

УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОНЕНТ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Логинов Д.В., Пикулев В.Б., Логинова С.В.

Петрозаводский государственный университет

В работе приведены результаты рентгенографических исследований и описаны особенности структуры компонентов композитных материалов на основе измельченной микрокристаллической целлюлозы.

Целлюлозная матрица с наночастицами кремния отличается высокой деградационной стойкостью фотолуминесцентного сигнала. Введение фуллеренов в качестве третьей нанодисперсии материала, как и воздействие озона, приводит к стабилизации люминесценции при ультрафиолетовом фотовозбуждении, что может быть связано с протеканием конкурирующих процессов адсорбции водорода и кислорода на поверхности кремниевых наночастиц. Изменение ионной проводимости пористой целлюлозной матрицы при воздействии озона может быть использовано для разработки эффективных детекторов озона. Присутствие углерода в аморфно-кристаллическом виде в качестве наполнителя композита приводит к возникновению в образце не только ионной, но и электронной проводимости, однако процессы перераспределения объемного заряда остаются зависящими исключительно от ионной составляющей тока. Увеличение общего тока, протекающего в этом случае через прессованный образец, снижает требования к усилению сигнала при разработке датчиков озона.

Описание образцов и их компонентов

Нанокристаллическая целлюлоза была получена методом ультразвукового диспергирования микрокристаллической целлюлозы в смеси соляной и серной кислот [1]. Указанным способом может быть получен порошок, состоящий из кристаллических фрагментов целлюлозы, средний размер которых не превышает 100 нм. Источником кремниевых монокристаллов был порошок кремния, приготовленный механическим и ультразвуковым диспергированием пористого кремния в растворе изопропанола. Исходный пористый кремний был приготовлен по хорошо апробированной технологии электрохимического травления монокристаллической кремниевой пластины марки КДБ-1 в спиртовом (1 : 1 vol.) растворе 40%-й HF [1, 2]. Детально технология получения пористого кремния и наноструктурированной целлюлозы описана в [1, 2].

Образец экстракт (смесь) фуллеренов был получен в результате высокотемпературной обработки графита, путем отделения смеси фуллеренов от графитовой составляющей, с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматическим разделением. Были использованы электроды спектральные марки СЭ d12*400 по ТУ 303-96 ИЛЕА. 757351.048.

Порошок аморфного углерода был получен в электродуговой плазме с графитовыми электродами в атмосфере гелия.

Методика приготовления композитов

Для дальнейших исследований были использованы следующие виды трёхкомпонентных композитов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Способ приготовления и обозначения образцов трёхкомпонентных нанокompозитов

Состав	Способ приготовления	Обозначение в тексте
Нанокремний + НКЦ + экстракт фуллеренов (смесь)	В виде прессованной таблетки	Композит № 1
	В виде суспензии	Композит № 1с
Нанокремний + НКЦ + аморфный углерод (сажа)	В виде прессованной таблетки	Композит № 2

В исследуемых образцах пропорция объемов составляющих компонентов выглядела следующим образом: 1 часть нанокремния : 1 части углеродного порошка : 30 частям целлюлозы для композита в виде таблетки. Каждая часть компонента разводилась в одинаковом количестве растворителя (для углеродсодержащих порошков использовался тетрагидрофуран, для остальных – изопропанол), затем все три части смешивались, легкая фракция, не содержащая тетрагидрофуран, отделялась для использования и диспергировалась в течение 30 мин. в УЗ ванне. Полученная суспензия выливалась в чашку Петри, выпаривание растворителя происходило при комнатной температуре. Из полученного вещества светлого цвета формировались таблетки прессованием под давлением 0.26 МПа. Цвет получившихся таблеток варьировался от светло-коричневого до черного.

Результаты рентгенографического эксперимента

Кривые распределения интенсивности рассеяния образцов углеродных компонентов получены на дифрактометре ДРОН-6.0 на CuK α и MoK α -излучениях в геометрии на прохождение и на отражение.

Для устранения агрегации фуллеренов использовалось диспергирование раствора в УЗ ванне в течение 60 мин. Для анализа нами использовались три исходных порошка, ИК-спектры поглощения которых приведены на рис. 1. Полученные спектры 1-3 являются хорошо известными идентификаторами фуллеренов [3].

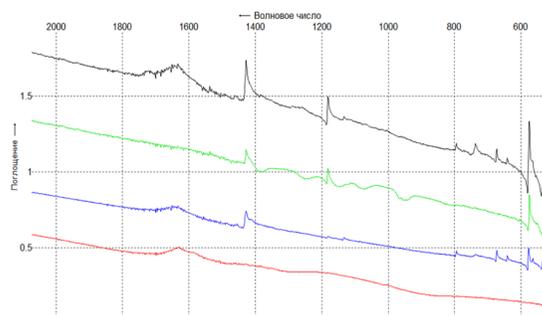


Рисунок 1. ИК-спектры третьего компонента нанокompозита, использованного в исследованиях. Кривая 1 – смесь фуллеренов (экстракт, содержащий 71.31% C₆₀, 22.29% C₇₀, 3.05% C₇₆, 1.90% C₈₄, менее 1% иных примесей), 2 – порошок чистых фуллеренов C₆₀, 3 – порошок чистых фуллеренов C₇₀, 4 – порошок аморфного углерода

Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния I(2 θ) двухкомпонентного нанокompозита, композита №1 (с экстрактом фуллеренов), экстракта фуллеренов и теоретически рассчитанных рентгенограмм для фуллеритов C₆₀ и C₇₀ по данным работ [4], [5] представлено на рис. 2.

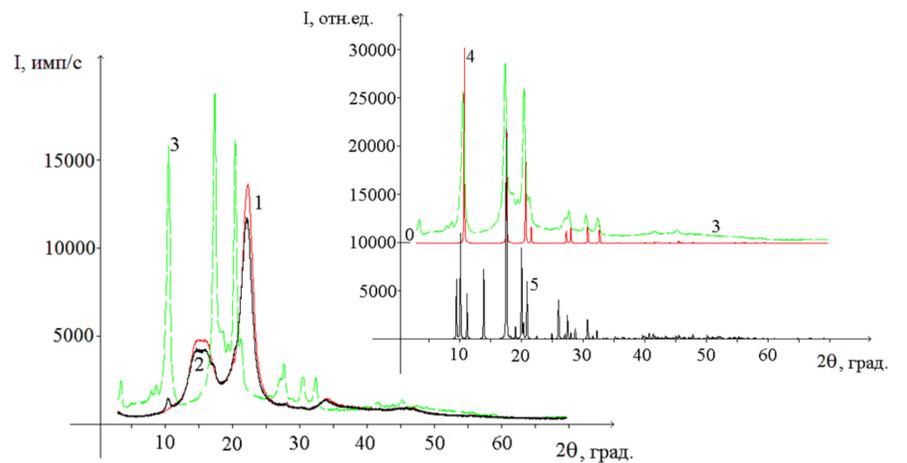


Рисунок 2. Рентгенограммы: (а) двухкомпонентного нанокompозита (1), композита №1 (2), экстракта фуллеренов (3); (б) экстракта фуллеренов (3) и теоретически рассчитанные для фуллеритов C₆₀ (4) и C₇₀ (5)

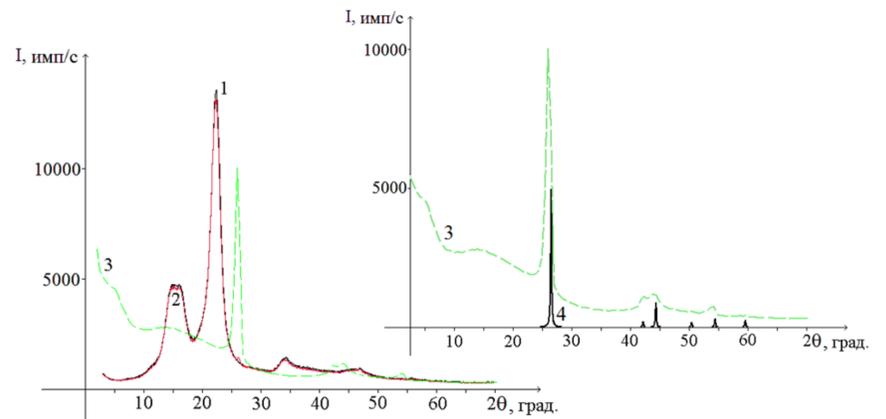


Рисунок 3. Кривые распределения интенсивности рассеяния: (а) двухкомпонентного нанокompозита (1), нанокompозита №2 (2), углеродного порошка (3); (б) углеродного порошка (3) и теоретически рассчитанной для гексагонального графита (4).

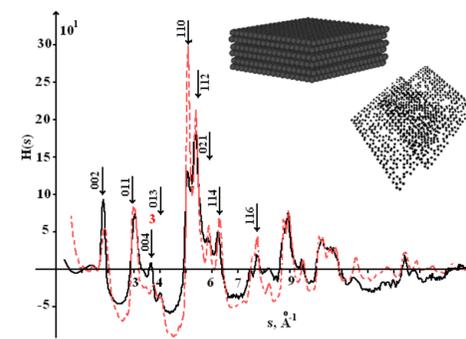


Рис. 4. Кривые s – взвешенных интерференционных функций: (—) – композита № 2, (---) – теоретический расчет для механической смеси кластеров

Таблица. 2. Значения радиусов r_i и размытий σ_i , координационных сфер и координационные числа N_i , рассчитанные для аморфного углерода, в сравнении с соответствующими данными для гексагонального графита; s – расстояние в сетке.

№ сф.	Гексагональный графит		Углеродный порошок		
	$r_i, \text{Å}$	$N_i, \text{ат.}$	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	$N_i, \text{ат.}$
1	1.42с	3.0	1.44	0.19	2.8±0.1
2	2.46с	6.0	2.43	0.06	4.0±0.1
3	2.84с	3.0	2.78	0.30	5.2±0.2
4	3.35	1.0	3.30	0.00	0.8±0.1
5	3.68	15.0	3.75	0.22	10.1±0.3
6	4.27	21.0	4.26	0.25	11.6±0.4
7	5.01	30.0	4.99	0.40	27.4±0.3
8	5.41	6.0	5.41	0.35	2.5±0.5
9	5.67с	3.0	5.72	0.28	15.1±0.5
10	6.08	30.0	6.13	0.14	14.2±0.7
11	6.57	26.0	6.50	0.18	18.3±0.8
12	7.06	36.0	7.00	0.3	31.2±0.8
13	7.31	24.0	7.31	0.28	13.7±1

1. Pikulev, V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite / V. Pikulev, S. Loginova, V. Gurtov // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – P. 426-1-6.
 2. Пикулев В.Б., Логинова С.В., Гуртов В.А. Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов «кремний-целлюлоза» // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 15. С. 74–81.
 3. Kuzmany, H. Infrared spectroscopy of fullerenes / H. Kuzmany, R. Winkler, T. Pichler // J. Phys.: Condens. Matter. – 1995. – Vol. 7. – P. 6601-6624.
 4. Dorset, D. Disorder and the molecular packing of C₆₀ buckminsterfullerene: a direct electron-crystallographic analysis / D. L. Dorset and M. P. McCourt // Acta Cryst. – 1994. – Vol. A50. – P. 344-351.
 5. Smaalen, S. Low-temperature structure of solid C₇₀ / S. van Smaalen, V. Petricek, J. L. de Boer, M. Dusek, M. A. Verheijen, G. Meijer // Chemical Physics Letters. – 1994. – Vol. 223. – P. 323-328.