

# Нанорозмірні вуглецеві матеріали

Основні напрямки досліджень:

- Структура та електрофізичні властивості структурно різних форм вуглецю та інтеркальованих сполук на їх основі;
- Дослідження спін-залежних транспортних, магнітних властивостей низькорозмірних вуглецевих наноструктур (одно- та багатостінні нанотрубки, 2D графіти), модифікованих ( або інтеркальованих) перехідними металами
- Розробка та дослідження новітніх композиційних матеріалів включаючи полімерні нанокомпозити на основі структурно різних форм нановуглецю.

Тематика досліджень охоплює як фундаментальні наукові аспекти так і прикладні. Фундаментальні результати досліджень властивостей вуглецевих матеріалів, отримані в рамках проектів держбюджетних тем стали основою для продовження прикладних досліджень з метою впровадження цих результатів у виробництво. Такі дослідження проводяться в рамках проектів УНТЦ (Український Науково-Технічний Центр):

1. Проект УНТЦ «Розробка нового класу матеріалів на основі модифікованого графіту» (1998-2001).
2. Проект УНТЦ Нанокомпозитні метал-графітові структури (2002-2005)
3. Проект УНТЦ «Новітні нанокарбон-полімер композити з підвищеними екрануючими та

тепловими властивостями”(2010-2013).

Дослідження проводяться в тісній міжкафедральній та міжфакультетській співпраці (радіофізичний, хімічний, біологічний факультети).

Актуальність досліджень вуглецевих матеріалів підтверджується зацікавленістю зарубіжних колег. Так багаторічна наукова кооперація у галузі створення та дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктурних вуглецевих матеріалів та композитів на їх основі існує між науковими колективами лабораторії «Фізичне матеріалознавство твердого тіла» Київського національного університету імені Тараса Шевченка та фізичним факультетом Технічного університету Ільменау (науковий керівник проф. П. Шарф), Інститутом фізико-хімічного матеріалознавства Страсбурзького університету (науковий керівник д-р Ф. Ле Норманд). В рамках такої наукової кооперації співробітники лабораторії беруть участь в міжнародних програмах та проектах під керівництвом ст.н.с., д.ф.-м.н. Мацуй Л.Ю.:

- ВМВФ проект “Polymer-carbon nanotube composites for advanced application” (2007-2009, Координатори проекту: проф. П. Шарф (Технічний Університет Ільменау, Німеччина) та д.ф.-м.н. Л.Ю. Мацуй (КНУ, Україна);
- проект «DNIepro» n 19748VA (2009-2010), «Propriétés magnétiques de nanoparticules encapsulées dans des structures carbonées». Координатори проекту: д-р Ф. Ле Норманд (Інститут фізико-хімічного матеріалознавства м. Страсбург, Франція) та д.ф.-м.н. Л.Ю. Мацуй (КНУ, Україна);
- проект ECONET «Nanocarbon-transition metals composites for spintronics» (2009-2010),

Координатори проекту: д-р Ф. Ле Норманд (Інститут фізико-хімічного матеріалознавства, м. Страсбург, Франція) та д.ф.-м.н. Л.Ю. Мацуй (КНУ, Україна);

- **програма ARTUS (2007-2010)**, «Propriétés magnétiques de nanoparticules encapsulées dans des structures carbonées». Координатори програми: д-р Ф. Ле Норманд (Інститут фізико-хімічного матеріалознавства, м. Страсбург, Франція) та д.ф.-м.н. Л.Ю. Мацуй (КНУ, Україна);

- **Спільний науково-дослідний проект Україна-Німеччина. Полімерні композити на основі вуглецевих нанотрубок для практичного застосування, 2008-2009 ;**

- **Україно-російсько-французька програма “Alsace/Russie-Ukraine” Grant (#NN-4)**

- **Українсько-,біларусько-французька програма “ECONET” Grant (#NN-4)**

- **Проект “Новітні нанокompозитні матеріали на основі низькорозмірних вуглецевих систем для електромагнітних екранів” в рамках міжнародної програми НАТО „Наука за мир та безпеку”** (грант № 984243). Учасники проекту: Київський університет імені Тараса Шевченка (Україна), Університет Ільменау (Німеччина), Інститут Матеріалознавства (Франція), Бен-Гурін Університет (Ізраїль). Реалізація цього проекту передбачає не тільки



Студент 5-го курсу Прокопов Олександр під час стендової доповіді на конференції 2nd Ukrainian-French School-Seminar «Carbon Nanomaterials: Structure and Properties» с.Берегове, Крим

створення дослідних зразків матеріалів але і їх впровадження в промислове виробництво.

В рамках цих спільних досліджень не тільки співробітники лабораторії, а і студенти-магістри, аспіранти проходять стажування в лабораторіях партнерах. Наприклад, в Технічному Університеті Ільменау проходили стажування в 2007 р. Мацуй Денис під час навчання в магістратурі, в 2008 р. Лазаренко Олександра під час навчання в аспірантурі, а в 2011 та 2012 рр. Сагалянов Ігор під час навчання в магістратурі.

Співробітники кафедри, які займаються цим науковим напрямком, регулярно представляють свої результати на міжнародних конференціях CARBON, ISIC, EMRS. Систематично організовуються та проводяться міжнародні конференції, де здійснюється обмін досвідом із закордонними колегами:

- 1st Ukrainian-French School-Seminar "Carbon Nanomaterials: Structure and Properties" Beregove, Crimea, Ukraine, 14 - 16 September, 2009.
- Ukrainian-German Symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology", Beregove, Crimea, Ukraine, 06 - 10 September, 2010.
- 4th German-Ukrainian Symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology", 18 -20 September, 2012, Ilmenau, Germany.
- 2nd Ukrainian-French School-Seminar «Carbon Nanomaterials: Structure and Properties», Beregove, Crimea, Ukraine, 16-20 September, 2013.



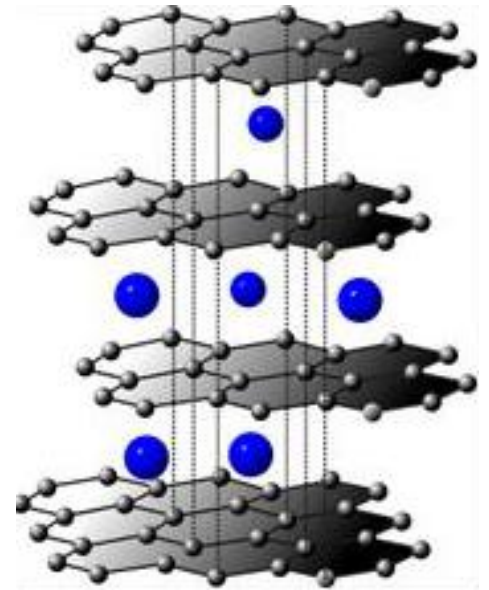
Аспірантка Перец Юлія під час  
стендової доповіді на конференції 2nd  
Ukrainian-French School-Seminar  
«Carbon Nanomaterials: Structure and

Студенти та аспіранти, що займаються даним науковим напрямком беруть участь у конкурсах на державні та приватні стипендії, виграють гранти:

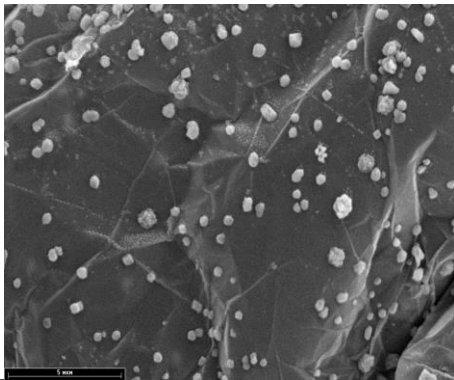
- Мацуй Денис під час навчання в магістратурі був стипендіатом за програмою «Завтра.UA» фонду Віктора Пінчука;
- Лазаренко Олександра під час навчання в аспірантурі отримувала державну академічну стипендію ім.М.Грушевського та стипендію від компанії “Токуо Воекі” ;
- Сагалянов Ігор під час навчання в магістратурі в 2012 р. отримав грант за програмою «100+100+100» на стажування в будь-якому ВУЗі світу.

Наукові дослідження по даному напрямку були започатковані на кафедрі загальної фізики у середині 70-х років минулого сторіччя. Перші роботи, авторами яких були Харьков Є.Й, Мацуй Л.Ю., присвячені дослідженню кінетичних властивостей, зокрема, низькотемпературної провідності, провідності у магнітному полі, явищу Хола в сильно нерівноважних вуглецевих системах, якими є штучні вуглеграфітові матеріали з різним ступенем структурної досконалості.

На початку 80-х років були розпочаті роботи по створенню та дослідженню електротранспортних властивостей низько розмірних вуглецевих матеріалів – інтеркальованих сполук графіту. Інтеркальовані сполуки графіту є природними двовимірними електронними системами, в яких носії струму переміщуються переважно у напрямку, паралельному площинам графіту. Таким чином, система носіїв заряду в інтеркальованих сполуках низьких стадій являє собою вироджений двовимірний електронний газ, двовимірність якого пов'язана з особливостями будови електронної структури інтеркальованих сполук графіту. Можливість змінювати кристалічну структуру зразків шляхом використання різних типів вуглецевих матеріалів для інтеркалювання, зміною типу інтеркалянту і номеру стадії сполуки робить інтеркальовані сполуки ідеальним модельним матеріалом для вивчення фізичних властивостей двовимірних структур.



**Інтеркаляція**



Електронно-мікроскопічний знімок фрагменту поверхні частинки ТРГ-Ni

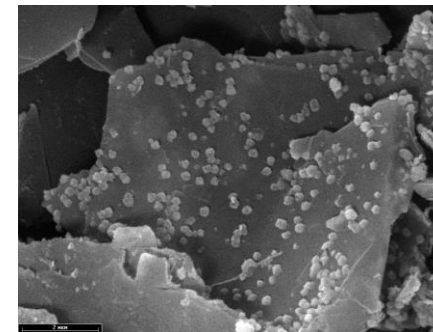
Довгий час, не зважаючи на вагомі досягнення в області хімії та фізики інтеркальованих сполук графіту, не було розроблено загальних уявлень про фізичні механізми їх утворення та існування. В лабораторії під керівництвом д.ф.м.н. проф. Харькова Є.Й. за участі д.ф.м.н. Мацуй Л.Ю., д.ф.м.н. Лисова В.І. та к.ф.м.н. Вовченко Л.Л. розроблено фізичну модель існування ІСГ, на основі якої створено термодинамічну теорію існування інтеркальованих сполук графіту, яка базується на фундаментальних положеннях рівноважної термодинаміки: умовах

міжфазної рівноваги та рівняннях термодинаміки для бінарних розчинів. В рамках розробленої теорії вперше отримані рівняння, що визначають температурну область термодинамічної стійкості кожної стадії в інтеркальованих сполуках графіту, температура стабільного існування інтеркалянту в ІСГ, а також встановлено, що відносна парціальна зміна ентропії при переході молекул із чистого конденсованого стану інтеркалянту в шари інтеркалянту в графіті є від'ємною, що вказує на більш упорядкований стан інтеркалянту в графіті, ніж в чистому інтеркалянті, і не залежить від температури. Ці висновки дозволяють визначати широкий спектр технологічних параметрів отримання інтеркальованих сполук графіту заданої стадії для різних типів інтеркалянтів.

З метою виявлення можливості модифікування структурно різних вуглецевих структур перехідними металами та їх сполуками для використання їх як матеріалів для спінтроники проведено цикл досліджень та одержані нові результати, які є суттєвим внеском у розвиток знань щодо механізмів утворення інтеркальованих сполук (ІСГ), на основі структурно різних вуглецевих форм, вуглецевих матеріалів поверхнево модифікованих перехідними металами и т. ін., виявлення закономірностей зміни фізичних властивостей цих матеріалів при зміні температури, складу, термодинамічних умов утворення тощо. Зокрема:

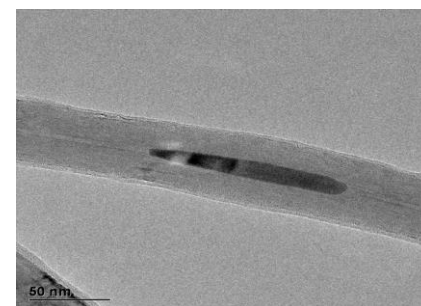
- встановлено механізми утворення інтеркальованих сполук на основі структурно різних вуглецевих матеріалів, включаючи невпорядковані графітові матеріали, нанотрубки, графени та запропонована термодинамічна модель існування інтеркальованих сполук графіту, в рамках якої розраховані температури термодинамічної стабільності ІСГ

- встановлено закономірності зміни механізмів транспортних, магнітотранспортних властивостей при формуванні графітової структури, інтеркалюванні, модифікуванні поверхні, зміні температури, зокрема, вперше виявлено аномальну поведінку електроопору, термо-ерс в області низьких температур для інтеркальованих сполук на основі структурно недосконалих форм вуглецю, багатшарових вуглецевих нанотрубок, що пов'язано з проявом ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв струму, які в цих матеріалах носять двомірний характер;



Фрагменти частинок порошку ультра-дисперсний графіт-Co

- запропонована термодинамічна модель процесу терморозширення інтеркальованих сполук, яка базується на переході інтеркалянту з одного конденсованого стану (інтеркалянт у шарах ІСГ) до іншого конденсованого стану (чистий інтеркалянт), описується в рамках запропонованої термодинамічної моделі. Встановлені закономірності процесу терморозширення для інтеркальованих сполук різних типів, вплив типу та концентрації інтеркалянту, дисперсності вихідного графіту, температури та швидкості нагріву на морфологію і фізичні властивості терморозширеного графіту. В рамках технології терморозширення запропоновані методи отримання графітових нанопластинок (плівок) на основі графіту.



ПЕМ зображення зразків ВНТ, модифікованих залізом



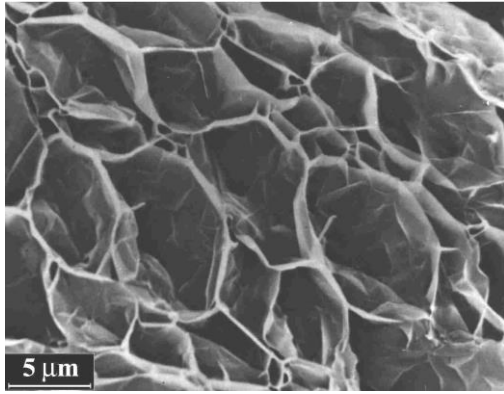
✓ виявлено аномальні зміни кінетичних властивостей (електроопір, термо-ерс), акустичних властивостей в ІСГ з хлоридами металів при зміні температури та встановлено, що вони пов'язані з фазовими перетвореннями в шарі інтеркалянту типу “квазікристалічний” – “квазірідкий” стан, що приводить до утворення «рідини» мобільних іонів в шарі інтеркалянту і виникненню міграційної та поляризаційної ерс ;

✓ виявлено аномальний ефект Хола у системах ІСГ-Со, Fe, який пов'язаний зі значною спін-орбітальною взаємодією між електронами провідності та носіями струму в шарі інтеркалянту за рахунок формування феро- (антиферо-) магнітних кластерів ІСГ в матриці графіту; та ефект значного лінійного магнітоопору в системах ВОПГ-Со, Fe, обумовлений лінійною залежністю енергетичного спектру в ІСГ низьких стадій;

✓ встановлено ефект асиметричного щодо напрямку магнітного поля магнітоопору в системах неупорядкований графіт-Со, Fe, пов'язаний з неоднорідним характером намагнічуваності та холівського опору вздовж зразка, що обумовлено дисперсією ІСГ кластерів за розміром;

Суттєвий внесок у розвиток цього напрямку був зроблений д.ф.м.н. Мацуй Л.Ю., к.ф.м.н. Вовченко Л.Л., к.ф.м.н. Овсієнко І.В. та к.ф.м.н. Коцюбою А.М, к.ф.м.н. Мацуй Д.В.

На початку 2000-х років у лабораторії під керівництвом д.ф.м.н. Мацуй Л.Ю. за участі к.ф.м.н. Вовченко Л.Л., к.ф.м.н. Овсієнко І.В. були започатковані роботи по створенню композиційних матеріалів на основі структурно різних форм. Суть підходів, які використовуються при створенні нанокomпозитних матеріалів з необхідним рівнем регульованих електричних, електродинамічних, теплових та механічних характеристик для створення захисних екранів від електромагнітного



Електронно-мікроскопічний знімок  
фрагменту поверхні частинки ТРГ

випромінювання, матеріалів з регульованими теплофізичними властивостями, матеріалів для потреб наноелектроніки, машинобудування, електро- і радіотехніки полягають в наступному:

- використання супердисперсних вуглецевих наповнювачів, таких, як ультрадисперсний графіт, терморозширений графіт, нанографіт, вуглецеві нанотрубки та нанотрубки, піддані функціоналізації з метою деагломерації частинок наповнювача і підвищення активації процесів взаємодії компонентів на межі їх розділу;

- застосування полімерного компоненту, здатного до утворення сильних хімічних зв'язків з поверхнею структурно різних форм нанокarbonу з метою покращення структурних (зокрема, механічних) властивостей і підвищення стабільності фізико-хімічних характеристик КМ щодо дії зовнішніх чинників; .

- виявлення нових явищ і ефектів, зумовлених активною взаємодією при зміні вмісту та типу компонентів, що забезпечує регульований рівень фізико-хімічних властивостей композитів.

Дослідження в галузі розробки композиційних вуглецевих матеріалів призвели до створення цілого ряду нових матеріалів на основі терморозширеного графіту, невпорядкованих вуглецевих матеріалів, нанотрубок з необхідним рівнем регульованих електричних, електродинамічних, теплових та механічних характеристик для створення:

- захисних екранів від електромагнітного випромінювання;
- матеріалів з регульованими теплофізичними властивостями;

- матеріалів для потреб наноелектроніки, машинобудування, електро- і радіотехніки.

В рамках даного цикла робіт:

✓ Встановлено закономірності процесів утворення композитів полімер-нанокарбон з використанням різних типів нанокарбону (ультрадисперсний графіт, терморозширений графіт, фулерени, вуглецеві нанотрубки), в тому числі нанокарбону, підданого функціоналізації та хімічній модифікації наноструктурним металом.

✓ Розроблено наукові основи режимів синтезу, запропоновані методи та розроблені схеми хімічної модифікації нановуглецевого компонента в залежності від його структури та морфології поверхні, які дозволяють отримати нановуглецевий матеріал декорований по поверхні та в міжшаровому просторі частинками перехідного металу (нікель, кобальт, залізо) розмірами від 1 до 5 нм, а також отримати на поверхні нанокарбонного компонента функціональні комплекси, що містять катіони металу і створення нових наноконструктивів з нановуглецевим компонентом різного структурно-фазового складу, розподіленим в полімерній матриці.

Встановлено закономірності протікання та механізми процесів тепло- та електропереносу, фізико-механічних процесів та процесів взаємодії електромагнітного випромінювання і наноконструктивів, що містять структурно різні нановуглецеві компоненти. Виявлено нові явища і ефекти при збудженні в умовах дії зовнішніх полів (теплових, електричних, електромагнітних та силових, опромінювання), зокрема:

✓ запропонована модель електропровідності композиційних матеріалів нановуглець-полімер, яка базується на врахуванні особливостей розмірності, морфології частинок нановуглецю при формуванні провідної сітки з частинок наповнювача в непровідній матриці та визначені закономірності утворення типу неперервного кластеру в залежності від морфології наповнювача;

✓ показано, що теплопровідність КМ нановуглець-епоксидна смола не має перколяційного характеру, що пов'язано з фононним механізмом теплопровідності як в наповнювачі, так і в матриці та запропоновані моделі та механізми для опису теплопровідності таких матеріалів, які враховують структурно морфологічні особливості частинок нановуглецевого наповнювача, їх поруватість, концентрацію, анізотропію;

✓ встановлено закономірності зміни електродинамічних характеристик КМ нановуглець-епоксидна смола в діапазоні середніх, високих і надвисоких частот в залежності від розмірності, морфології частинок, їх кутової орієнтації в композиті з метою їх подальшого використання як захисних екранів від електромагнітного випромінювання;

✓ розвинута теорія поглинання мікрохвильового випромінювання двокомпонентними КМ. Виявлено резонансний характер поглинання мікрохвильового випромінювання КМ з наповнювачем у вигляді подрібнених масивів вуглецевих нанотрубок з частковим заповненням феромагнітним матеріалом.

Суттєвий внесок у розвиток цього напрямку був зроблений д.ф.м.н. Мацуї Л.Ю., к.ф.м.н. Вовченко Л.Л., к.ф.м.н. Овсієнко І.В, к.ф.м.н Лазаренко О.А.

За результатами досліджень за даним науковим напрямком було захищено такі дисертації:

Структура та електрофізичні властивості вуглеграфітових матеріалів і інтеркальованих сполук на їх основі. Здобувач: Мацуї Л. Ю. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук (2005 р.)

Електричні та теплові властивості полімерних композитів з нановуглецевим наповнювачем. Здобувач: Лазаренко О.А.. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (2012 р.)

Вплив структурно-морфологічного складу нановуглецевих матеріалів з нанотрубками на електротранспортні властивості. Здобувач: Лень Т.А. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (2012 р.)

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень створено два спецкурси для студентів фізичного факультету “Фізика вуглецевих матеріалів” та “Нанорозмірні вуглецеві структури”, виданий навчальний посібник “Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі”, автори І.В. Овсієнко, Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, вид. НВП “Видавництво “Наукова думка” НАН України”, 2009, 129 стор.

Співробітниками лабораторії було розроблено та запатентовано ряд нових матеріалів, придатних для використання в якості каталізаторів доокиснення угарного газу та синтезу аміаку, в якості електродів літійових батарей та при створенні різних типів ущільнень. Результати досліджень розроблених матеріалів відображені у наступних найбільш важливих публікаціях та патентах:

Є.І.Харьков., В.І.Лисов, Л.Ю.Мацуй, Л.Л.Вовченко, М.Ф.Цуруль, Н.О.Морозовська. Пристрій для одержання терморозширеного графіту. Патент на винахід N 33777A, 15.02.2001, бюл.1;

Пат. 40256A Україна, МПК6 C01B31/04 Спосіб одержання металізованого терморозширеного графіту /Харьков Є.І., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовська Н.О; заявник і патентовласник КНУ ім. Т.Г. Шевченка. – №2000116217; заявл. 02.11.2000; опубл. 16.07.2001, Бюл.№6.

Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Іщенко О.В., Захаренко М.І., Бабич М.Г. Спосіб одержання каталізатора для очищення технологічних газів від угарного газу. Патент на винахід UA N 9585U від 17.10.2005, бюл.10)