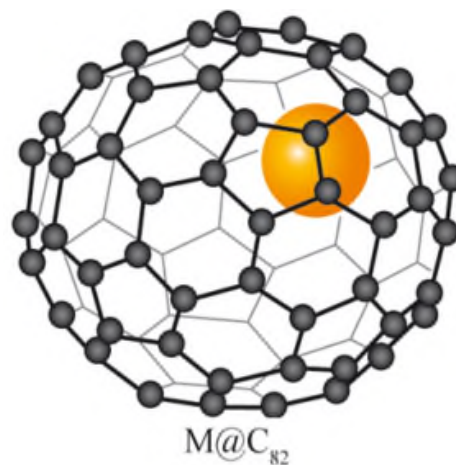


# Лаборатория нейтронных физико-химических исследований

*В. Т. Лебедев*

2016



# Что главное ?

## Углеродные структуры

Множество форм:

**Алмаз, Графит, Графен, Нанотрубка, Фуллерен**

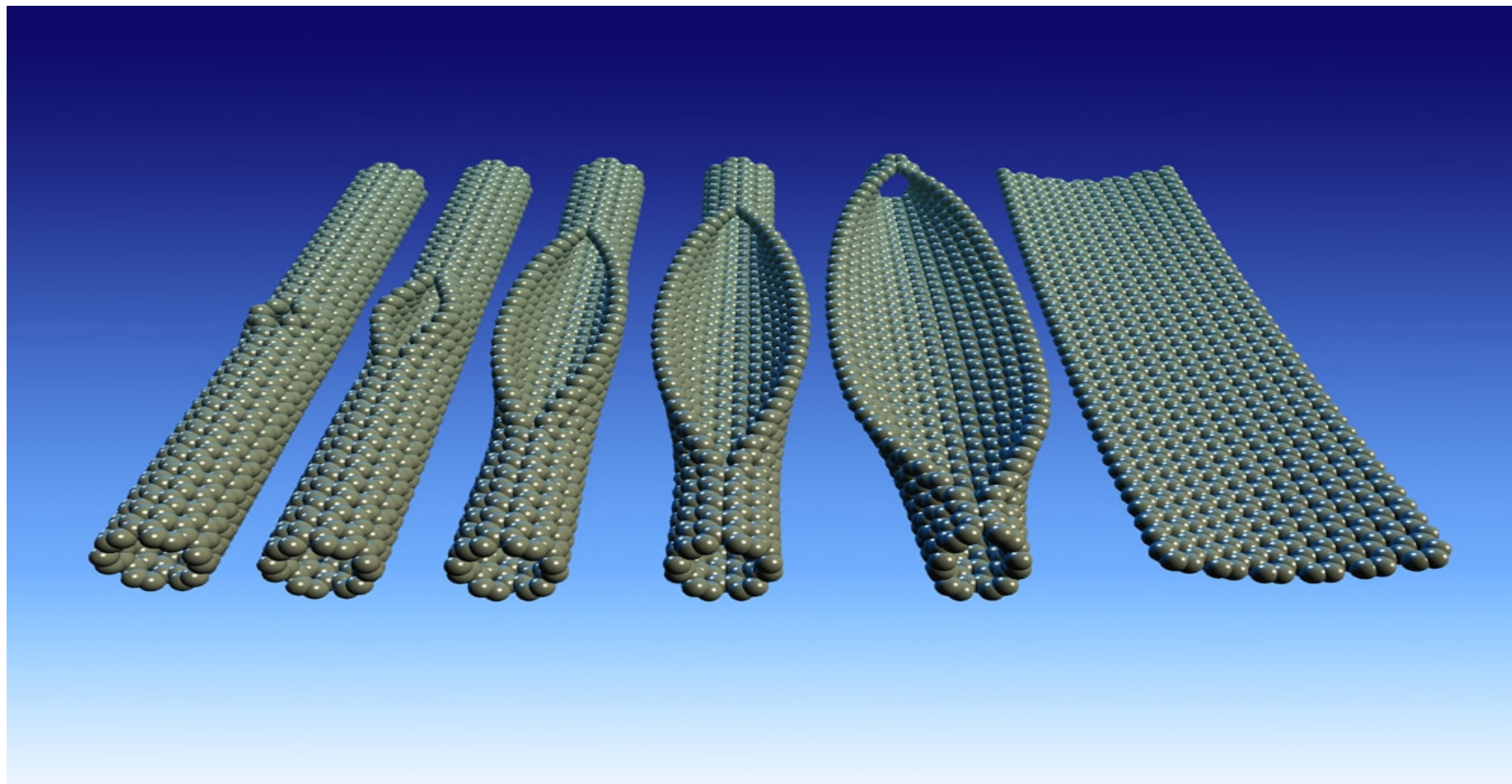
От медицины (сердечный клапан) – до ракетной техники

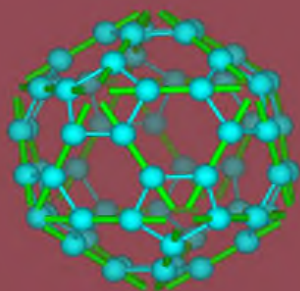
Точка плавления углерода – самая высокая для известных веществ  
**4800-4900 K** при условии давлений выше **110 бар**

Свойство углерода – активная сублимация при давлениях ниже  
**110 бар,  $T > 3000 K$**

**При вхождении ракеты в атмосферу сублимация углерода с оболочки – уносит избыточную энергию**

# Углеродные структуры в России






# ПРОИЗВОДСТВО ФУЛЛЕРЕНОВ

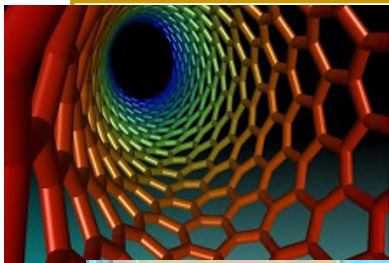


№	Производство фуллеренов и изделий с ними	Контакты	Цены (прайсы)
1	<b>ФБГУ ПИЯФ,</b> Лаборатория нейтронных физико-химических исследований	Россия, <b>Лен.обл, Гатчина</b> , Орлова Роща Web: <a href="http://nrd.pnpi.spb.ru/lnpci/index.htm">http://nrd.pnpi.spb.ru/lnpci/index.htm</a> Телефон: 8 (813) 71 46881	
2	<b>Научно-производственная компания «НеоТекПродукт»</b>	Россия, <b>Санкт-Петербург</b> , Петергоф, Ул. Фабричная, д. 1, лит. А2 E-mail: <a href="mailto:fullerenes@neotechproduct.ru">fullerenes@neotechproduct.ru</a> Телефон: +7 (812) 365-41-61 Факс: + 7 (812) 412-31-63	есть
3	<b>ЗАО ИЛИП</b>	Адрес 197022, <b>Санкт-Петербург</b> , Инструментальная ул., д. 6, оф. 205 тел./факс (812) 234-2731 (812) 234-9859 E-Mail <a href="mailto:post@ilip.itc.etu.ru">post@ilip.itc.etu.ru</a> <a href="mailto:post@ilip.ru">post@ilip.ru</a> Internet <a href="http://www.ilip.itc.etu.ru">http://www.ilip.itc.etu.ru</a> <a href="http://www.ilip.ru">http://www.ilip.ru</a>	есть
4	<b>Nanofull</b>	E-mail: <a href="mailto:info@nanofull.ru">info@nanofull.ru</a> Web: <a href="http://www.nanofull.ru">www.nanofull.ru</a> Тел: +7 (812) 946 72 24 По вопросам приобретения: +7 (903) 113 73 57	есть
5	<b>ООО «НПО Фуллерен»</b>	Адрес: Россия 400131 г. <b>Волгоград</b> , ул. Маршала Чуйкова, 33 Сайт: <a href="http://www.korund34.ru/">http://www.korund34.ru/</a>	нет
6	<b>ООО НПФ «Эстиум»</b>	187000 Россия, <b>Ленинградская обл., г. Тосно</b> , Московское шоссе, д. 27а.	нет
7	<b>ООО «НАНОПОЛИМЕР»</b>	Сайт: <a href="http://www.nanopolimer.ru">www.nanopolimer.ru</a> E-mail: <a href="mailto:post@nanopolimer.ru">post@nanopolimer.ru</a> Тел. +7 (495) 369-60-18 +7 (800) 100-61-77 Адрес: 111141, Россия, г.Москва, ул. Электродная, дом 2, стр. 1	нет
8	<b>Компания VIM GROUP</b>	Адрес <b>140050, Московская область,</b> <b>Люберецкий район,</b> <b>г. Красково</b> , ул. Вокзальная, д. 36А, оф. 25А Телефон моб. <b>(926) 094-64-63</b> Городской <b>(495) 501-51-09</b>	нет
9	<b>НПП КМТ</b>	Адрес: 190103, <b>Санкт-Петербург</b> , ул.10-я Красноармейская, 17, офис 245 Тел./факс: +7 (812) 575 00 81 Эл.почта: <a href="mailto:info.cmt15@gmail.com">info.cmt15@gmail.com</a> Сайт: <a href="http://nanocarbon.com.ru">http://nanocarbon.com.ru</a>	нет

# G Гграфены



№	Производство графенов и изделий с ними	Контакты	Цены (прайсы)
1	<b>ООО «АкКо Лаб»</b>	129110, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65, стр. 1 Контактный телефон: +7(495)684-49-10 E-mail: <a href="mailto:akkolab@gmail.com">akkolab@gmail.com</a>	Стоимость уточняйте по телефону +7(495)684-49-10
2	<a href="#">НаноТехЦентр, ООО</a>	<a href="#">НаноТехЦентр, ООО</a> <b>Адрес</b> Россия, Тамбовская область, Тамбов, 39200, ул. Советская, 51 <b>Сайт:</b> <a href="http://nanotc.all.biz">http://nanotc.all.biz</a>	есть
3	 <b>Graphene Lab</b>	Internet: <a href="http://www.graphene-russia.com/контакты">http://www.graphene-russia.com/контакты</a>	Заявка на сайте
4	<b>Русграфен, ООО, Москва</b>	<b>Москва, Россия</b> <b>г. Протвино Лесной бульвар 8 – 125</b> <b>сайт: <a href="http://320635.ru.all.biz">http://320635.ru.all.biz</a></b>	есть

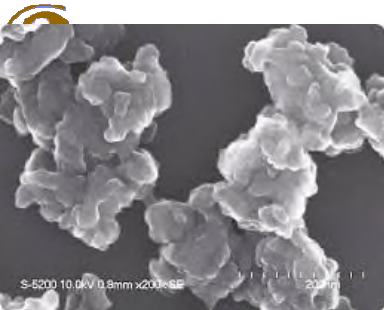


# Нанотрубки





№	Производство нанотрубок и изделий с ними	Контакты	Цены (прайсы)
1	<a href="#">НаноТехЦентр, ООО</a>	Россия, Тамбовская область, <b>Тамбов</b> , 39200, ул. Советская, 51 Сайт: <a href="http://nanotc.all.biz">http://nanotc.all.biz</a>	есть
2	<b>ООО "ЦУТНУМ, ООО</b>	Россия, Кемеровская область, <b>Кемерово</b> , 650003, Кемерово Сайт: <a href="http://107377.ru.all.biz">http://107377.ru.all.biz</a>	есть
3	<b>НПП «Центр нанотехнологий»</b>	Россия, 111024, г. <b>Москва</b> , ул. Авиамоторная, д.55, к.31. комн. 113 Телефон: +7 (903) 249-3047 Факс: +7 (495) 544-4160 E-mail: <a href="mailto:cnt@dealtom.ru">cnt@dealtom.ru</a> Сайт: <a href="http://dealtom.ru/">http://dealtom.ru/</a>	есть
4	<b>OCSiAl Russia</b>	107078, Россия, <b>Москва</b> , ул. Каланчевская, 29, стр. 2 +7 499 653 5152 Сайт: <a href="http://ocsial.com">http://ocsial.com</a>	есть
5	<b>OCSiAl Russia</b>	630090, Россия, <b>Новосибирск</b> , ул. Инженерная, 24 +7 383 201 8387 Сайт: <a href="http://ocsial.com">http://ocsial.com</a>	есть
6	<a href="#">ООО «Пранкор»</a>	238051, Россия, <b>Калининградская обл. г. Гусев</b> , ул. Зворыкина, д. 8, Телефон: +7 (40143) 3-67-27 Эл.почта: <a href="mailto:office@prancor.ru">office@prancor.ru</a> Сайт: <a href="http://technopolis.gs">http://technopolis.gs</a>	нет
7	<b>ООО «ПЛАЗМАС»</b>	Россия 195427, г. <b>Санкт-Петербург</b> , ул. Академика Константинова, д.1. Тел./факс: +7-812-6532590 Моб. тел.: +7-911-7386412 E-mail: <a href="mailto:plasmas@list.ru">plasmas@list.ru</a> Сайт: <a href="http://plasmas.spb.ru/">http://plasmas.spb.ru/</a>	нет



# Наноалмазы в России



№	Производство наноалмазов и изделий с ними	Контакты	Цены (прайсы)
1	<b>ОАО «Завод «Пластмасс»</b>	456604, г. <b>Копейск</b> , Челябинская обл., пос. Советов e-mail: <a href="mailto:zavod-plastmass@mail.ru">zavod-plastmass@mail.ru</a> , <a href="http://zavod-plastmass.ru">http://zavod-plastmass.ru</a>	нет
2	<b>АО "ФНПЦ "Алтай"</b>	659322 г. <b>Бийск</b> , Алтайского края, ул. Социалистическая, 1 e-mail: <a href="mailto:post@frpc.secna.ru">post@frpc.secna.ru</a> , сайт: <a href="http://frpc.secna.ru/">http://frpc.secna.ru/</a> телетайп 233413 КЛЕН факс: (3854) 311309, 253403 тел.: (3854) 305888, 301050.	нет
3	<b>Real-Dzerzhinsk LLC</b>	<b>Адрес:</b> Россия Нижегородская область, г. <b>Дзержинск</b> , Промзона, ул.Науки, 2, 606000 <b>Сайт:</b> <a href="http://realdz.ru">http://realdz.ru</a> <b>Тел:</b> +7 (8313) 26 51 80	есть
4	<b>ФГУП «СКТБ «Технолог»</b>	192076, г. <b>Санкт-Петербург</b> , Советский пр., д. 33-а <b>Сайт:</b> <a href="http://sktb-technolog.ru">http://sktb-technolog.ru</a> <b>Тел.:</b> +7 (812) 700-23-10; +7 (812) 244-73-73 <b>Факс:</b> +7 (812) 700-36-37 <b>E-mail:</b> <a href="mailto:supply@sktb-technolog.ru">supply@sktb-technolog.ru</a>	есть
5	<b>«Наноалмазы»</b>	454076, г. <b>Снежинск</b> , Мира 26-97 Телефон: 8 (351) 900 14 37, E-mail: <a href="mailto:snelion@mail.ru">snelion@mail.ru</a> сайт: <a href="http://nanodiamonds-skn.ru">http://nanodiamonds-skn.ru</a>	нет



# ШУНГИТЫ



№	Предприятия, выпускающие продукцию на основе шунгита	Контакты	Цены (Прайсы)
1	<b>ООО «НПК «Карбон-Шунгит» (Россия)</b> Зажогинское месторождение, Республика Карелия	<b>Петрозаводск,</b> ул. Мурманская, 22, а/я 75. Телефон (8142) 71 71 40 Факс (8142) 71 71 49 Сайт: <a href="http://shungitnpk.ru">http://shungitnpk.ru</a>	нет
2	<b>ООО «Кондопожский шунгитовый завод» (Россия)</b> Нигозерское месторождение Республика Карелия	<b>г.Кондопога, Медвежьегорское шоссе д.5</b> Карелия  Сайт: <a href="http://www.shungit-prom.ru">http:// www.shungit-prom.ru</a> +79214504118 881451 7-99-99	нет

# А что же мы ?...



## Направления

- ❑ Новые эндоэдральные структуры -  $Me@C_{60}$   
Me – **3d**-металлы – **Fe, Ni, Co, Mo**
- ❑ Особые магнитные свойства  $Fe@C_{60}$  видимые в поляризованных нейтронах !
- ❑ ЯМР – высокие поля – десятки Тл
- ❑ Поиск – в области плазменного синтеза фуллеренов
- ❑ Растворы фуллеренолов – V-A – метрия
- ❑ Новые мембраны для водородной энергетики
- ❑ Наноалмазы и графены – гидрогели и дисперсии

Creation of a graphene crystal - bulk-carbon with properties of graphene without any defects

***Ideal material for electronics***

Injection of very high specific energy in carbon compounds  
Extreme states of matter at high temperatures and pressures

***Astrophysical conditions***

High temperature properties - refractory compounds – carbides, nitrides, graphite

Applications: coating composition

Gas turbine tracts

Nozzles of aircraft, Protective plates of missile systems

Matrix of nuclear fuels

### **Tritium labeling of detonation nanodiamonds**

Girard H.A., El-Kharbachi A., Garcia-Argote S., Petit T., Bergonzo P., Rousseau B., Arnault J.C.

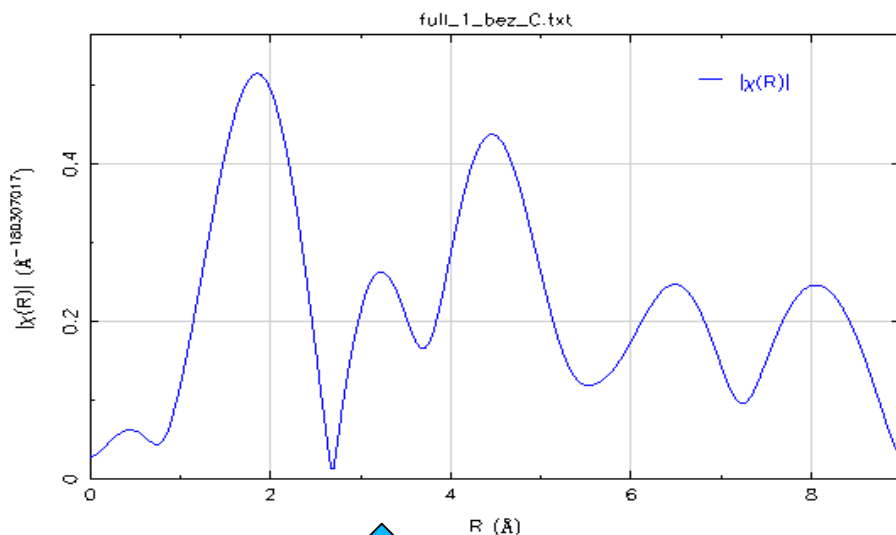
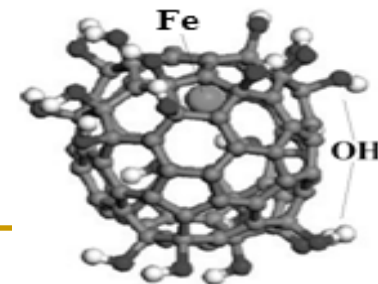
// Chem. Commun (Camb), 2014 Mar 18;50(22):2916-8. doi: 10.1039/c3cc49653h. Epub 2014 Feb 4.

**Radioactive labeling of detonation nanodiamonds using a tritium microwave plasma.**

**Total radioactivity  $9120 \pm 120 \mu\text{Ci mg}(-1)$ , with 93% of  $(3)\text{H}$  atoms tightly bonded to the surface and up to 7% embedded into the diamond core. Stable radiolabeled nanodiamonds**

**Biodistribution and pharmacokinetics studies of nanodiamonds**

**Радиоиммунологический анализ - определение уровня гормонов в крови и др. биол. жидкостях (например, инсулина)**



Фурье-трансформанта EXAFS  
К-спектров атомов Fe, интеркалированных в  
фуллерены Fe@C<sub>60</sub>(OH)<sub>40</sub>

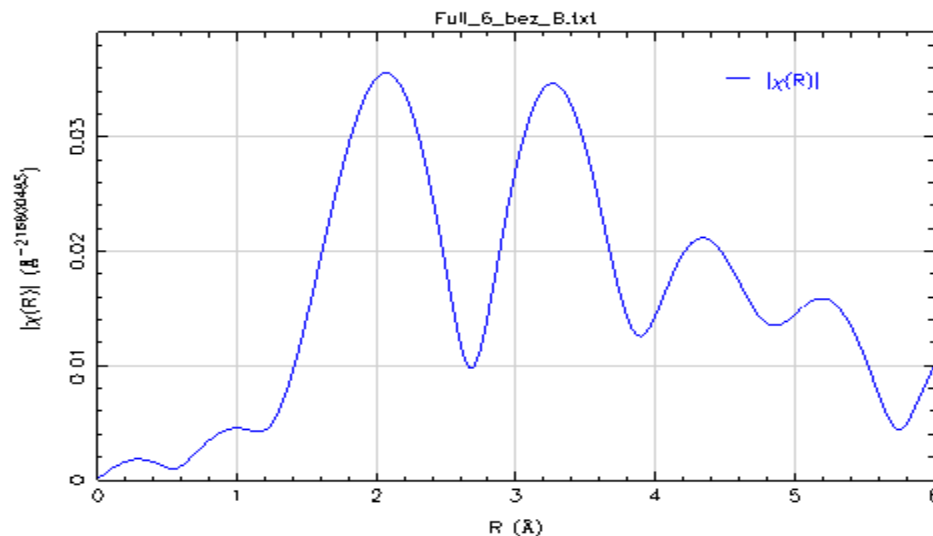
R1 = 1.9 Å, R2 = 3.2 Å, R3 = 4.40 Å - раствор  
R1 = 1.9 Å, R2 = 3.2 Å, R3 = 4.25 Å - порошок



Водный раствор (26,5 мг/мл)



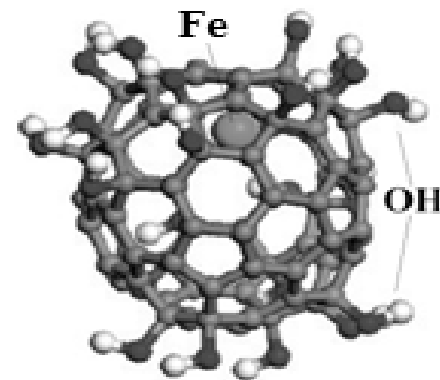
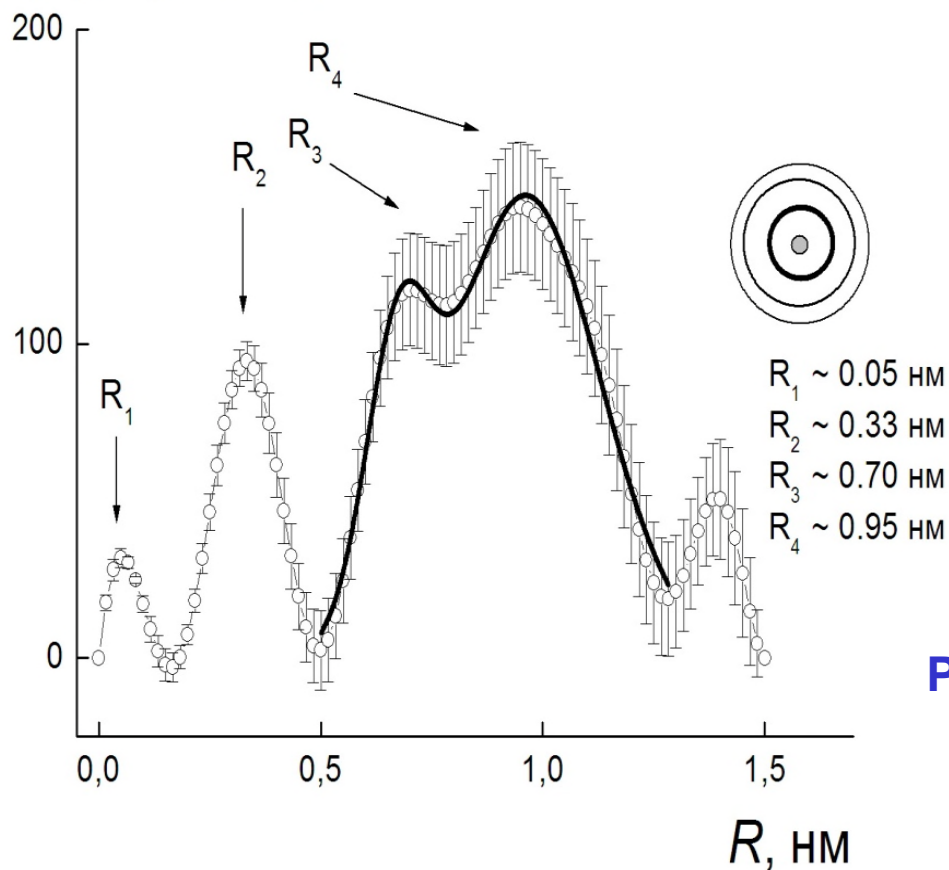
Порошок





## Рассеяние рентгеновских лучей

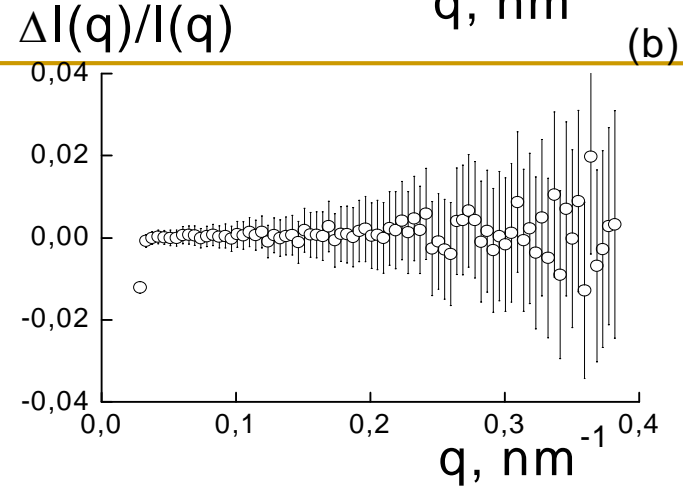
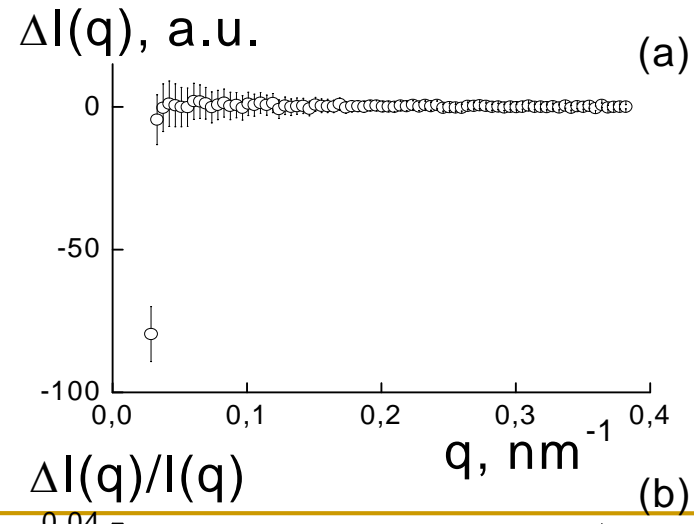
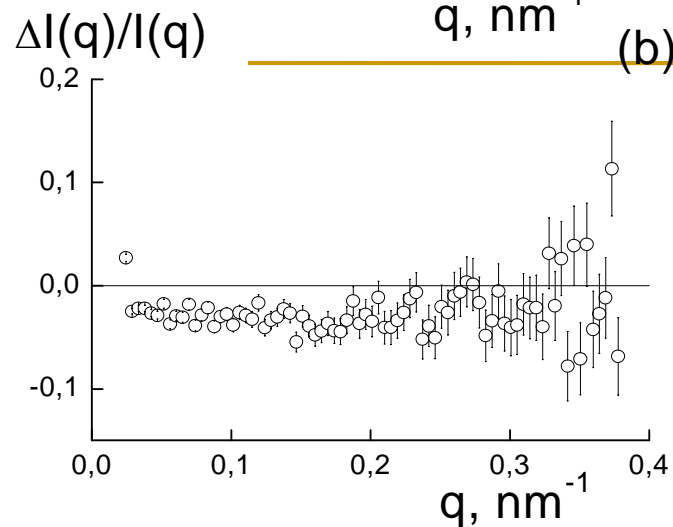
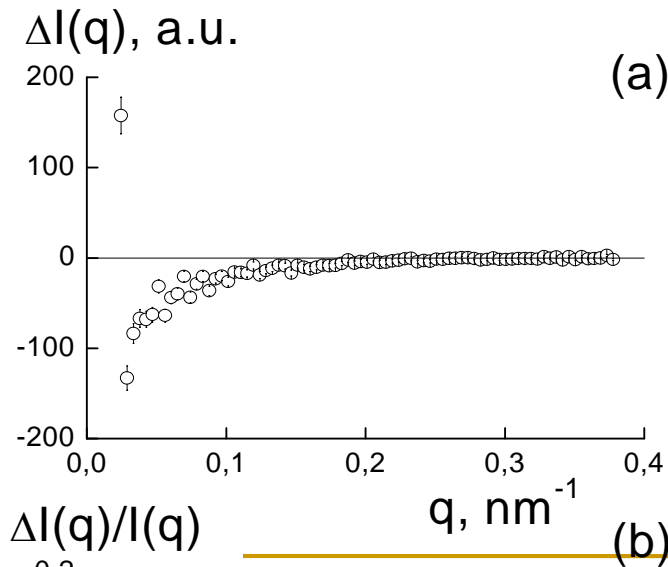
$G(R)$ , произ.ед.



Разрешен максимум  $R_2 \sim 0.3$  нм

EXAFS дает детальную картину распределения расстояний Fe - C

# PSANS: порошок $\text{Fe@C}_{60}$ , $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_y$



# Публикации

## Статьи

1. Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Орлова Д.Н., Краснопеева Е.Л., Виноградова Л.В. Исследование композиций на основе полифениленоксида, модифицированного гибридными звездообразными фуллеренсодержащими макромолекулами, методом малоуглового рассеяния нейтронов. // Высокомолек. соед. А. 2015. Т. 57. № 1. С. 72-81.
2. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Orlova D.N., Krasnopeeva E.L. Small-angle neutron scattering study of composites based on poly(phenylene oxide) modified with hybrid starlike fullerene-containing macromolecules. // Polymer Sci., Ser. A. 2015. V. 57. Iss1. P. 76-85. DOI 10.1134/S0965545X15010046.
3. Кульвелис Ю. В., Лебедев В. Т., Кононова С. В., Török Gy. Влияние фуллерена C<sub>60</sub> на структуру асимметричных микропористых мембран на основе полиамидоимида. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 1. С. 10–15.
4. Kulvelis Yu. V., Lebedev V. T., Kononova S. V., Török Gy. Effect of the Fullerene C<sub>60</sub> on the Structure of Asymmetric Microporous Membranes Based on Polyamidoimide. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. V. 9. No. 1. P. 6–11. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015.
5. Yu. V. Kulvelis, S. S. Ivanchev, V. T. Lebedev, O. N. Primachenko, V. S. Likhomanov, Gy. Török. Structure characterization of perfluorosulfonic short side chain polymer membranes. // RSC Advances., 2015, 5, 73820-73826.

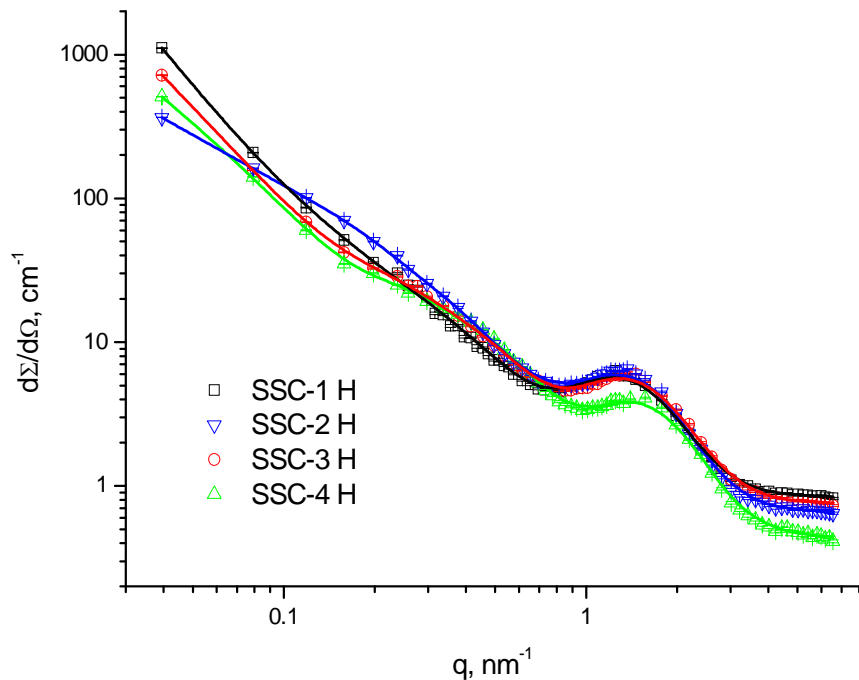
## Конференции

1. V.T.Lebedev, Yu.V.Kulvelis, Gy.Török, A.A.Szhogina, M.V.Suaysova, M.E.Mikhailova, A.B.Melnikov. Specific mechanisms of the self-assembly of carbon nanostructures in solutions as the basis for the understanding their rheological properties. // The 2nd International Conference on Rheology and Modeling of Materials. Miskolc-Lillafüred (Hungary), October 5-9, 2015. Plenary Lecture.
2. V.T.Lebedev, Yu.V.Kulvelis, M.V. Avdeev, A.I.Kuklin, A.Ya.Vul. Structure of aqueous gels of nanodiamonds by small-angle neutron scattering. International Conference Condensed Matter Research at the IBR-2 October 11 – 15, 2015. Dubna, Moscow distr., Russia. Oral.
3. Лебедев В.Т., Совестнов А.Е., В.И.Тихонов. Атомные и надатомные корреляции в углеродных структурах по данным рентгеновского и нейтронного рассеяния. III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов. МУРомец 2015. 24-25 Сентября 2015. Гатчина. Устн. докл.
4. Фомин С.В., Устинов А.А. Рунов В.В., Кульвелис Ю.В. Исследование железо-углеродных композитов на дифрактометрах «Мембрана-2» и «Вектор». III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов. МУРомец 2015. 24-25 Сентября 2015. Гатчина. Устн. докл.
5. М.В. Суясова, Ю.В. Кульвелис, В.Т. Лебедев, В.П. Седов. Кластеризация эндофуллеренов гадолиния в водных растворах. III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов. МУРомец 2015. 24-25 Сентября 2015. Гатчина. Устн. докл.
6. А.А. Сжогина, Ю.В. Кульвелис, В.Т. Лебедев, В.П. Седов. Агрегация содержащих железо фуллеренолов в водных растворах. III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов. МУРомец 2015. 24-25 Сентября 2015. Гатчина. Устн. докл.

## Патент

В.П. Седов, А.А. Сжогина. Способ получения водорастворимых производных фуллеренов: заявка №2014113248/ Седов В.П., Сжогина А.А.; приоритет от 26.05.14

Кульвелис Ю.В., Иванчев С.С., Лебедев В.Т., Примаченко О.Н., Лихоманов В.С., Торок Д.



Сечения рассеяния мембран, насыщенных H<sub>2</sub>O  
SSC-1-4 разная эквивалентная молекулярная масса  
- на группу SO<sub>3</sub>H в цепи: 752; 804; 807; 1021

Функции аппроксимации

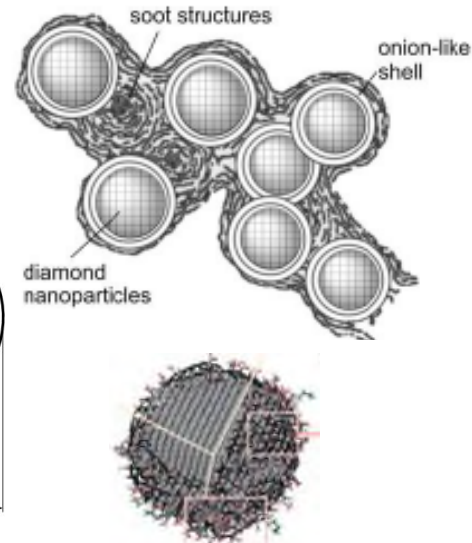
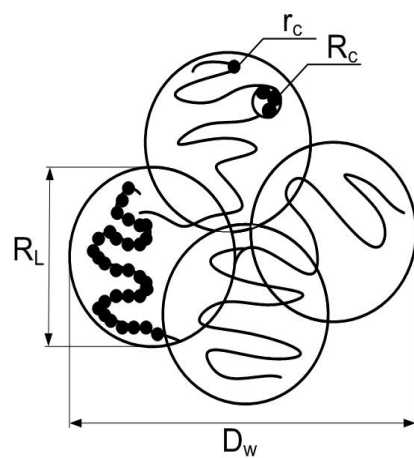
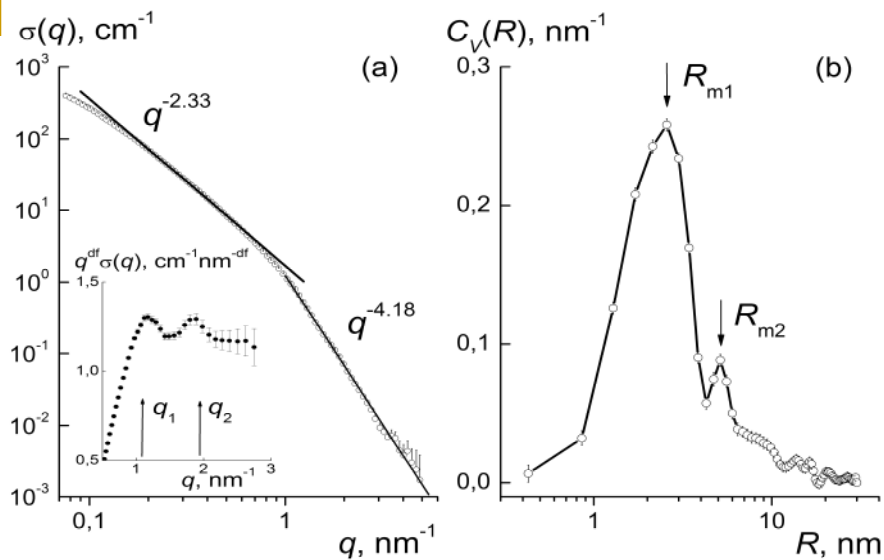
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_0 R_g^3}{(qR_g)^n} e^{-(qR_g)^2/2} \left( 1 + \sum_{i=1}^4 C_i \frac{\sin qR_i}{qR_i} \right) + B$$

**SANS:** Надмолекулярная структура новых мембран для водородных топливных элементов - Институт катализа СО РАН  
Фторсодержащие макромолекулы + сульфогруппы + привитые короткие боковые цепи  
Эффективный водоземulsionный синтез

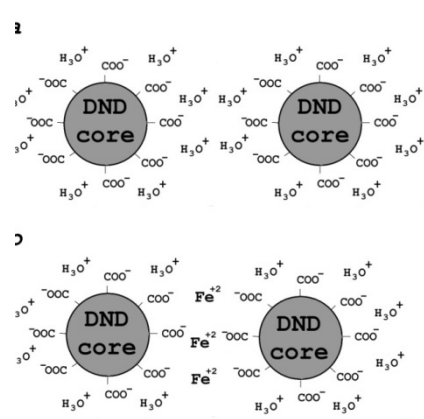
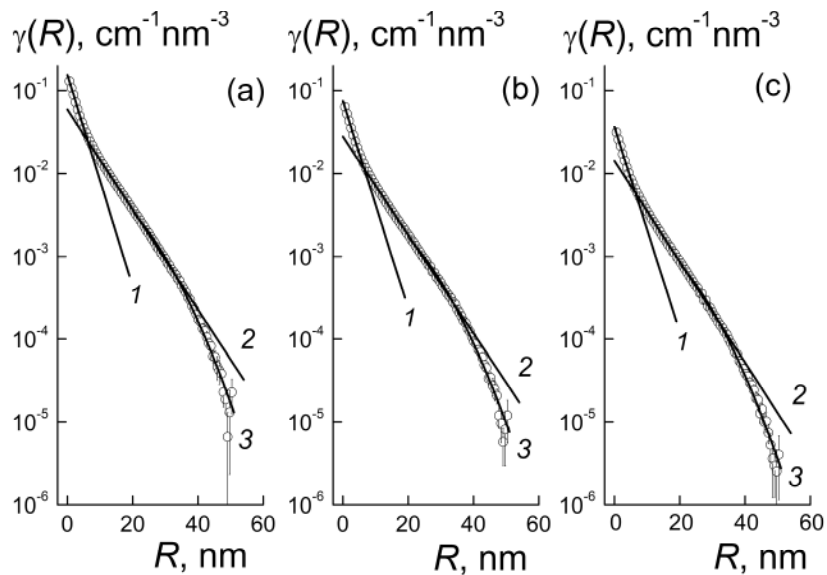
**Перспективны для водородной энергетики**  
Превосходят по электрофиз. свойствам аналоги (**Nafion**)  
Хим. строение + особенности упаковки макромолекул  
Устойчивые каналы проводимости для протонов

**SANS**  
Связь структурных и функциональных свойств мембран  
Моделирование структуры мембран  
Линейные и разветвленные диффузионные каналы Диаметр ~ 1 нанометра  
Стенки покрыты SO<sub>3</sub>H-группами  
Обеспечивают прыжковую проводимость протонов

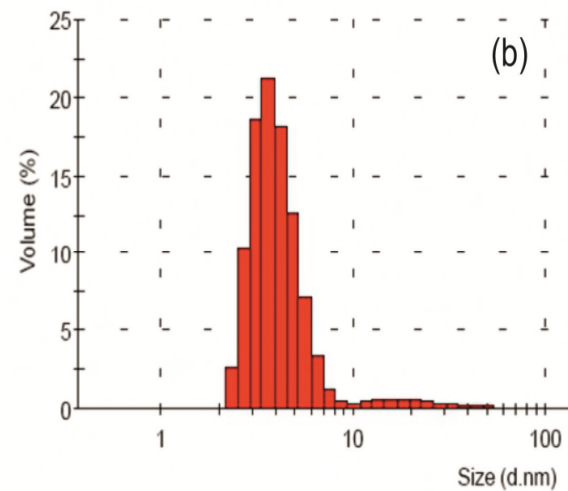
Совместно с ФТИ (Лаб. проф. А.Я.Вуля)



Образование цепочек частиц, перекрывание, ячейки сетки геля на легкой и тяжелой воде

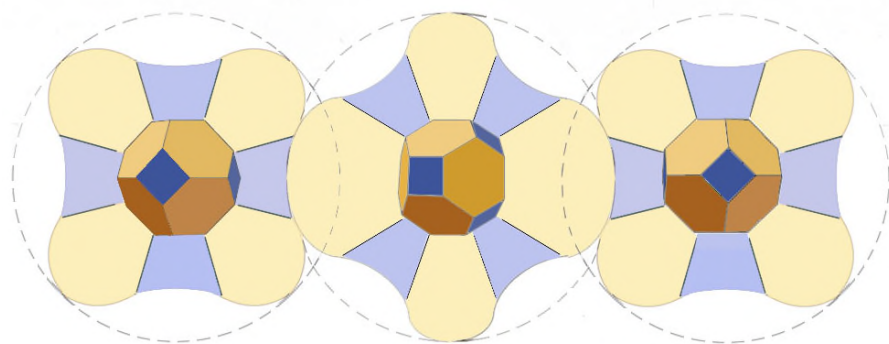
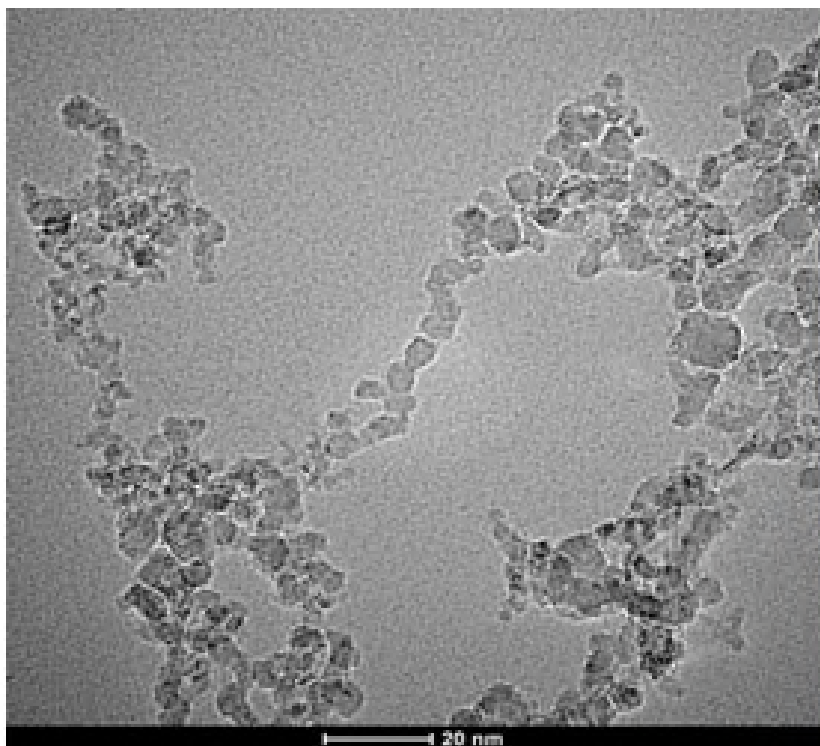


Частицы наноалмаза в воде - золь

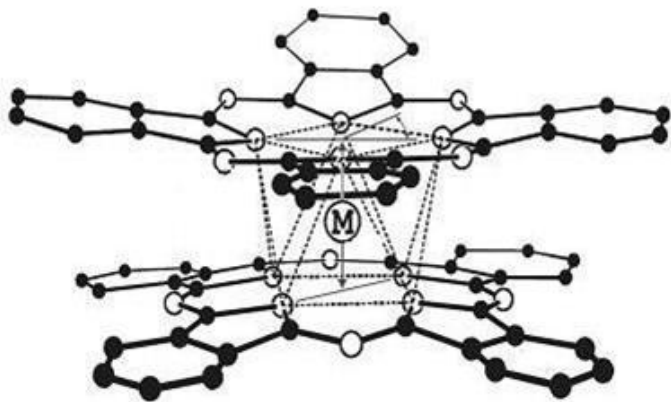


Распределение частиц по размеру

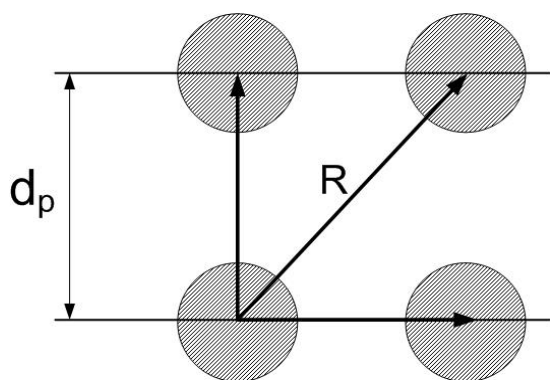
Корреляционная функция геля алмазных частиц: внутри частицы, первая координационная сфера, ячейка геля (1,2,3).



***Gel dried: Chains of diamond nanoparticles (TEM, left)  
Needle-like structures (right)***

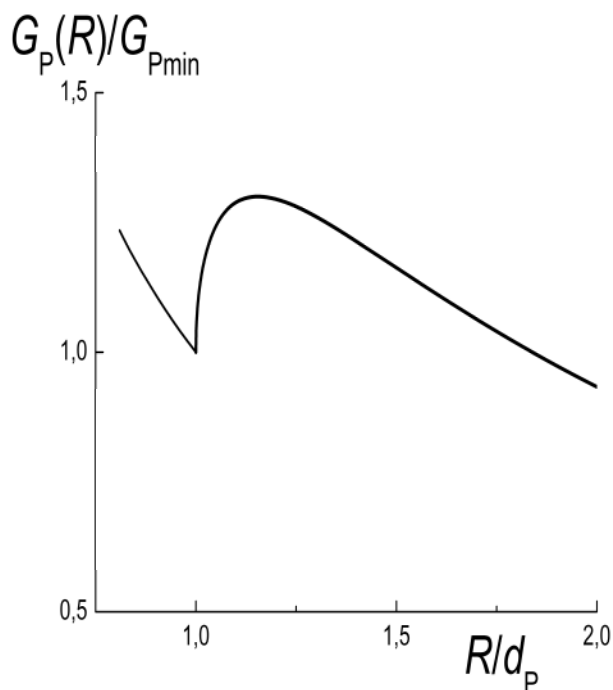


○ — N    ● — C



*Схема корреляций атомов в плоскостях на расстоянии  $d_p$*

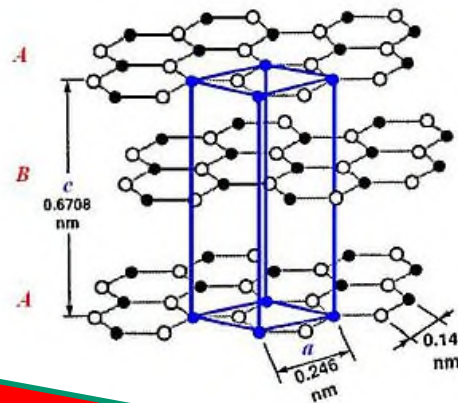
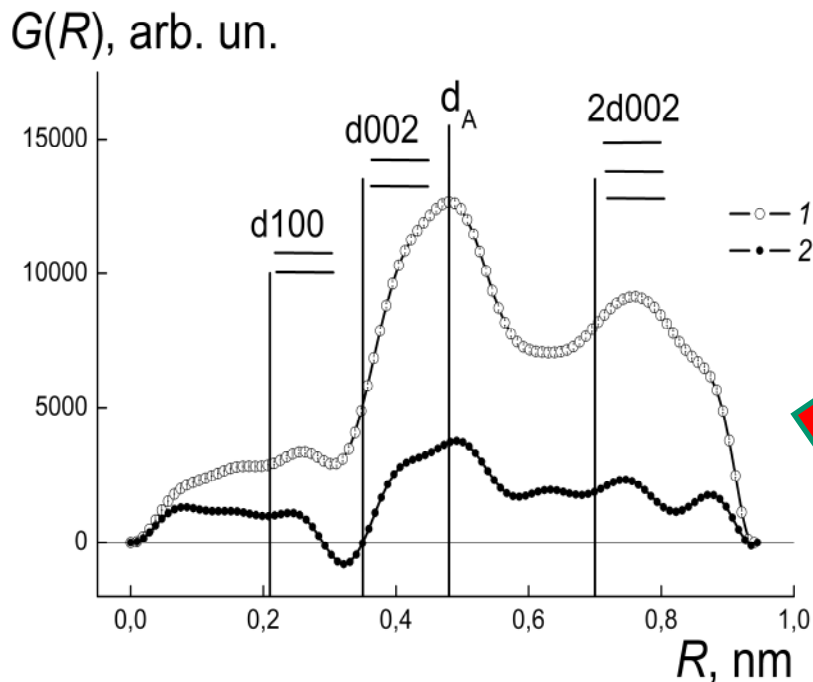
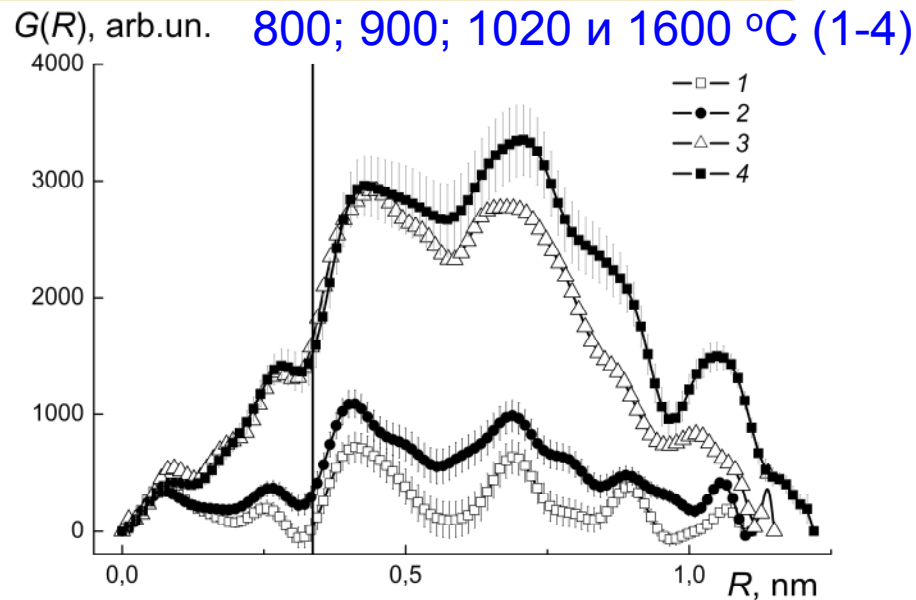
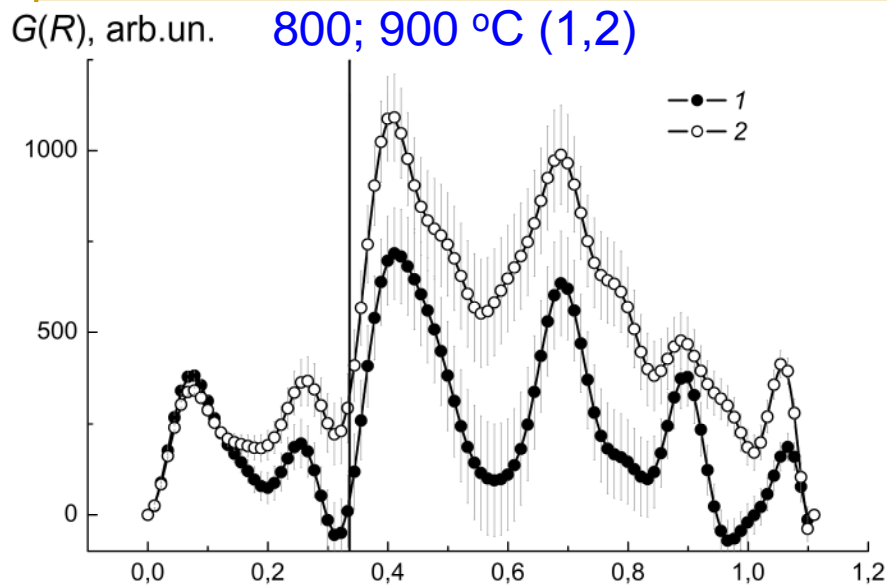
*Дифталоцианин – прекурсор для получения ультрапористых углеродных матриц, инкапсулирующих атомы металлов*



*Модельная функция корреляции, нормированная на значение в минимуме*

$$G_p(R) \sim (1/R), \quad 0 \leq R < d_p$$

$$G_p(R) \sim (1/R)[1+(1-d_p^2/R^2)^{1/2}], \quad R \geq d_p$$



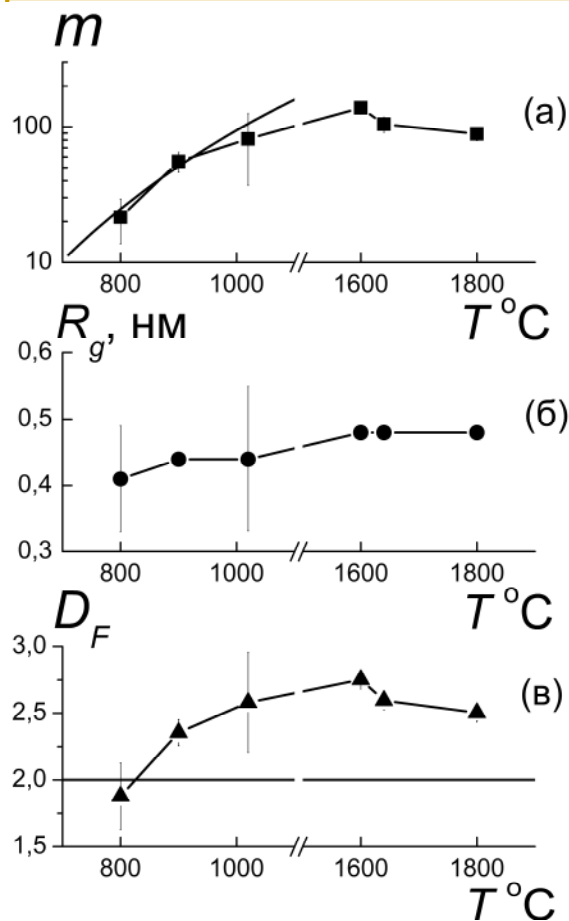
**Рентгенография**

**Аморфные  
фрагменты графита  
и пиролизатов  
- сходство структур**

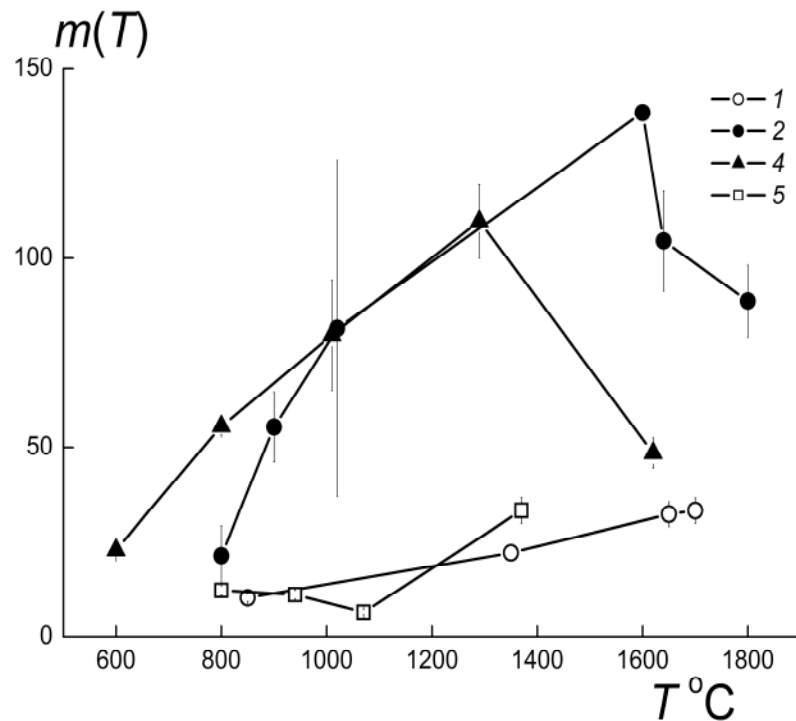
*Графит: общий спектр и спектр для аморфной части*

Температуры пиролиза 800-1600 °C  
Эволюция атомных корреляций





**Вариация температуры пиролиза ДФЦ La:**  
 (а) – степень агрегации  $m(T)$ ,  
 начальный участок  $m(T) \sim \exp[-E_A/k_B(T+273.2)]$   
 Энергия активации  $E_A = (0.8 \pm 0.3)$  эВ  
 - диффузия атомов по междоузлиям  
 (б) - радиус инерции  $R_g(T)$ ;  
 (в) – фрактальная размерность  $D_F(T)$

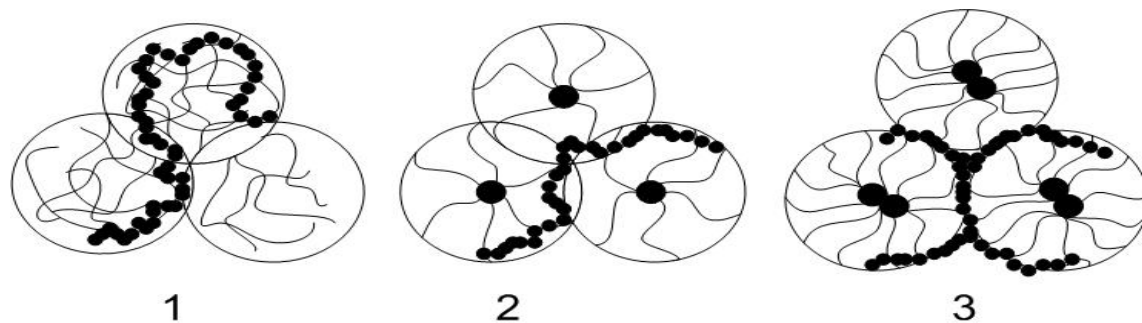
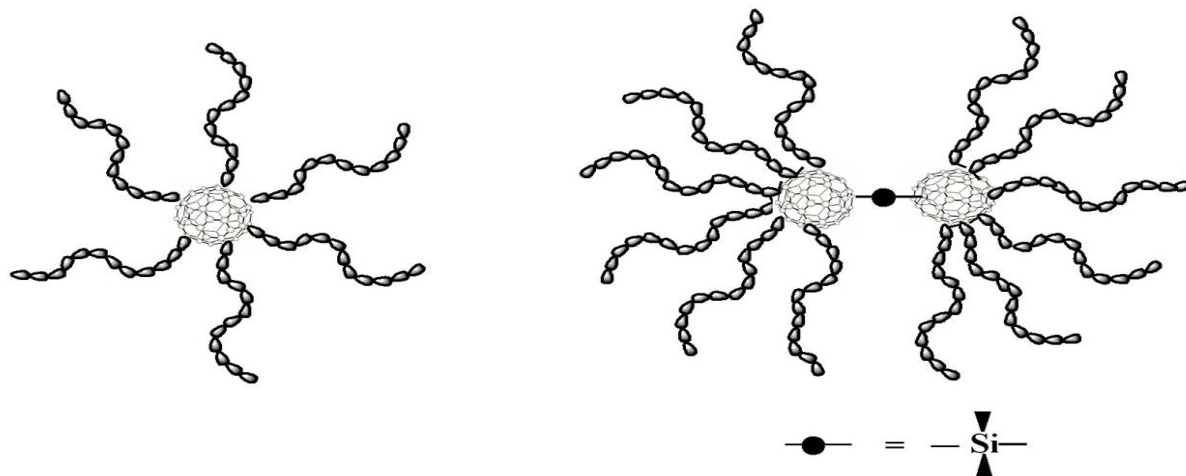


**Наиболее легкий элемент – Y**  
 - Числа агрегации растут до  $m \sim 30$   
 Более тяжелые элементы – La и Ce  
 - Увеличение степени агрегации,  $m \leq 140$

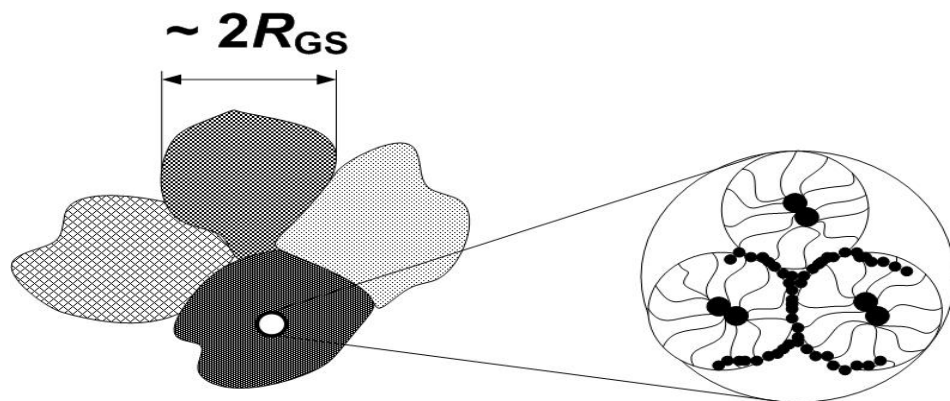
**Выше 1600°C для La и 1300°C для Ce**  
 - Деструкция в углеродных матрицах  
 1600-1800°C - степень агрегации снижается  
 Для тяжелого элемента Eu значения  $m(T)$   
 возвращаются к уровню для Y

**Формирование углеродных агрегатов идет интенсивнее, если базовый элемент формирует карбиды**

# Новые мембраны – матрицы из звездообразных молекул с центрами $C_{60}$

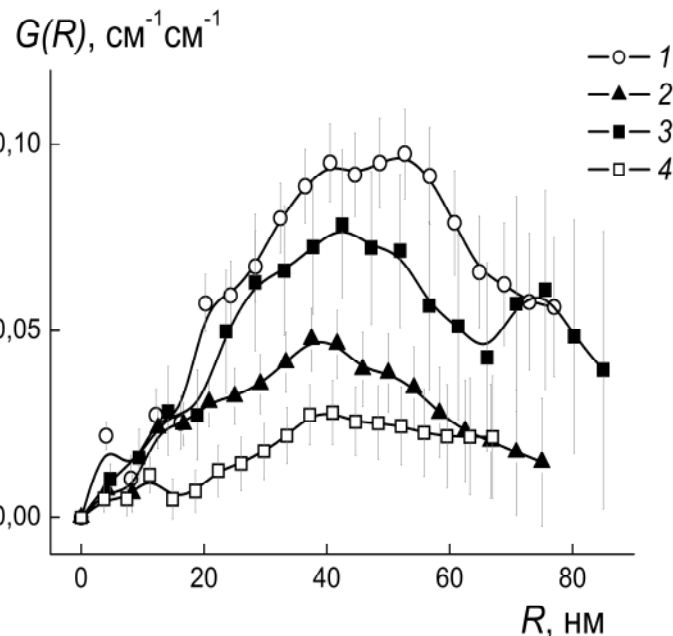
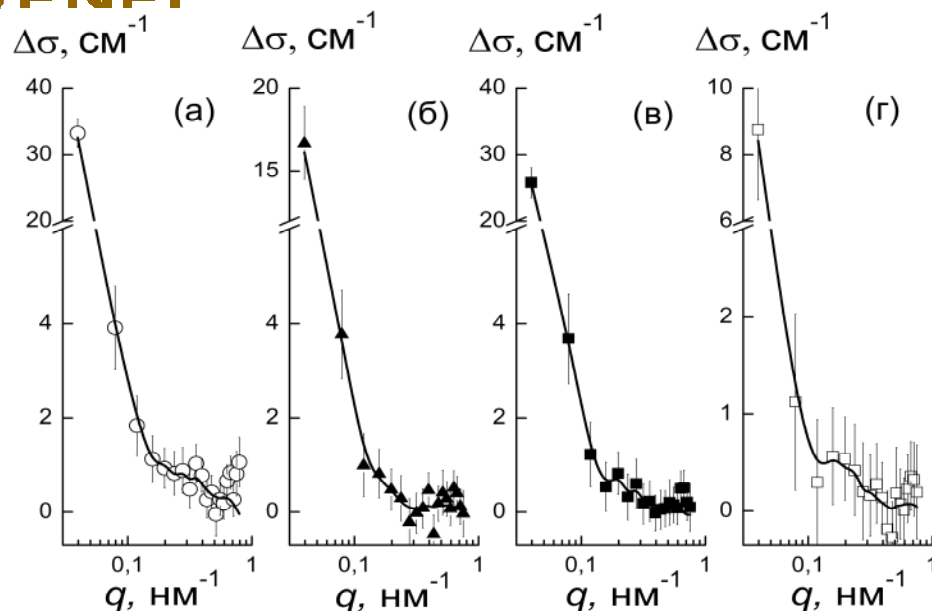


Распределение молекул  
растворителя  
в матрицах линейного ПС (1),  
Звездообразных  
6- и 12-лучевых ПС (2, 3)



Субмикронные (микронные) скопления  
каналов с растворителем в матрицах

Размер области скопления каналов  $\sim 2R_{GS}$



Разностные сечения для ПС, 6- и 12-лучевых молекул, ПС + C<sub>60</sub> (а-г)      Спектры корреляций  $G(R)$  для обр. 1-4

Звезды: лучи  $M_n=118 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.06$  + C<sub>60</sub>-центр в смеси D-метанол/D-толуол (90/10 об. %)  
 Линейный ПС ( $M_n=280 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.07$ ) и композит (0.5 масс.% C<sub>60</sub>)

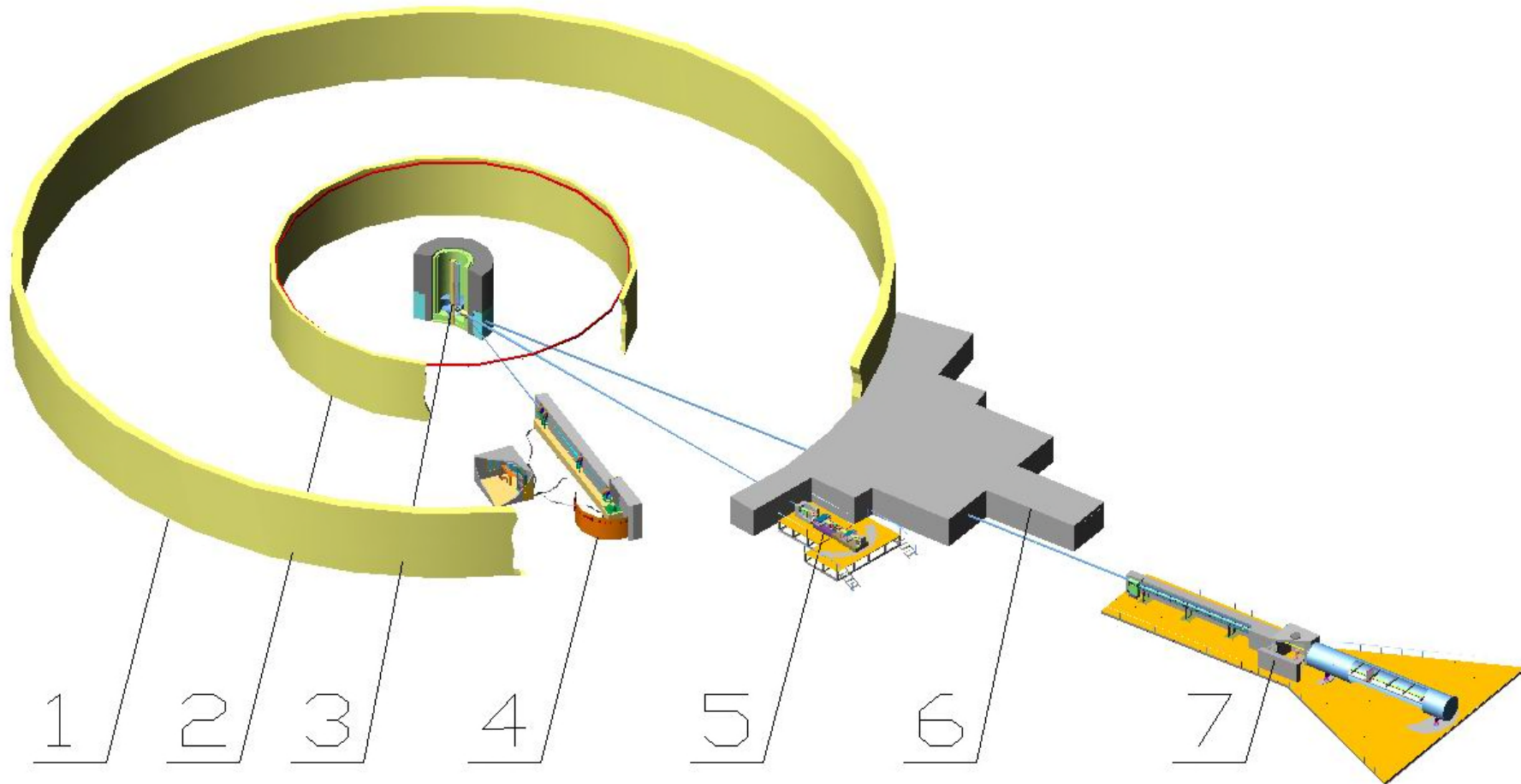
Насыщение D-толуолом цепных каналов (радиус инерции ~ диаметра макромолекул)

Степень заполнения максимальна для линейного ПС, минимальна для ПС + C<sub>60</sub>

Переход от линейного к 6-лучевому ПС - меньшее заполнение свободного объема - более тонкие каналы миграции

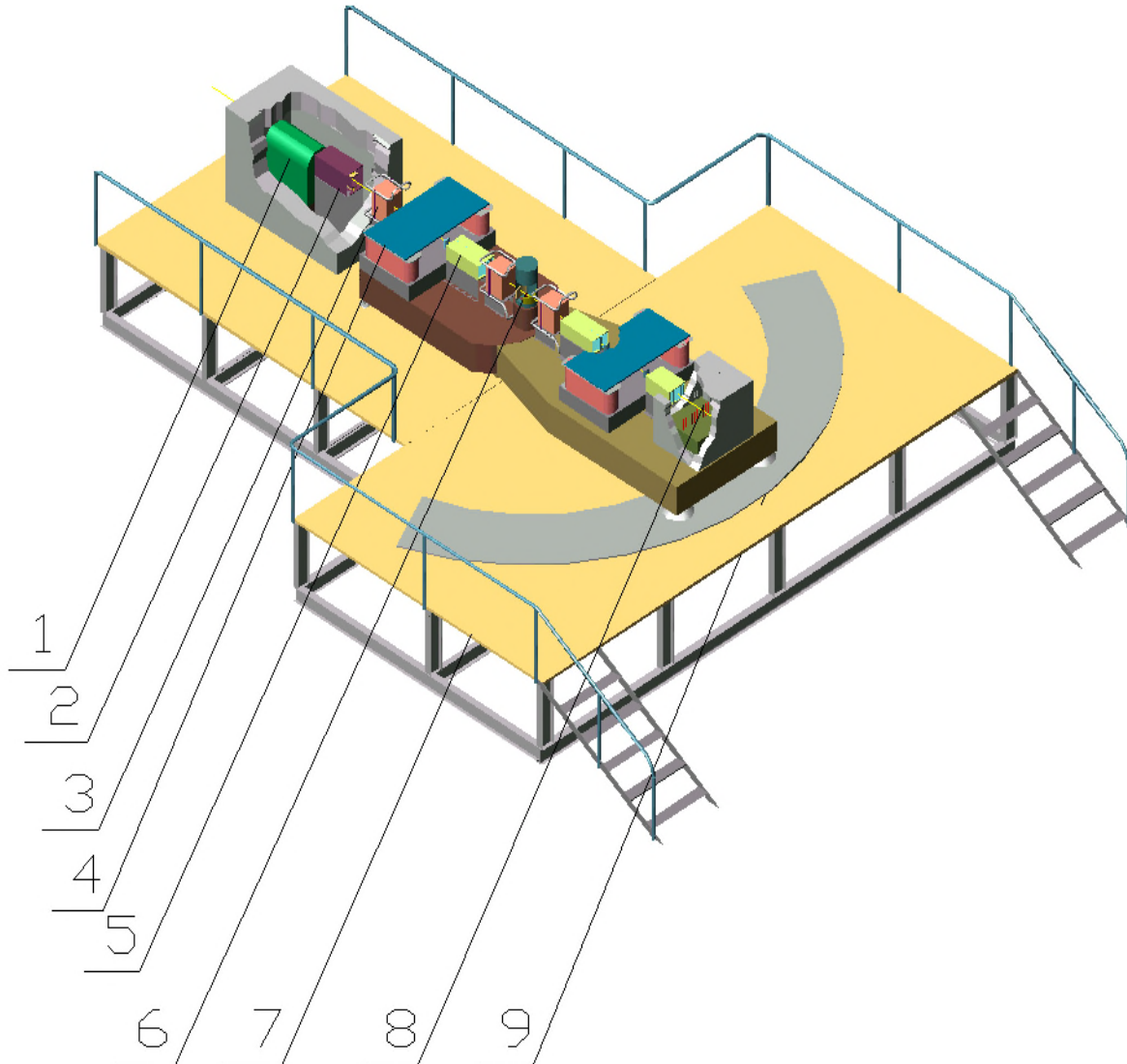
Увеличение числа лучей до 12 улучшает проницаемость матрицы

Появление молекулярного порядка по модели наиболее плотной упаковки твердых сфер

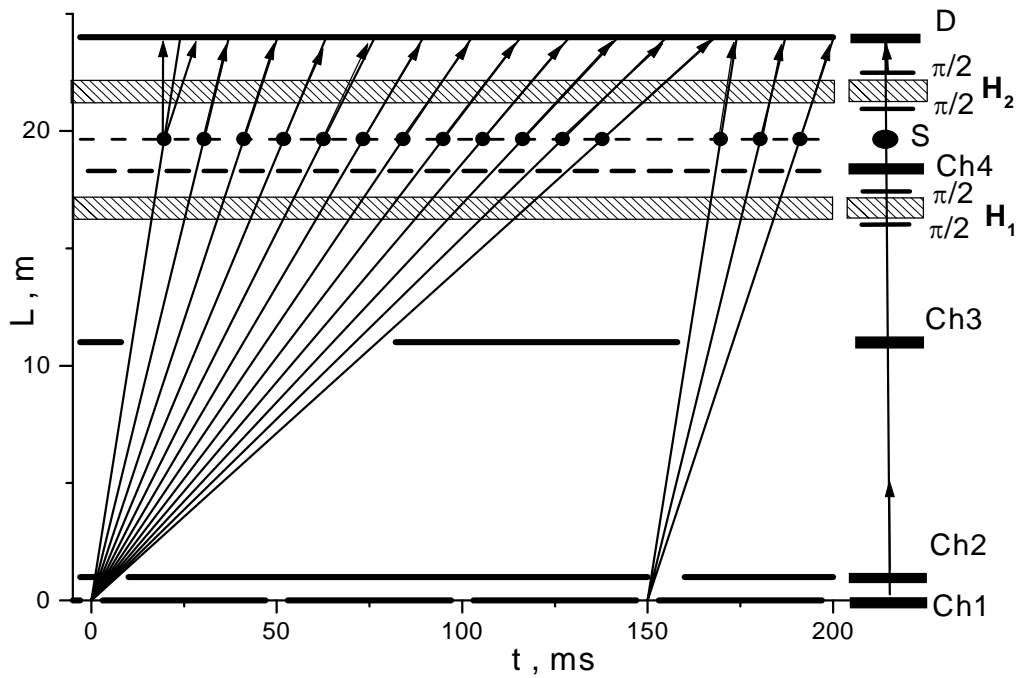
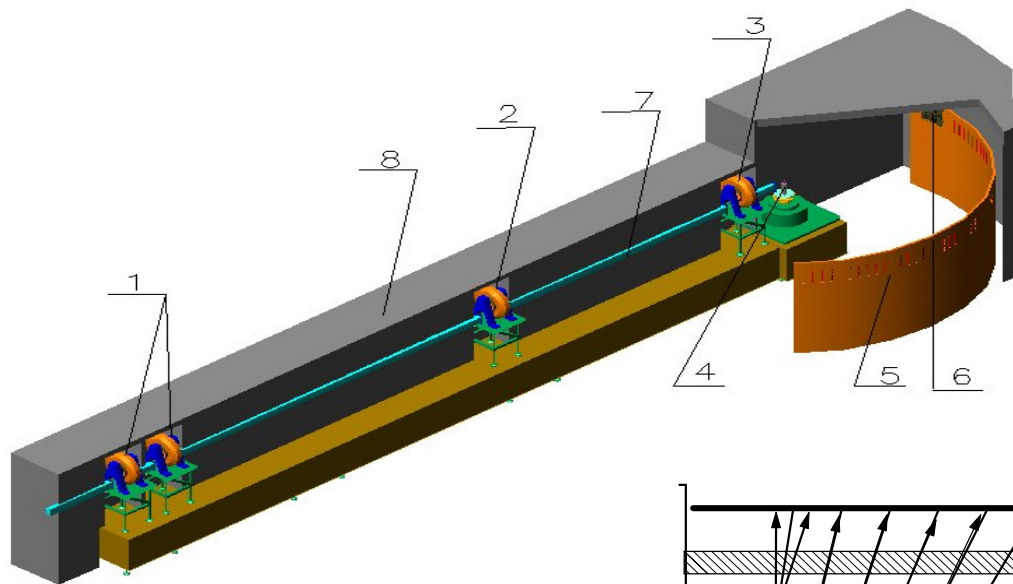


**Facilities for structural and dynamical studies: 1,2 - walls of circular hole, 3 - reactor core, 4 - TOF; 5 – NSE, 6 - neutron guides, 7 - "Membrane-3"**

# *Spin-echo using wavelength-spectrum modulation*



PNPI  
**Multi-chopper TOF**



*Thank You for attention!*

