

Отчет по измерениям углеродных присадок
(Ростов-на-Дону, 05.02.2019)

Исследуемые образцы:

Присадка 1	Взвесь углеродных частиц в бензине АИ-92
Присадка 2	П Взвесь углеродных частиц в моторном масле

Краткое описание результатов:

С помощью метода рентгеновской дифракции в исследуемых образцах было обнаружено:

- наличие наночастиц графита и отсутствие кристаллического графита
- основной вклад в измеренный сигнал вносит активированное углеродное волокно (нановолокно)
- вклада от графена или оксида графена обнаружено не было

С помощью метода инфракрасной спектроскопии мы также исключили наличие оксида графена в образце. Из-за того, что полностью испарить бензин и масло из образца из-за его большой пористости невозможно, мы видим основной вклад от этих жидких фракций. Наличие жидкости также препятствует измерению на электронном микроскопе.

Дальнейшие рекомендации:

- предоставить для исследований сухой порошок образцов для более детальной характеристики методами ИК-Фурье спектроскопии или электронной микроскопии.

Приложения.

1. Структурный анализ с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции (XRPD)

Методика измерения: Образцы в виде высушенных порошков (точнее, в виде пасты, т.к. полное высушивание не было достигнуто при температуре 70 °С даже в вакуумном шкафу в течение 3-х часов) порошков были нанесены в измерительную кювету. Измерение проведено на рентгеновский дифрактометре Bruker D2 PHASER в геометрии Брэгга-Брентано с использованием излучения рентгеновской трубки с медным анодом (длина волны $\text{CuK}\alpha = 0.1541 \text{ нм}$). Метод рентгеновской порошковой дифракции позволяет определить фазовый и структурный состав исследуемого вещества. Метод чувствителен именно к кристаллической фазе.

Результаты:

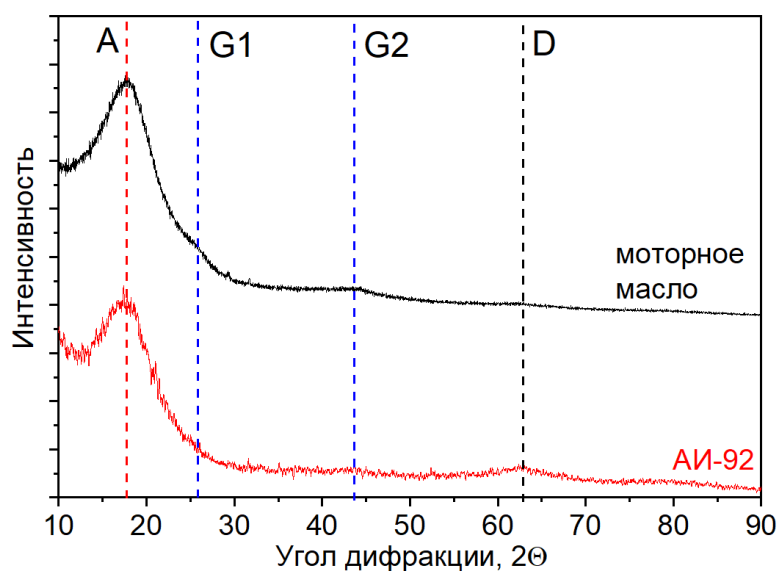


Рисунок 1. Измеренные дифрактограммы для образцов присадки в масле и бензине.

На рисунке 1 наблюдаются 4 пика, подписанные как A, G1, G2 и D. Широкие пики G1 и G2 соответствуют гексагональному графиту с малым размером частиц (уширение пиков наблюдается, например, при размалывании графитового порошка в шаровой мельнице <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>). Сравнение с базами данных также показывает отсутствие заметных следов графена или оксида графена. Пик A может быть отнесён к нановолокнам углерода. Мы провели обзор литературы и нашли работы, авторы которых наблюдали похожие дифрактограммы. Исследования из этих статей приведены на рисунках 2 и 3.

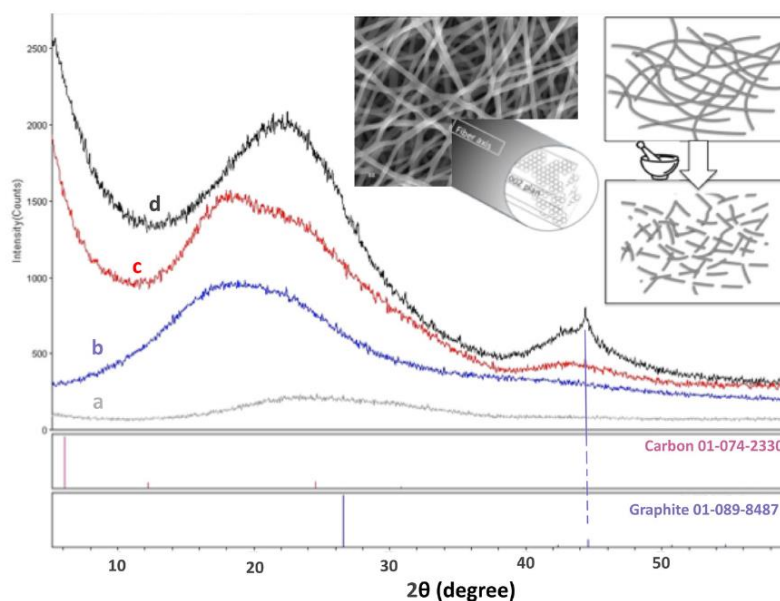


Рисунок 2. [Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine, MAY 2014, Vol. 5 / 021006 “X-Ray Diffraction Analysis of Kraft Lignins and Lignin-Derived Carbon Nanofibers”] Рентгенограммы пустого образца (а) пустой держатель, (b) порошок SKL-F4, (c) мат из карбонизированного волокна и (d) измельченный карбонизированный образец. СЭМ-изображение карбонизированного волокна, схема структуры карбонизированного волокна и схема способа подготовки образца показаны в верхней правой части.

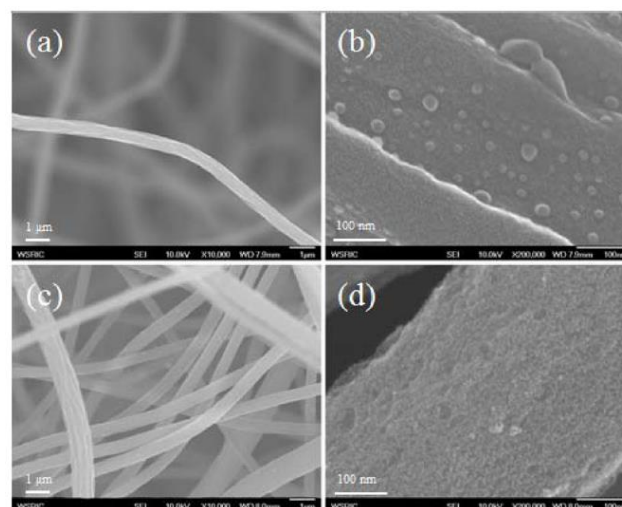
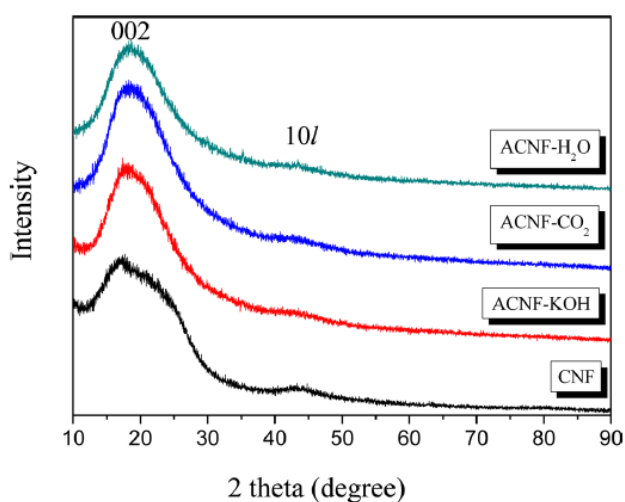


Рисунок 3. [Comparative studies of porous carbon nanofibers by various activation methods, Carbon Letters Vol. 14, No. 3, 180-185 (2013)]. Рентгенограммы активированных углеродных нановолокон (ACNF), полученных различными способами активации. Микрофотографии с помощью сканирующей электронной микроскопии углеродных нановолокон (CNF): (а) и (b): низкое и высокое увеличение CNF; (с) и (d): низкое и высокое увеличение активированного CNF (ACNF) в растворе KOH;

2. Исследование методом ИК-Фурье спектроскопии

Исследуемые образцы: «Нанокarbon дизель/бензин»; «Нанокarbon для моторных масел».

Образцы сравнения: Бензин АИ-92; синтетическое моторное масло Castrol Edge 0W-30 A3/B4

Методика измерения: Измерение проведено на инфракрасном (ИК) спектрометре Bruker Vertex 70 с установленной приставкой Platinum ATR в геометрии нарушенного ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy — ATR-FTIR). В качестве фона проводилось измерение воздуха, затем жидкие образцы в виде капли наносились на алмазный кристалл, и проводилось измерение в интервале от 5000 до 300 cm^{-1} с 64 сканированиями и разрешением 1 cm^{-1} . Полученные спектры отражения были пересчитаны в поглощение.

Описание методики: Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) позволяет по пикам поглощения (связанным с наличием химических связей и колебаниям функциональных групп) определить состав и строение исследуемых веществ. В данном исследовании проводился поиск пиков, связанных с наличием углерод-содержащей добавки, а именно оксида графена и графена. Графит не имеет сильных ИК-активных колебаний, которые могут быть использованы для его идентификации.

Результаты: Полученные спектры приведены на рисунке 4. Спектр исследуемого образца «Нанокarbon дизель/бензин» полностью идентичен спектру образца сравнения бензина АИ-92. Аналогичным образом, Нанокarbon для моторных масел» практически полностью идентичен спектру образца сравнения моторного масла Castrol Edge.

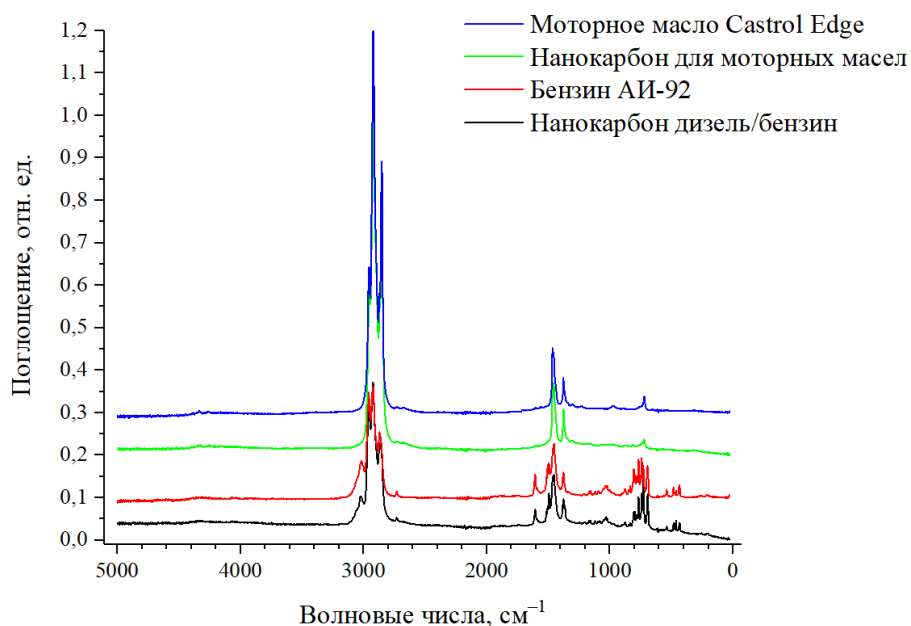


Рисунок 4. Инфракрасные спектры поглощения исследуемых образцов и образцов сравнения

Идентификация оксида графена:

Оксид графена имеет ряд сильных полос поглощения, расположенных на 3410, 1721, 1404 и 1087 cm^{-1} согласно литературным данным [1], что позволяет проверить его наличие отсутствие по данным пикам. Согласно результатам данного исследования, пики, **соответствующие колебаниям, связанным с присутствием оксида графена не обнаружены** (рисунок 5).

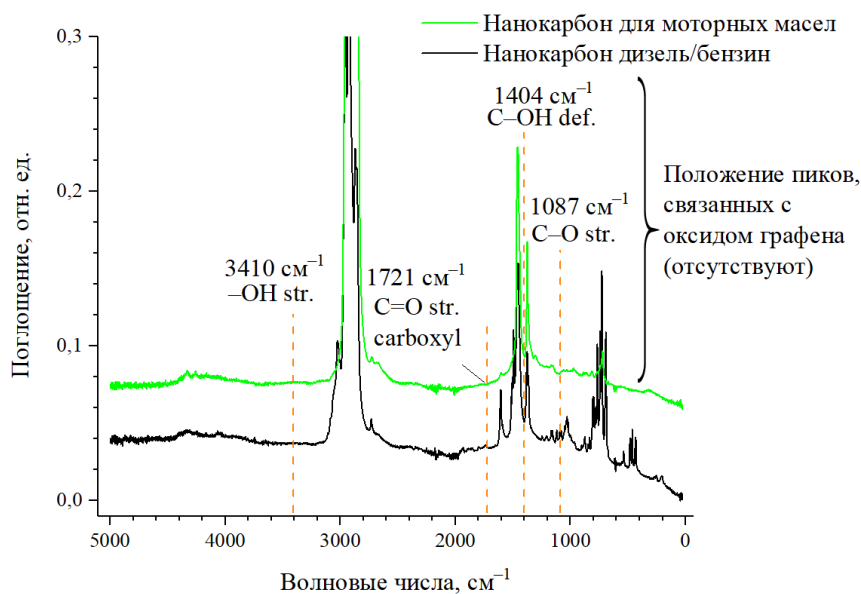


Рисунок 5 Поиск пиков поглощения, связанных с наличием оксида графена.

Указанные пики не обнаружены.

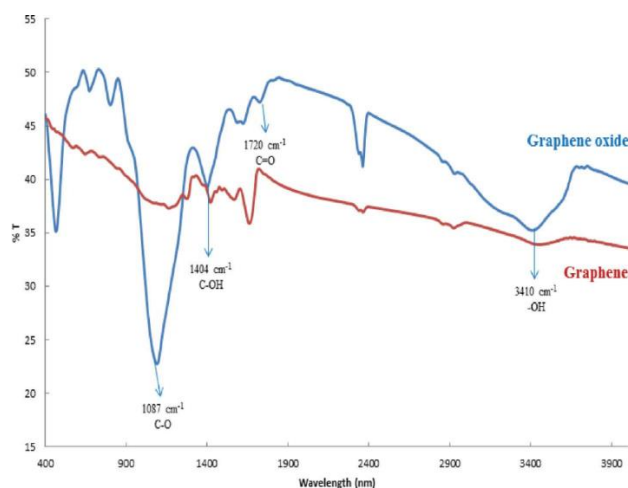


Рисунок 6 Спектры графена и оксида графена из литературы [1]

Идентификация графена:

Графен, в отличие от оксида графена, обладает намного меньшим числом сильных компонент (3434 см^{-1} и 1562 см^{-1} — скелетное колебание главной цепи графена, [2]). Согласно результатам данного исследования, **пики, соответствующие колебаниям, связанным с присутствием графена также не обнаружены (рисунок 7).**

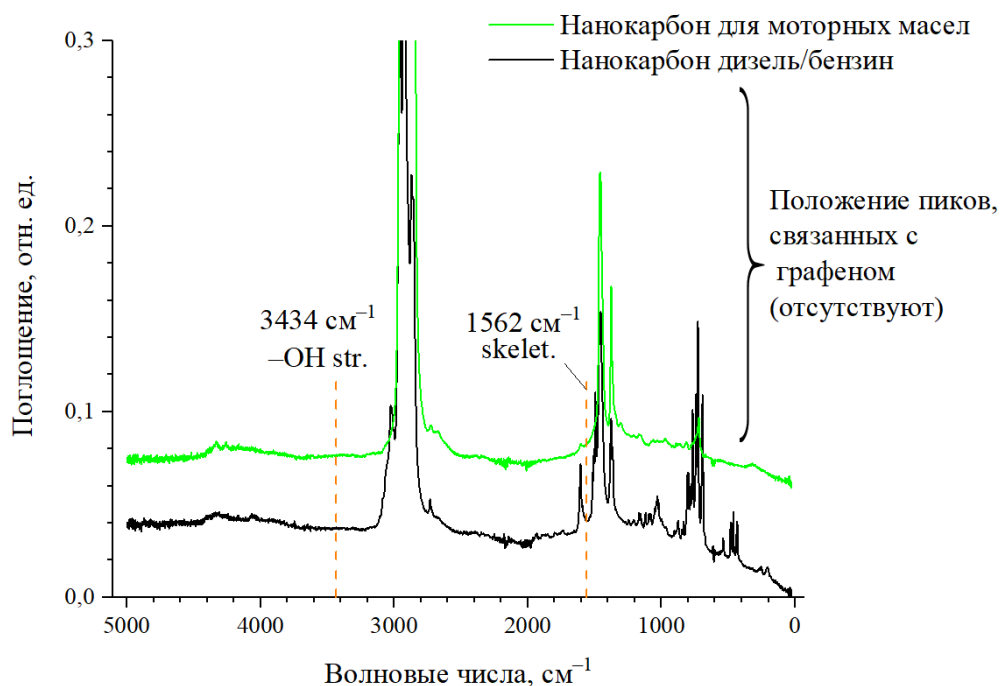


Рисунок 7 Поиск пиков поглощения, связанных с наличием графена.

Указанные пики не обнаружены.

Идентификация графена и оксида графена для высушенного образца:

С целью уменьшения концентрации растворителя (бензина) образец был высушен при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение суток. Полученная густая и вязкая жидкость была смешана с бромидом калия (KBr) и спрессована в таблетку. Далее, были измерены ИК-спектры в геометрии на пропускание.

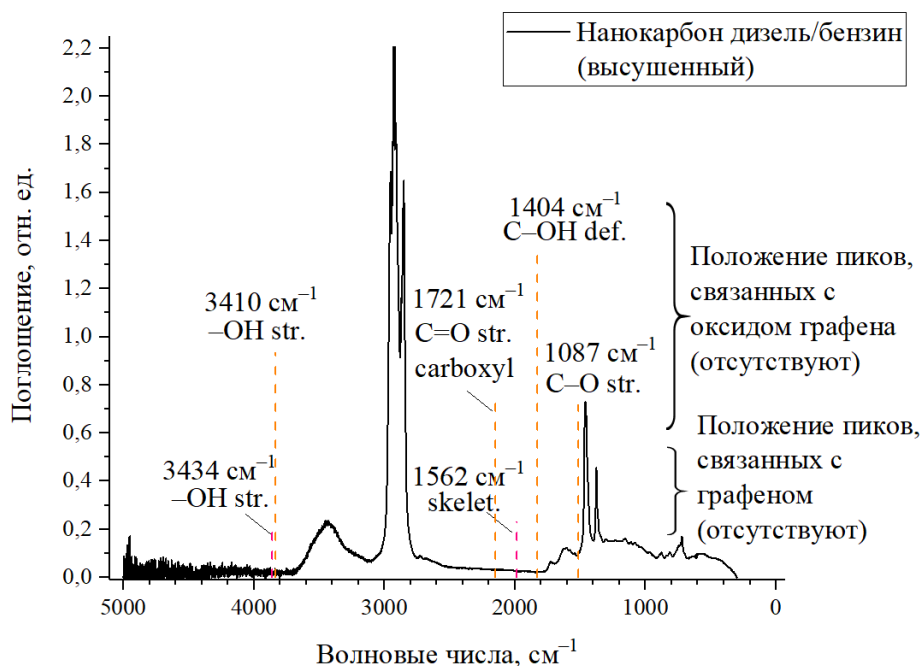


Рисунок 8 Поиск пиков поглощения, связанных с наличием графена/ оксида графена для высушенного образца. Указанные пики не обнаружены.

Обнаружено, что ряд пиков при этом исчезает или уменьшается по величине, что связано с частичным испарением растворителя, однако пики, связанные с наличием графена или оксида графена по-прежнему не различаются на фоне оставшегося растворителя.

Вывод:

Таким образом, **ни оксид графена, ни графен не обнаружены**. Поскольку измерение проводилось не для чистых веществ, а для и растворов в масле и бензине, не исключено, что из-за малого содержания данных углеродных добавок, их было невозможно различить с помощью ИК-спектроскопии (виден в основном растворитель). В случае измерения чистых добавок использованный метод должен дать лучшие результаты. Также рекомендуется воспользоваться методом рамановской спектроскопии, которая более чувствительна к наличию графита, оксида графена, графена и других форм углерода.

Литература

1. Çiplak, Z., N. Yildiz, and A. Çalimli, *Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods*. Vol. 23. 2014. 361-370.
2. Bindumadhavan, K., S. Srivastava, and I. Srivastava, *Green Synthesis of Graphene*. Vol. 13. 2013. 4320-4.