

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Бормонтов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: Калинин Юрий Егорович, доктор физико-математических наук, профессор, Воронежский государственный технический университет, кафедра физики твердого тела, заведующий

Максимов Александр Иванович, кандидат физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова, кафедра микро- и нанoeлектроники, доцент

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита состоится "19" ноября 2015 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, Воронежский государственный университет, ауд. № 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета, с авторефератом – на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ – <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан 18 сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дрождин Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 нанокomпозитов 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 биокомпонента.

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 154 страницах машинописного текста, включая 83 рисунка, 13 таблиц и список литературы из 186 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность темы диссертации. Описаны основные задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы и публикациях.

Первая глава носит обзорный характер и состоит из трех разделов. В *разделе 1.1* обобщены литературные данные по получению, свойствам и применению композитных материалов на основе УНТ. В *разделе 1.2* описаны свойства и применение гибридных материалов на основе УНТ. *Раздел 1.3* посвящен процессам, методам и структурам самоорганизации в наносистемах. На основе проведенного анализа литературы формулируются цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора исходных материалов и методов исследования самоорганизованных композитных и гибридных наноструктур на их основе.

При изучении самоорганизации в наносистемах требуются нанореакторы, обеспечивающие протекание в активных средах нелинейных процессов, таких как АВП. В работе использовалась модель испаряющейся капли. В таком нанореакторе возникают гидродинамические неустойчивости, контролируемые совокупностью пространственно-распределенных параметров: температуры, давления насыщенных паров, концентрации, поверхностного натяжения, вязкости, трения. Важную роль генерации и поддержания АВП имеют динамически-

меняющийся объем и форма нанореактора. Конкуренция тепловых потоков при высыхании капли приводит к возникновению обратной положительной связи, определяющей образование ДС.

При изучении реакционной способности УНТ в качестве второго компонента бинарных наносистем использовались материалы с ковалентными и ионными химическими связями, удовлетворяющие следующим критериям: размер и соразмерность, гидратируемость и дегидратируемость, наличие заряда, наличие функциональных свойств. Для эксперимента рассматривались углеродные нанотрубки полученные методом CVD: Nanocyl-7000 (NANOCYL S.A., Бельгия) с длиной ~ 3 мкм; MWCNT (Bayer, Германия) с длиной ~2 мкм и короткие УНТ (~ 0.5 мкм) полученные электродуговым методом. Исходя из критерия соразмерности и чувствительности величины поверхностного натяжения взвесей УНТ к длине нанотрубок, при выполнении работы предпочтение отдавалось коротким УНТ.

Использовались следующие неорганические, органические и биологические материалы: углеродные нанотрубки, аморфный и кристаллический диоксид кремния SiO_2 , квантовые точки CdS, энзим глюкоамилаза, триглицинсульфат TGS, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, цеолит клиноптилолит $(\text{Na}_2\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Использовались материалы, как сертифицированные, так и полученные в лабораторных условиях. В качестве модельной системы для изучения диссипативных процессов и структур была выбрана наносистема SiO_2 -УНТ.

Экспериментальная реализация капельного гидродинамического нанореактора с распределенными параметрами технологически проста. Смешение дозированных капель коллоидных взвесей нанотрубок и второго компонента на гидрофильной (гидрофобной) подложке осуществляется при комнатной температуре, с последующим естественным испарением диспергирующей среды – воды. Средний объем капли до 5-10 мкл, диаметр капли на подложке - 3-5 мм, средняя высота – 1 мм. *In situ* контролируются кинетика фазообразования и динамика тепловых ДС.

При изучении процессов агрегации и синтеза, а также структуры и свойств композитных и гибридных структур на макро-, микро, и наномасштабе использовался комплекс методов: оптическая микроскопия; атомно-силовая микроскопия (АСМ); растровая электронная микроскопия (РЭМ); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ); рентгеновская дифрактометрия (РД); инфракрасная спектроскопия (ИК); анализ размера частиц методом динамического рассеяния света (ДРС); тепловизионный контроль; измерение поверхностного натяжения методом висящей капли; глюкозооксидазный метод определения каталитической активности; метод тестовой каталитической реакции конверсии метилбутинола; метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале (ВН).

Третья глава посвящена исследованию динамики морфологии и теплофизических характеристик в системах на основе коротких УНТ в высыхающей капле при формировании наноструктур: SiO_2 -УНТ, CdS - УНТ, CaSO_4 - УНТ, TGS - УНТ, клиноптилолит – УНТ.

Исходные УНТ представляли собой массив коротких (< 0.5 мкм) как одностенных, так и многостенных углеродных нанотрубок. Коллоидные водные взвеси исходных компонентов и систем на их основе предварительно диспергировались ультразвуком. Капли коллоидных взвесей наносились на чистую гидрофильную подложку монокристаллического кремния и другие токопроводящие подложки. Все исследования проводились при нормальных условиях.

Процесс агрегации *in situ* при испарении водных взвесей УНТ, других исходных компонентов и систем на их основе контролировался оптическим микроскопом с цифровой регистрацией; кинетика теплофизических процессов в ИК-диапазоне – тепловизором (температурная чувствительность 20 мК)

При визуальном наблюдении агрегации коротких углеродных нанотрубок в высыхающей капле выявлены характерные этапы процесса. Первоначально происходит испарение свободной воды (индукционный этап). В режиме плоской капли на этапе самоорганизации наблюдается усиление гидродинамических турбулентных потоков и агрегация. Агрегация фрактальных кластеров имеет колебательный характер по типу коагуляция-разрушение. На последнем этапе самоорганизации происходит спонтанная (~ 1 с) агрегация и образование конечной структуры. Спонтанно сформированная конечная структура агрегатов обладает иерархическим самоподобием (рис. 1b, 1c).

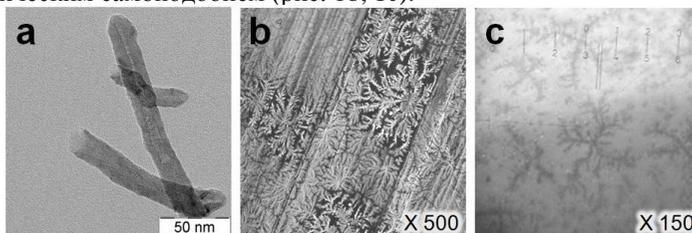


Рис. 1. (a) - ПЭМ исходных трубок, (b) – РЭМ, (c) - оптическая микроскопия фрактально агрегированных УНТ.

При теплофизических исследованиях агрегации УНТ наблюдаются три этапа формирования структур: индукционный, самоорганизации и релаксации системы к равновесным условиям. На первом этапе при испарении в течение 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 быстротекущие (~ 10 с), распределенные во времени и пространстве, температурные волны с нарастанием амплитуды от 0.2 до 0.9 К (рис. 2b). Этим волнам, на тепловом портрете поверхности капли, соответствуют гидродинамические периодические структуры (рис. 2a). 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.

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.

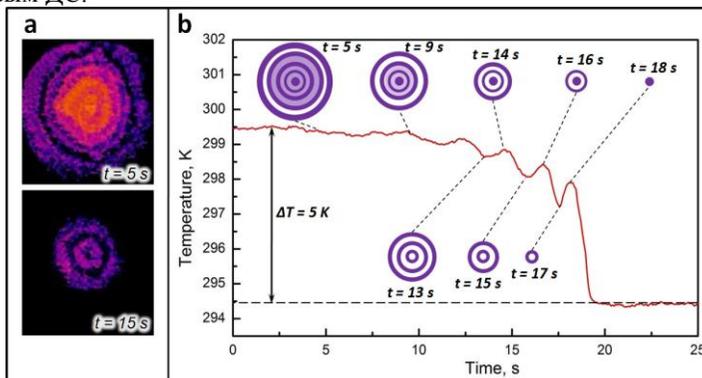


Рис. 2. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ. Тепловой портрет капли (а) и автоволновые колебания температуры (б).

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). Для системы $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ заметно изменяются амплитудно-частотные характеристики (рис. 3б). Длительность АВП для SiO_2 – 25, а для $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ – 100 с.

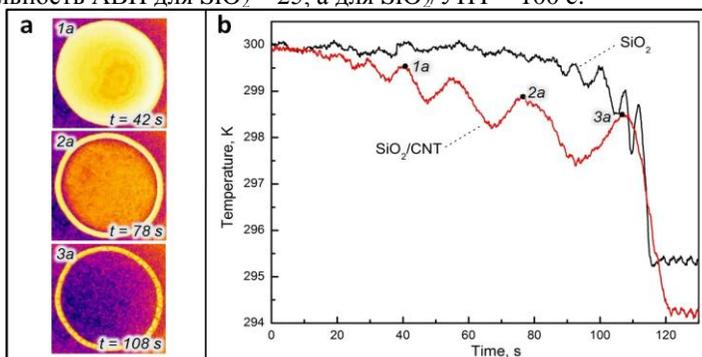


Рис. 3. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли при взаимодействии SiO_2 с УНТ. Тепловой портрет высыхающей капли $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ (а) и автоволновые колебания температуры диссипативных структур SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ (б).

Теплофизические исследования процессов формирования наноструктур во всех изученных системах показали общность и закономерность 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 4. Как видно, ДС образуется в любой точке системы, что свидетельствует о системном характере наблюдаемого явления.

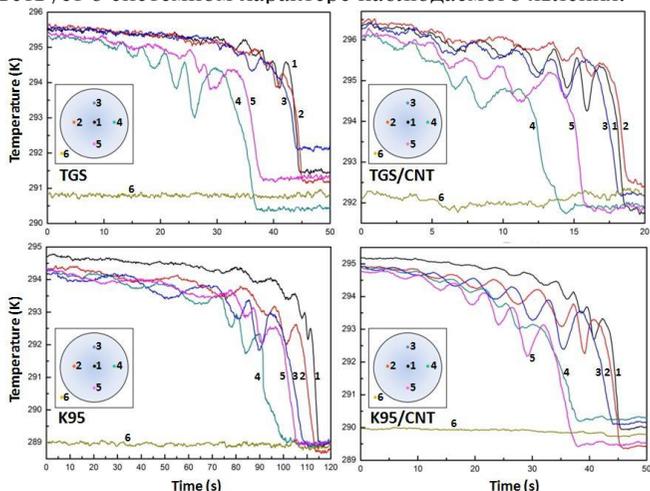


Рис. 4. Семейство автоволновых ДС на этапе самоорганизации в различных точках испаряющейся капли при формировании наноструктур TGS/УНТ и K95/УНТ в сравнении с исходными компонентами.

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. 5).

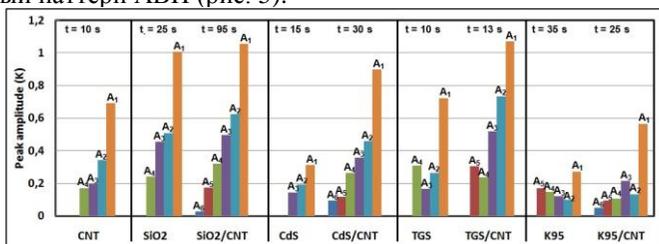


Рис. 5. Гистограммы амплитуд колебаний A и длительность процесса t при АВП ДС для различных систем.

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.

Четвертая глава посвящена характеристике наноструктур на основе УНТ полученных при АВП нафазной самоорганизации в следующих системах: CdS - УНТ, CaSO₄ - УНТ, TGS - УНТ, клиноптилолит - УНТ, глюкоамилаза – УНТ, SiO₂ – 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 нанопаз.

Фрактальный синтез. Наиболее характерным морфологическим паттерном взаимодействия УНТ в бинарных системах являются фракталы. Образующиеся при этом наноструктуры чувствительны к природе второго компонента (рис. 6а, рис. 7).

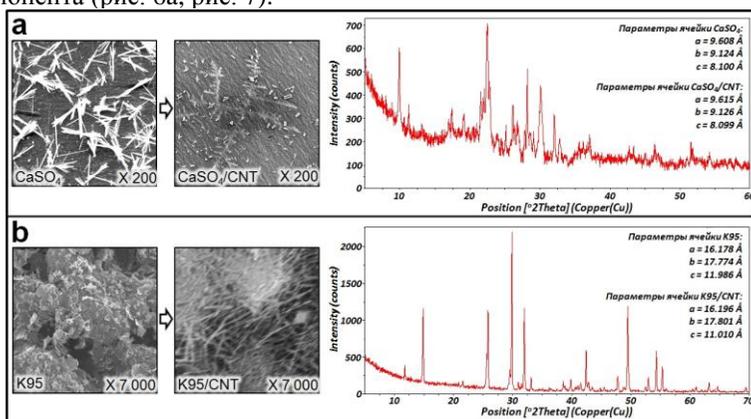


Рис. 6. Формирование нанопаз композитных материалов CaSO₄/УНТ (а), K95/УНТ (б) и их дифрактограммы с измененными параметрами элементарной ячейки.

Образование «соединений» фрактального типа происходит по квазихимическому сценарию и требует определенного стехиометрического соотношения компонентов. Взаимодействие характеризуется морфологическими преобразованиями, изменением параметров кристаллической решетки (рис. 6) и ИК-спектров (рис. 8). Это свидетельствует о встраивании УНТ в матрицу кристаллической решетки второго компонента.

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

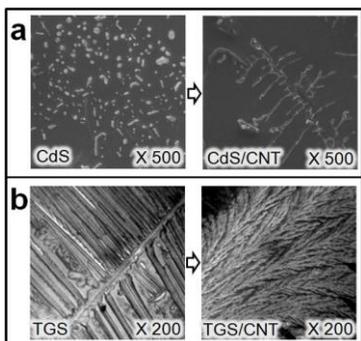


Рис. 7. Фрактальные композитные наноструктуры CdS/УНТ (а) и TGS/УНТ (б) в сравнении с исходными компонентами.

Иммобилизация фермента глюкоамилазы на углеродных нанотрубках использована для получения гибридной биологической структуры глюкоамилаза/УНТ на кремнии. При иммобилизации проявляются способность УНТ к взаимодействию с глобулярными белками без ослабления исходных функциональных свойств биокомпонента. Благодаря адаптивным свойствам УНТ расширены функциональные возможности глюкоамилазы, в сравнении с нативным ферментом. Повышается каталитическая активность, которая сохраняется в широком интервале температур, вплоть до 100°C. Возникают новые функциональные свойства – устойчивость каталитической активности к pH раствора.

Холодный синтез кристаллических наночастиц. При наночастичном взаимодействии коротких УНТ и аморфного нанодисперсного (~ 7 нм) SiO₂ 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). При увеличении дисперсности SiO₂ до 200 нм происходит фрактальный синтез.

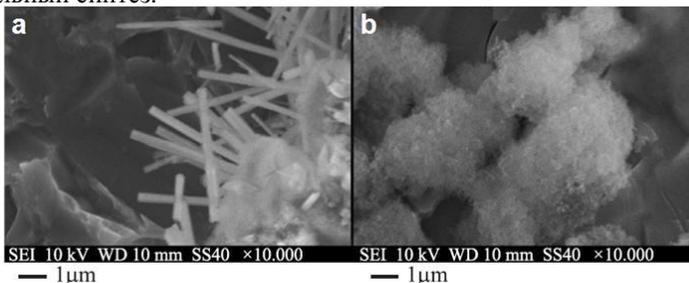


Рис. 9. Стержневые (а) и сферические (б) самоорганизованные структуры SiO₂/УНТ.

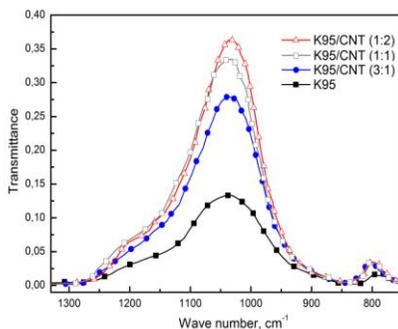


Рис. 8. ИК-спектры клиноптилолита (K95) и композитных структур K95/УНТ при различных соотношениях компонентов.

Идентификация полученных фаз методами ПЭМ, РЭМ, элементного анализа и рентгеновской дифрактометрии выявила образование нанофазы карбида кремния. Анализ дифрактограмм полученных фаз наноструктуры SiO₂/УНТ указывает на образование нанофазы карбида кремния гексагональной кристаллической структуры политипа 4Н, пространственной группы C⁴_{6v}-P6₃mc.

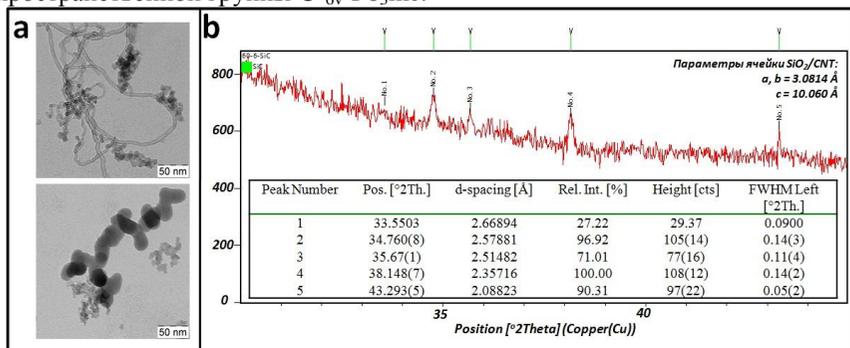


Рис. 10. Морфология и дифрактограмма нанофазы карбида кремния образующегося в наносистеме SiO₂ - УНТ.

Механизм взаимодействия в наносистеме SiO₂-УНТ рассмотрен в рамках модели активного центра, возникающего на границе шапка/остов УНТ. В качестве активного центра рассмотрен переходный слой примерно равный 3.7 Å, обусловленный несоизмерностью колец атомов углерода остова и шапки УНТ.

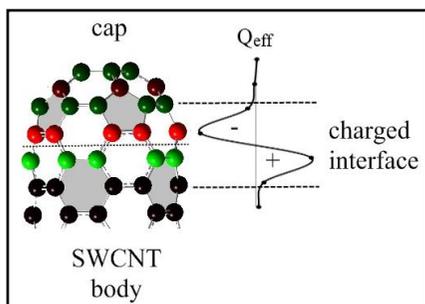


Рис. 11 Модель активного центра короткой УНТ.

УНТ (табл.1). Заряды быстро сходятся к значениям $Q_{\text{eff}}(\text{cap}) = -0.041 \div -0.037$ а.е. и $Q_{\text{eff}}(\text{body}) = 0.035 \div 0.038$ а.е. для УНТ длиной более 1.1 нм (а.е. – атомные единицы). Граничные стороны пентагонов шапки и гексагонов остова ориентированы перпендикулярно оси трубки, что определяет локализацию заряда в активном центре (рис. 11).

В качестве модельной нанотрубки выбрана закрытая кресельная УНТ (5,5), длиной от 0.7 до 6.1 нм. Моделирование электронной структуры УНТ проводилось методом теории функционала плотности в приближении LSDA и V3LYP с использованием программного комплекса Gaussian09. Установлено перераспределение электронной плотности, что приводит к перераспределению эффективного заряда на границе шапка/остов

Таблица 1. Перераспределение заряда в интерфейсе шапка/остов УНТ (5,5). $Q_{\text{eff}}(\text{cap})$, $Q_{\text{eff}}(\text{body})$ – эффективный заряд атомов углерода кольца шапки и остова нанотрубки.

Число атомов УНТ, N	60	70	80	90	100	150	200	250
Длина УНТ, nm	0.67	0.80	0.92	1.04	1.16	1.77	2.39	3.00
$Q_{\text{eff}}(\text{cap}) \cdot 10^{-2}$, а.у.	0	-2.6	-2.9	-3.8	-3.7	-4.0	-3.9	-4.1
$Q_{\text{eff}}(\text{body}) \cdot 10^{-2}$, а.у.	0	5.9	3.6	4.0	3.7	3.8	3.5	3.6

Численные эксперименты по оценке роли активного центра УНТ при взаимодействии с SiO_2 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-ваальсового взаимодействия.

Модель активного центра объясняет формирование структур различного типа. Учитывая динамические условия высыхающей капли, капиллярные течения, нарастающую концентрацию компонентов, расстояние между ними не является постоянным. При статистическом сближении наноразмерного SiO_2 с заряженным активным центром УНТ происходит как локальный синтез оксикарбидной фазы, так и спонтанная агрегация.

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 ($\sim 1 \text{ с}$) агрегация (синтез) с формированием конечного твердофазного продукта.

6. При нанофазном взаимодействии компонентов в наносистемах SiO_2 -УНТ, CdS - УНТ, CaSO_4 - 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/УНТ 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 к рН раствора и термостабильность вплоть до 100°C.

9. В системе SiO₂-УНТ произведен холодный синтез нанофазы карбида кремния гексагональной кристаллической структуры политипа 4Н, пространственной группы C_{6v}⁴-P6₃mc.

Основные публикации автора по теме диссертационного исследования в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертации

1. Жукалин Д.А. Формирование наноструктур из коллоидных растворов диоксида кремния и углеродных нанотрубок / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Л. Голощапов, Л.А. Битюцкая // Письма в ЖТФ. - 2015. - Т.41. - №4. - С. 1-6.

2. Битюцкая Л.А. Тепловые диссипативные структуры при агрегации углеродных нанотрубок в высыхающей капле / Л.А. Битюцкая, Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, А.А. Фролов, В.А. Буслов // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, №4. - С. 425-430.

3. Zhukalin D.A. Cold fusion of silicon carbide in SiO₂-CNT colloidal nanosystem / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, D.L. Goloshchapov, L.A. Bityutskaya, F. Roessner // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, №4. - С. 431-438.

4. Жукалин Д.А. Об электростатическом взаимодействии в наносистемах на основе коротких углеродных нанотрубок / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. - 2014. - №3. - С. 5-19.

5. Жукалин Д.А. Формирование функциональных бионаноструктур глюкоамилаза-УНТ-SiO₂-Si / Д.А. Жукалин, Е.Л. Макарова, М.И. Черных, Л.А. Битюцкая, Т.А. Ковалева // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, №3. - С. 273-277.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

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 / П.В. 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. Электрические 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. - I. 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. - I. 3. - P. 266-273.