011. - V. 4, №3. - P. 266-273.
147. Xuemei Zhang One plus Two: Supramolecular Coordination in a Nano-Reactor on Surface / Xuemei Zhang, Yongtao Shen, Shuai Wang, Yuanyuan Guo, Ke Deng, Chen Wang, Qingdao Zeng // Scientific Reports. - 2012. –V. 2, №.742.
148. Bormontov E.N. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters / Bormontov E.N., Ganin A.A., Bityutskaya L.A. // Proceedings of SPIE. – 2013. - V. 8700. - P. 870011(9).

149. Манченко Л.В. Аэросил, его свойства, применение и технические условия. / Л.В. Манченко. - Львов: Изд-во Каменяр. - 1965. - 33 с.
150. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. (Eds.) // Wiley-VCH, Weinheim. - 2007. - 521 p.
151. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. // -М.: Физматлит. - 2008. - 454 с.
152. Ковалева Т.А., Холявка М.Г., Гольтяев М.В., Битюцкая Л.А., Колтаков И.А. // Биотехнология. - 2011. – Т. 3. - С. 50-56.
153. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин // – М.:Недра. - 1987. – 176 с.
154. Смит Дж. Химия цеолитов и катализ на них. // - М.:Мир. – 1980. - Т. 1. - С. 11–13.
155. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита // – М.:Москва. – 1976. - 781 с.
156. Wang S. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment / Wang S., Peng Y. // Chemical Engineering Journal. – 2010. - V. 156, №1. - P. 11–24.
157. Rahmani A.R. Use of Ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite / Rahmani A.R., Mahvi A.H. // Global NEST Journal. – 2006. - V. 8. – P. 146.
158. Пономарева О.А. Физико-химические и каталитические свойства цеолитных материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой / Пономарева О.А., Тимошин С.Е., Князева Е.Е., Ордомский В.В., Ющенко В.В., Куликов Н.С., Зайковский В.И., Иванова И.И. // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85, № 12. - С. 2253.
159. Бельчинская Л. И. Адсорбция формальдегида на минеральных нанопористых сорбентах, обработанных импульсным магнитным полем / Бельчинская Л. И., Ходосова Н.А., Битюцкая Л.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45, № 2. - С. 218-221.
160. Новикова Л.В. Каталитическая активность природных имодифицированных сорбентов, используемых в качестве наполнителей клеевых композиций / Новикова Л.В., Стрельникова О.Ю., Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Ресснер Ф. // Актуальные направления научных

- исследований XXI века: теория и практика. - 2014. – Т. 2-1 (7-1). - С. 392-397.
161. Ходосова Н.А. Сорбция формальдегида и воды природными и термообработанными клиноптилолитом и монтмориллонитом / Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Анисимов М.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12, № 3. - С. 445-452.
162. Аникина Н.С. Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ спектрофотометрическим методом / Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золоторенко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В., Щур Д.В. // Сб.трудов Международной конференции ICHMS. - 2003.
163. Sivaraman N. et al. // 185th Meet. of the Electrochemical Society of America. - 1994. – P. 1211.
164. Ruoff R.S. et al. // Journal of Physic Chemistry. - 1993. – V. 97. - P. 3379.
165. Scrivenns W.A., Tour J.M. // J. Chemical Society Chemical Communication. - 1993. - P. 1207.
166. Zhou X et. al. // Fullerene Scince Technology. - 1997. - V. 5(1). - P. 285.
167. U. Müller, K. K. Unger // Zeolites. - 1988. –V. 8. – P. 154-156.
168. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, //Am. Chem. Soc. – 1951. - № 73. – P. 373-380.
169. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг // - М.:Мир. - 1984. – 306 с.
170. Вячеславов А. С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: методическая разработка / А. С. Вячеславов, Е. А. Померанцева, Е. А. Гудилин // – М.: МГУ. - 2006. - 47 с.
171. Вячеславов А. С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: методическая разработка / А. С. Вячеславов, М. Ефремова // – М.: МГУ. - 2011. - 65 с.
172. Micromeritics Asap 2000/2020 Analyser user Manual. - Режим доступа: <http://ru.scribd.com/doc/104105027/ASAP-2020-Service-Manual-1>.

173. H. Lauron-Pernot Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids / H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa // *Appl. Catal.* – 1991. - V. 78, №2. – P. 213-225.
174. Y. Ono Selective reactions over solid base catalysts / Y. Ono, T. Baba // *Catal. Today.* – 1997. – V.38, №3. – P. 321-337.
175. H. Lauron-Pernot Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks / H. Lauron-Pernot // *Cat. Rev.* – 2006. –V. 48. – P. 315-361.
176. M. Huang Reactions of methylbutynol on alkaliexchanged zeolites. A Lewis acid-base selectivity study / M. Huang, S. Kaliaguine // *Catal. Lett.* – 1993. – V. 18. – P. 3373-3389.
177. U. Meyer Application of basic zeolites in the decomposition reaction of 2-methyl-3-butyn-2-ol and the isomerization of 3-carene / U. Meyer, W. F. Hoelderich // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 1999. – V. 142, №2. – P. 213-222.
178. P. Kuśtrowski Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂ / P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, F. Roessner // *Mater. Res. Bull.* -2004. – V. 39, № 2. – P. 263-281.
179. Эберли П. Е. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / П. Е. Эберли // - М.:Мир. - 1981. - Т. 2. - 461 с.
180. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова // – М.:Химия. - 1985. – 224 с.
181. Вerveйко Д.В., Вересокин А.Ю. // Ученые записки. Электронный журнал Курского государственного университета. – 2009. – Т. 3. - С. 6 -13.
182. Лоскутов А.Ю. Введению в синергетику / А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов // -М.: Наука. – 1990. – 272 с.
183. Уокер Дж. Ф. Формальдегид / Дж. Ф. Уокер // - М.:Госхимиздат. - 1957. - 608 с.

184. Янченко Л.И. Механизм образования и структура фрактальных агрегатов фуллерита: дис. канд. физ.-мат. Наук: 01.04.07 / Янченко Лариса Ивановна. - Воронеж. - 1999. – 115 с.
185. Becke A. D. // J. Chem. Phys. - 1993. – V. 98. - P. 5648.
186. Yang H. Isolation of a small Carbon Nanotube: The Surprising Appearance of D5h(1)-C90 / Yang H., Beavers M., Wang Z., Jiang A., Liu Z., Jin H., Mercado B.Q., Olmstead M.M., Balch A.L. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2009. - V. 48. - P. 1-6.