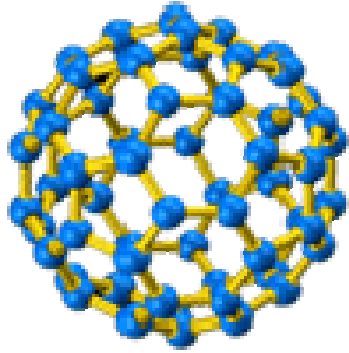
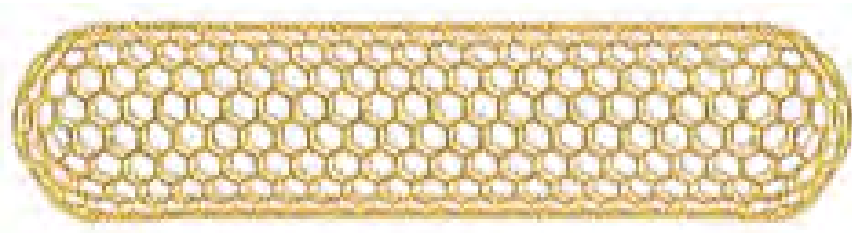


# **Projekts Nr. 6**

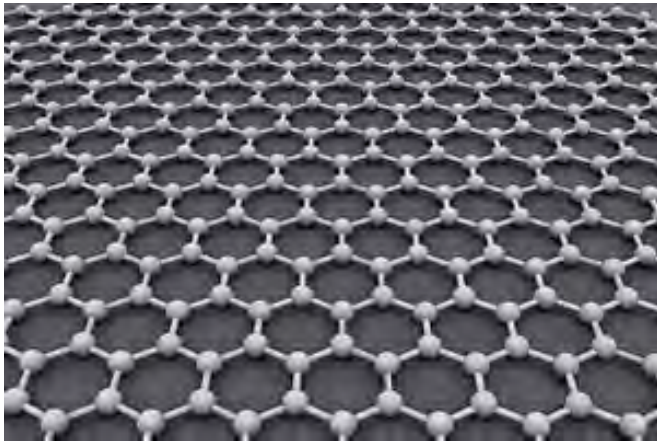
**Grafēns, modificēts grafēns un grafēnu  
saturuši kompozītmateriāli  
perspektīviem pielietojumiem  
pārklājumos, nanoierīcēs, sensoros un  
enerģijas konversācijai**



**Atklātas 1985, H. Kroto, R. Curl, R. Smalley  
Nobeļa prēmija ķīmijā 1986**



**Atklātas 1991, Ijima**

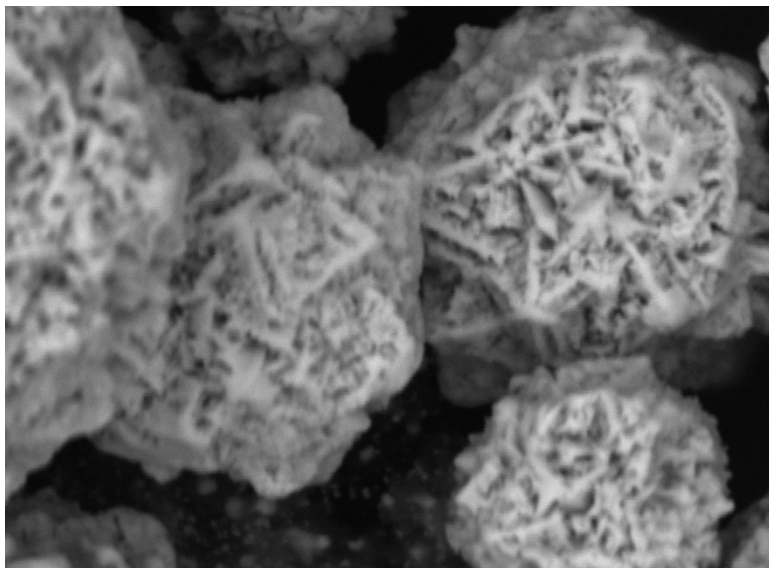


**Atklātas 2003, Geim, Novoselov  
Nobeļa prēmija fizikā 2010**

**Plānākais materiāls visumā**

# **Grafēna iegūšanas metožu izstrāde (FEI, LU, CFI)**

## Nikeļa pulvera graudi grafēna audzēšanai(FEI)



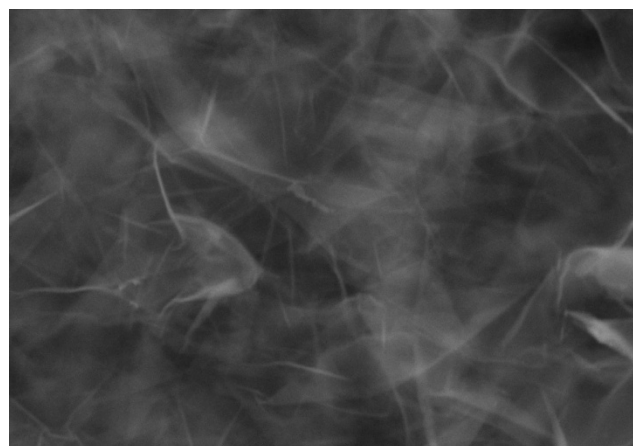
5.8at%C 0357 2013/04/05 17:34 NL D6.4 x10k 10 um

Ni powder



# CVD metode

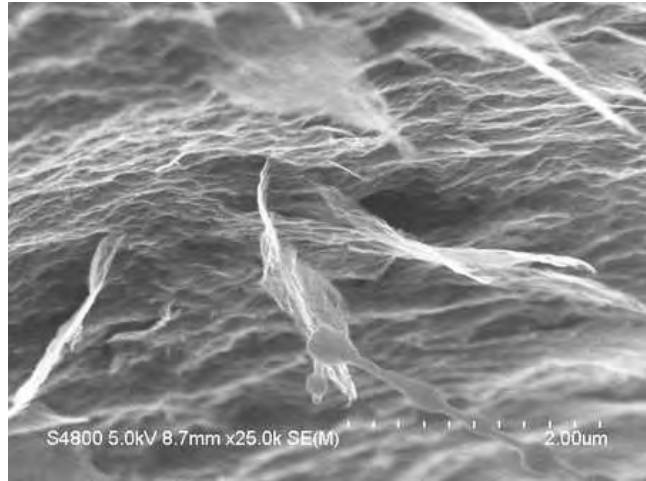
**Grafēna un ultraplāna (līdz 30 atomslāņiem) grafīta plāksnītes pēc Ni nokodināšanas un attīrīšanas (FEI)**



005CVDCH4 0210 2013/03/21 17:59 NL D3.5 x10k 10 um  
after etching HCl...

**Par VNPC līdzekļiem iegādātā grafēna sintēzes iekārta (LU)**

# Grafēna atslāņošana no grafīta (LU)



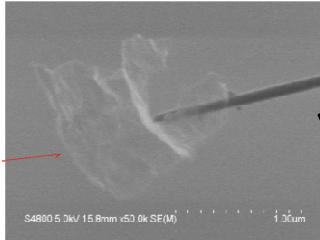
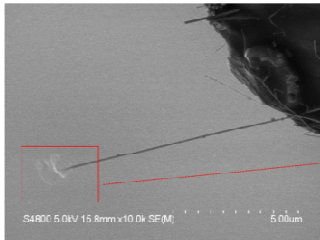
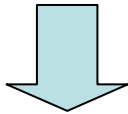
199,2 kHz

Masas noteikšana:

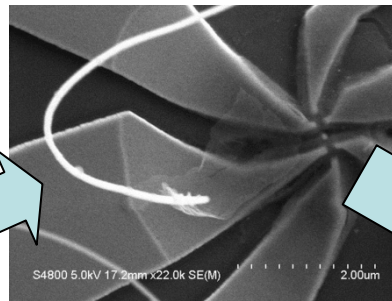
$$m = \frac{3m_0}{\beta^4_1} \left( \left( \frac{f_0}{f} \right)^2 - 1 \right)$$

S4800 5.0kV 7.5mm x8.01k SE(M) 5.00um

This SEM image shows a single, long, thin layer of graphene. A frequency value of 199.2 kHz is displayed in the top right corner. The image includes technical parameters and a 5.00 micrometer scale bar.

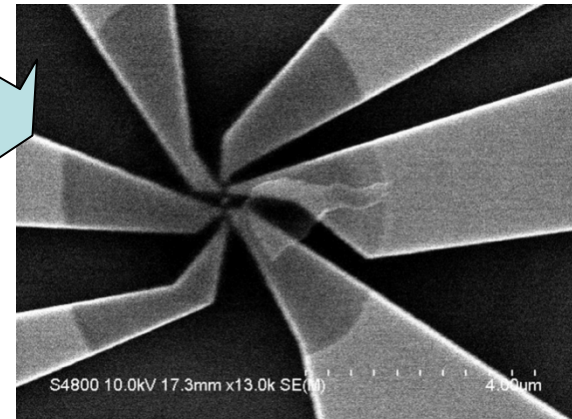


Grafēns uz nanovada  
**Masa:  $10^{-15}$  g**

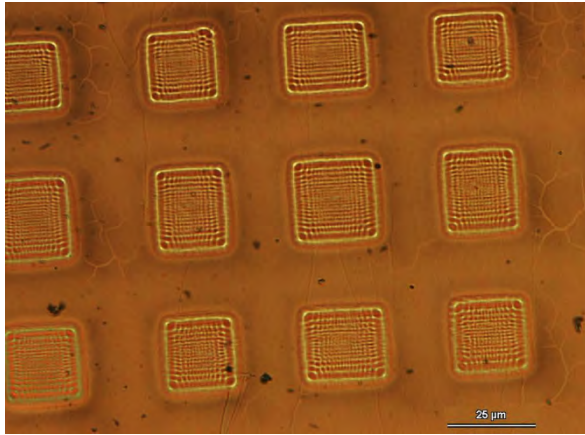


Pārnesē no nanovada uz pamatnes

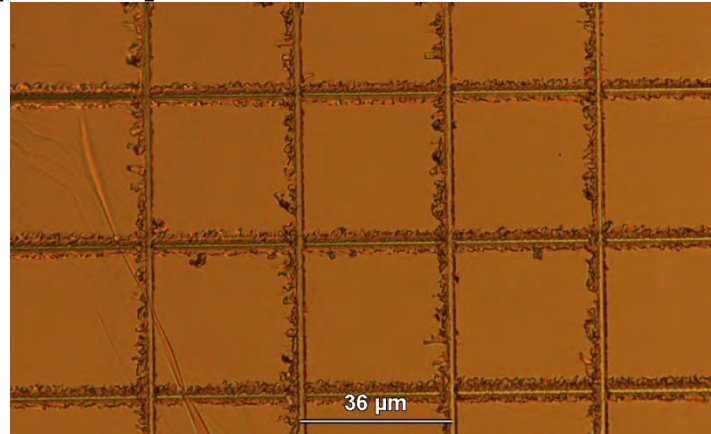
Grafēns uz pamatnes



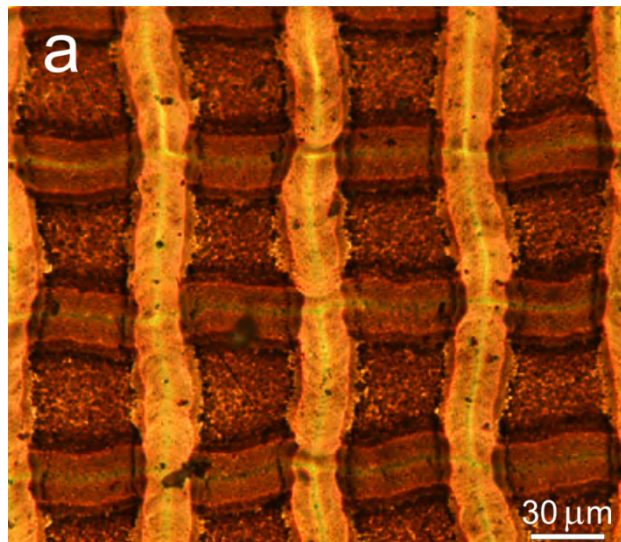
# HOPG gravēšana pārnesei uz virsmu (CFI)



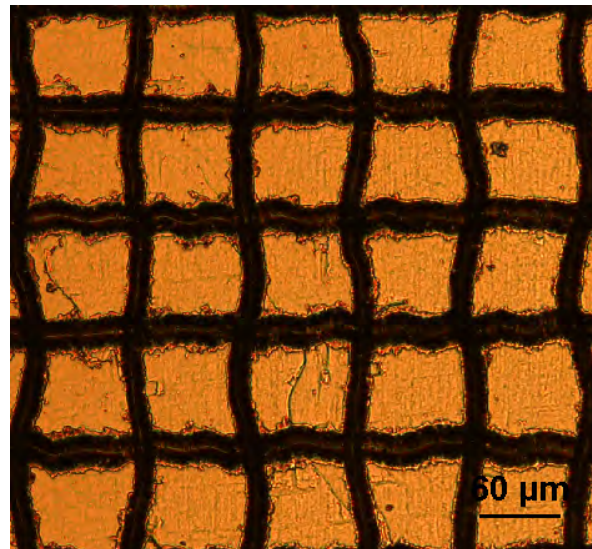
Ar lāzeru caur TEM masku



Ar nanoindentoru



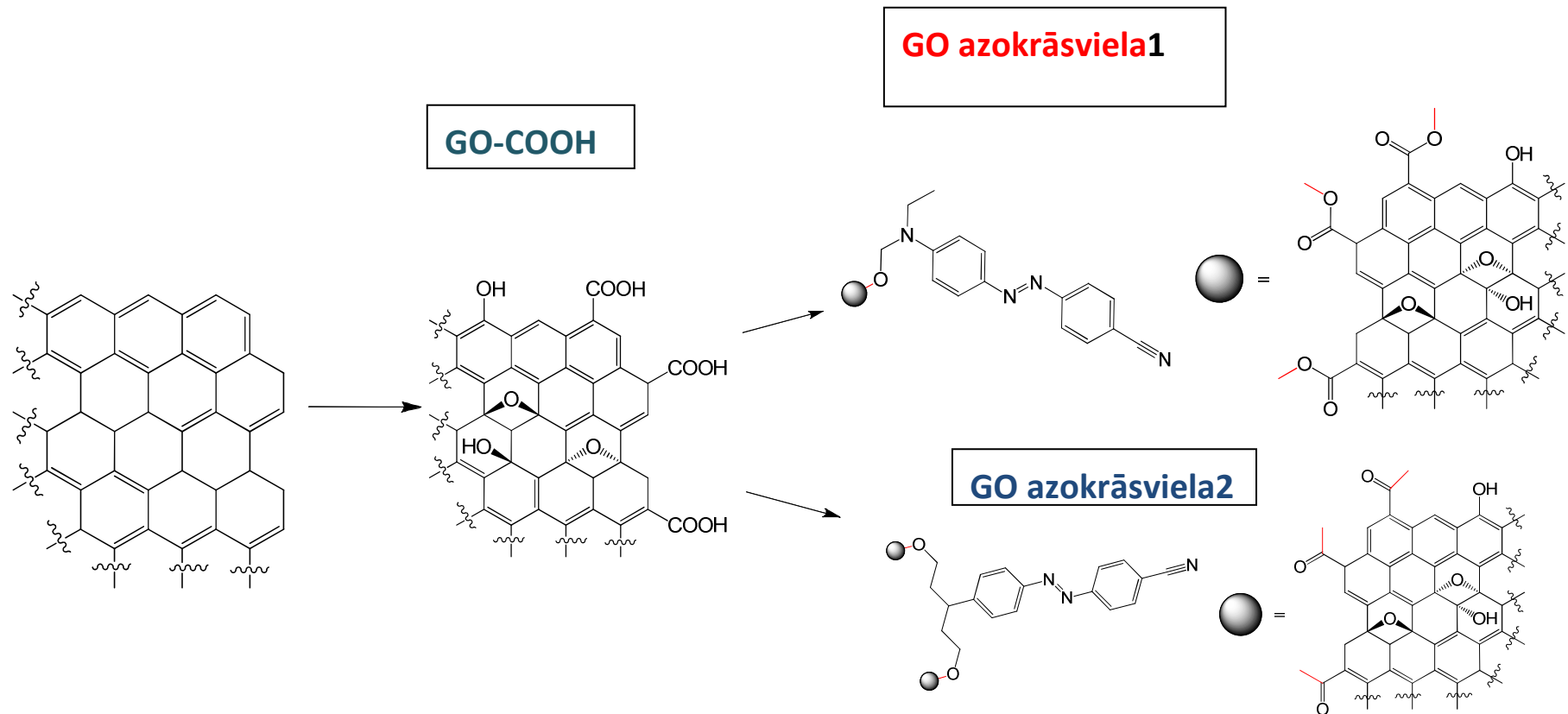
Fokusēts lāzers, gravēts gaisā



Fokusēts lāzers, gravēts ūdenī

# **Grafēna modifikācija un īpašības (RTU, LU,CFI)**

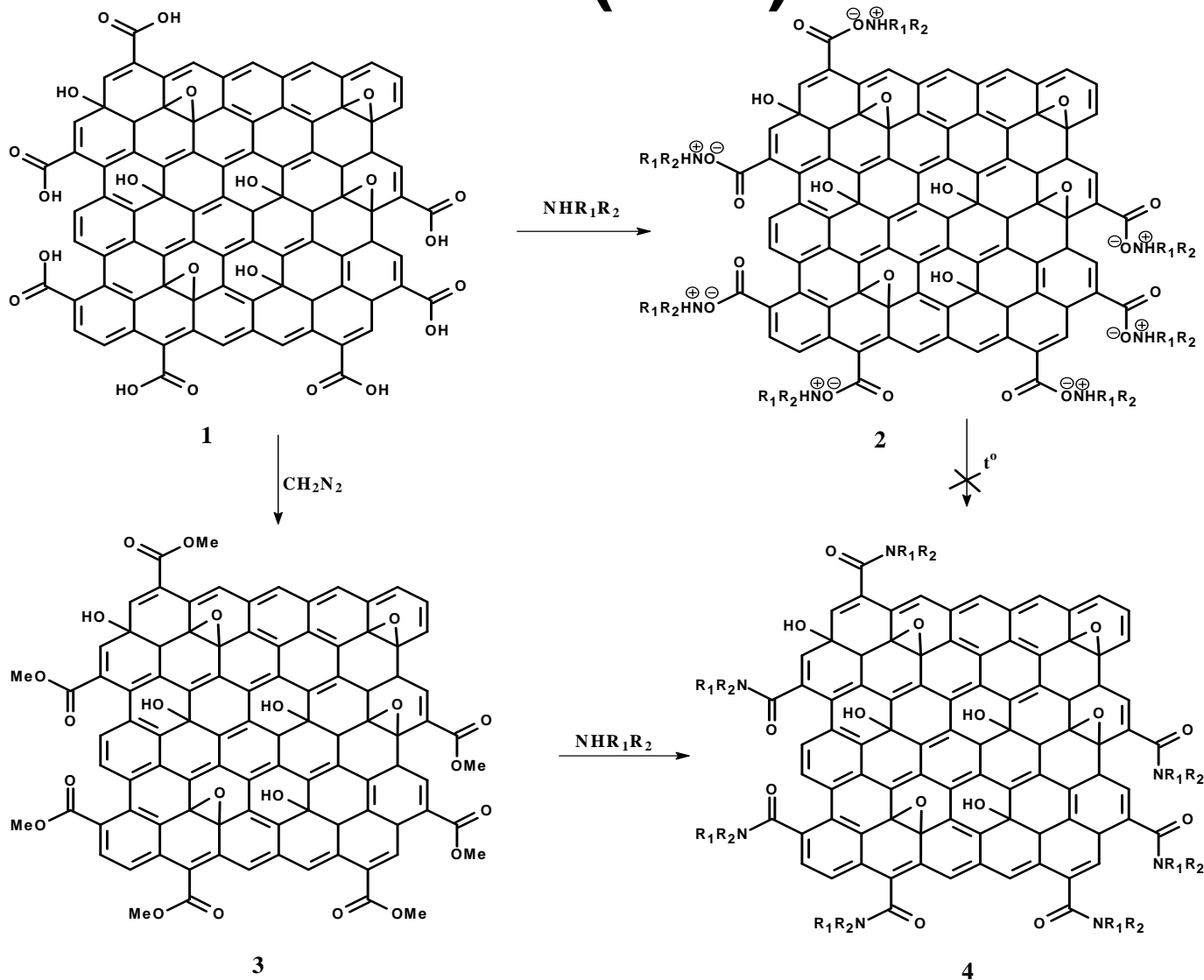
# Grafēna oksīda krāsvielu iegūšana (RTU)



**Sintezētās GO azokrāsvielas tiek izmantotas GO-COOH esterifikācijas efektivitātes spektroskopiskai raksturošanai un tālāk tiks pētītas arī kā piedevas dažādu polimēru kompozītu optisko īpašību izmaiņu raksturošanai**

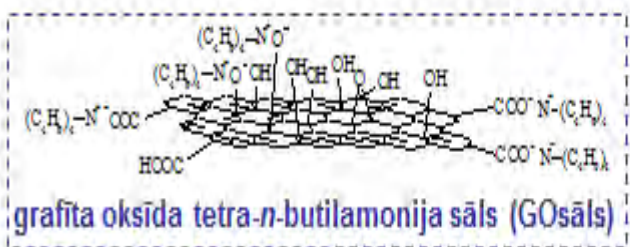
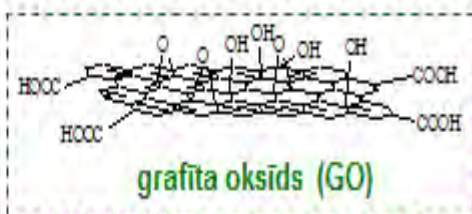


# Grafēna ar paaugstinātu šķīdību iegūšana (RTU)



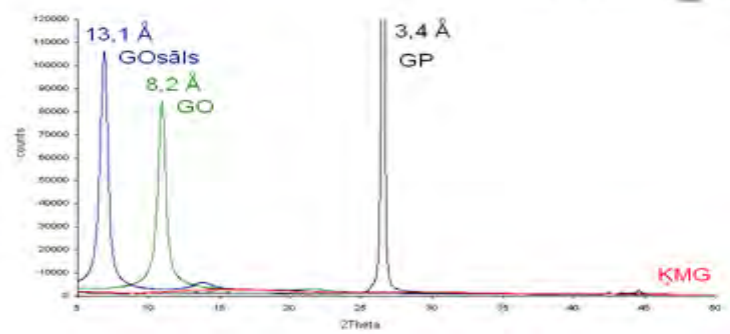
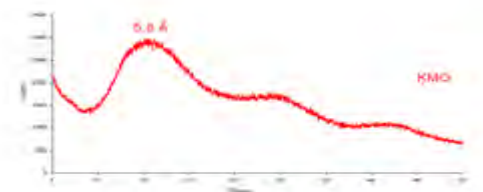
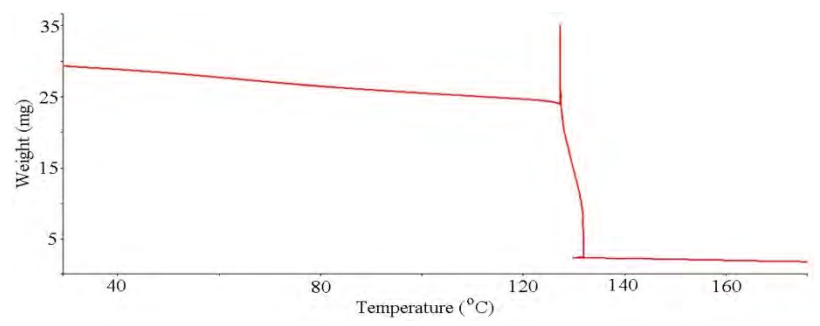


Hummer's  
oksidēšanas  
metode

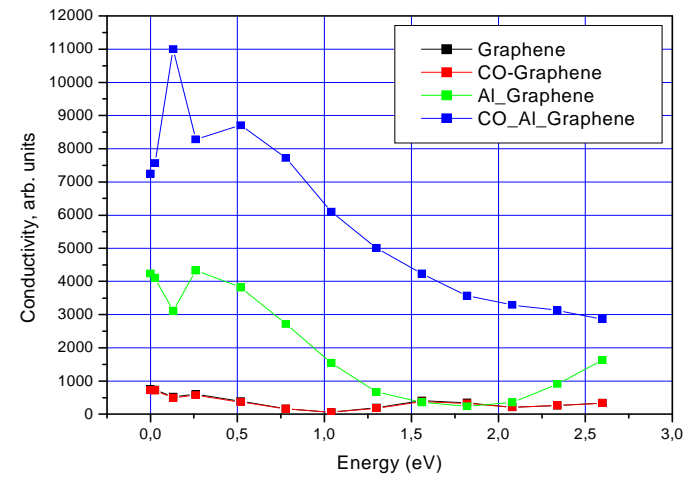
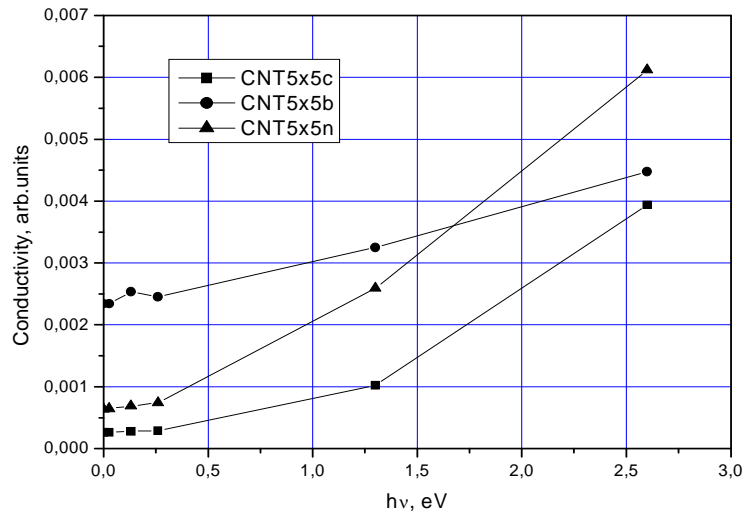


tetra-*n*-butilamonija hidroksīds  
1-propanols

150°C, 20 min  
gaisa atmosfērā

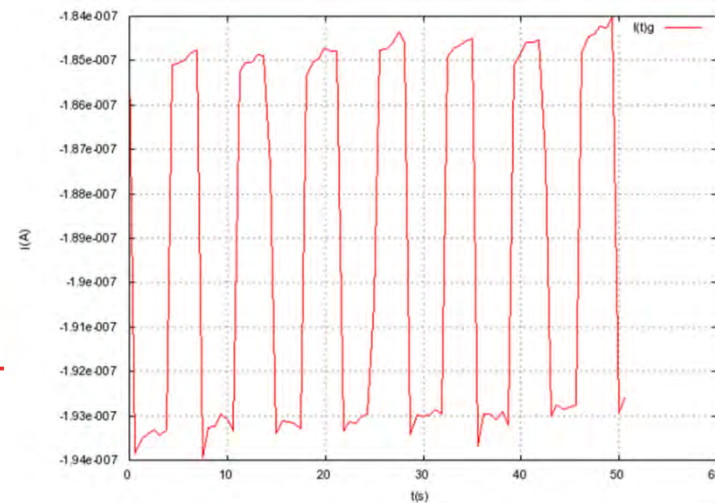
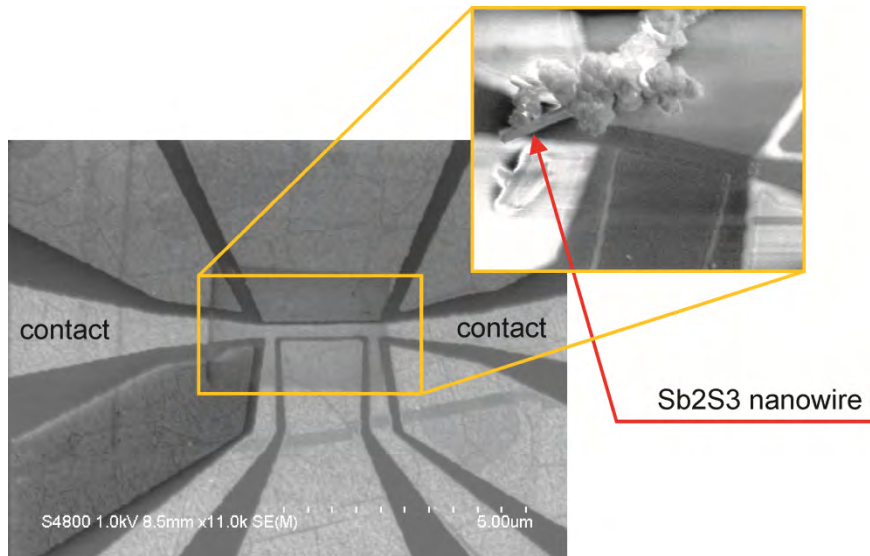


# Grafēna dopēšana (CFI, LU)



**Tīru, ar B vai N atomiem leģētu CNT vadītspējas modelēšana (CFI)**

**Tīra un Al-leģētas grafēna vadītspējas modelēšana (CFI)**

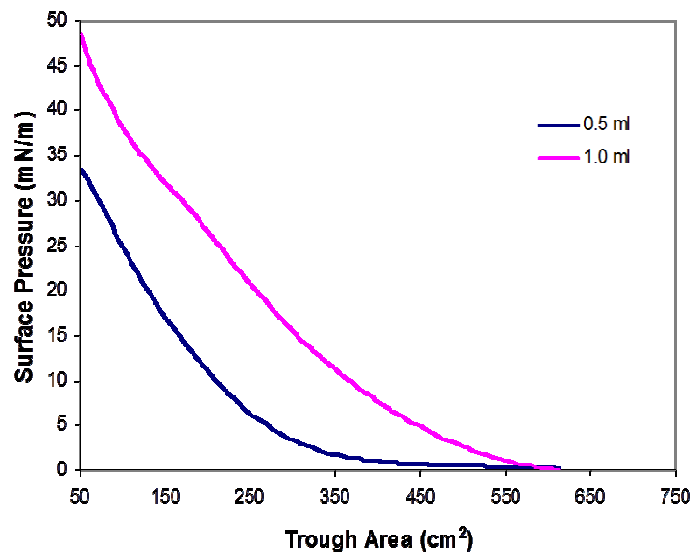
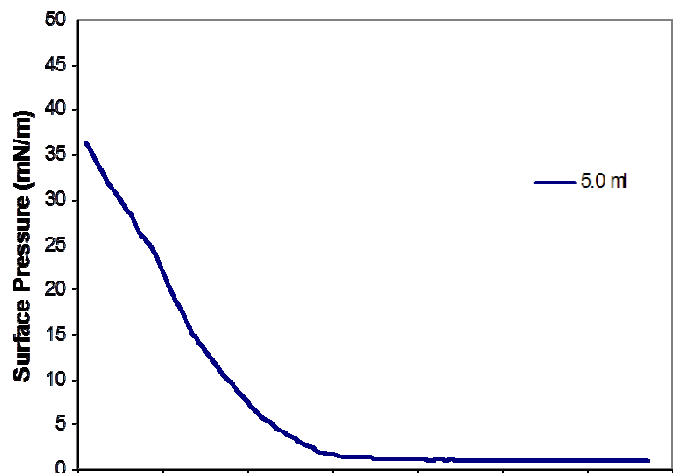


**Grafēna lokāla modificēšana (LU)**

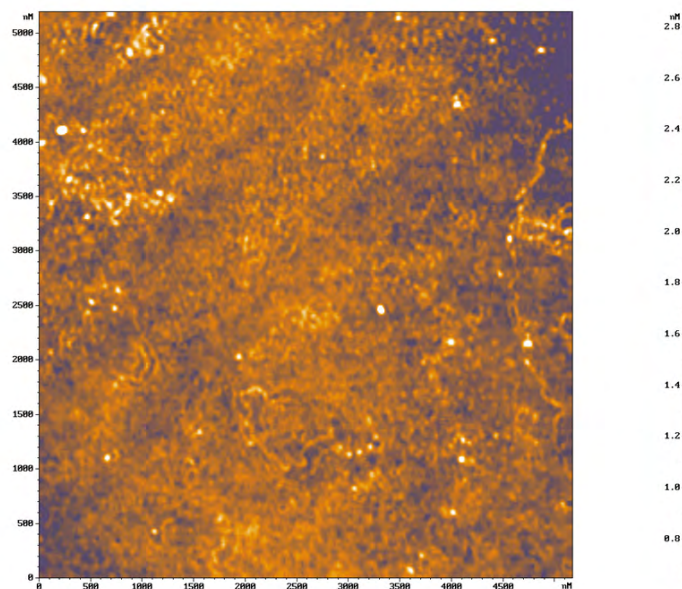
**Modificēta grafēna fotovadāmība (LU)**

**Pielietojumi (RTU, CFI, FEI)**

# GO monoslāņa pārklājumu veidošana (CFI)



Suspendēts metanols/ūdens (5:1)  
~ 0.45 mg/ml



Stikla virsma, pārklāta ar grafēna monoslāni

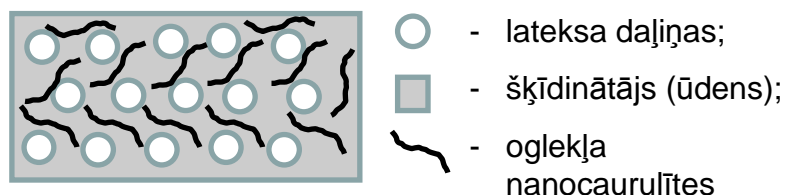
Suspendēts metanols/benzols (1:1)  
~ 0.75 mg/ml

# Nanokompozītu iegūšanas tehnoloģijas izstrāde (RTU)

- Polipropilēna (PP) matricas nanokompozītu ar nanostrukturētām oglekļa pildvielām iegūšana ar termoplastiskās kompaundēšanas paņēmieni
- Pārstrādājamības modifikatora un akrilātu šķērssaistīšanās promotora ietekmes uz PP nanokompozītu ekspluatācijas īpašībām izvērtēšana



Lateksa metodes princips



žāvēšana



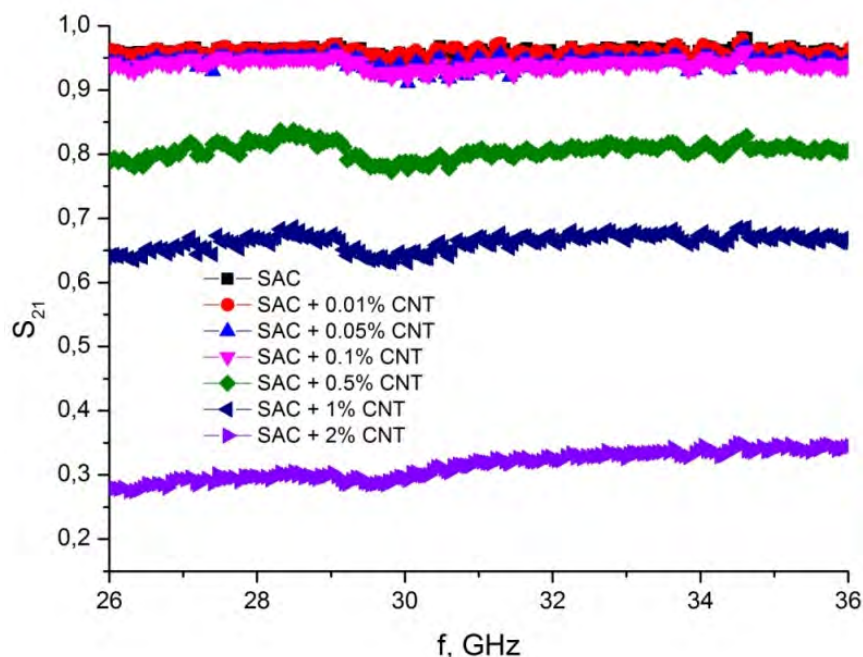
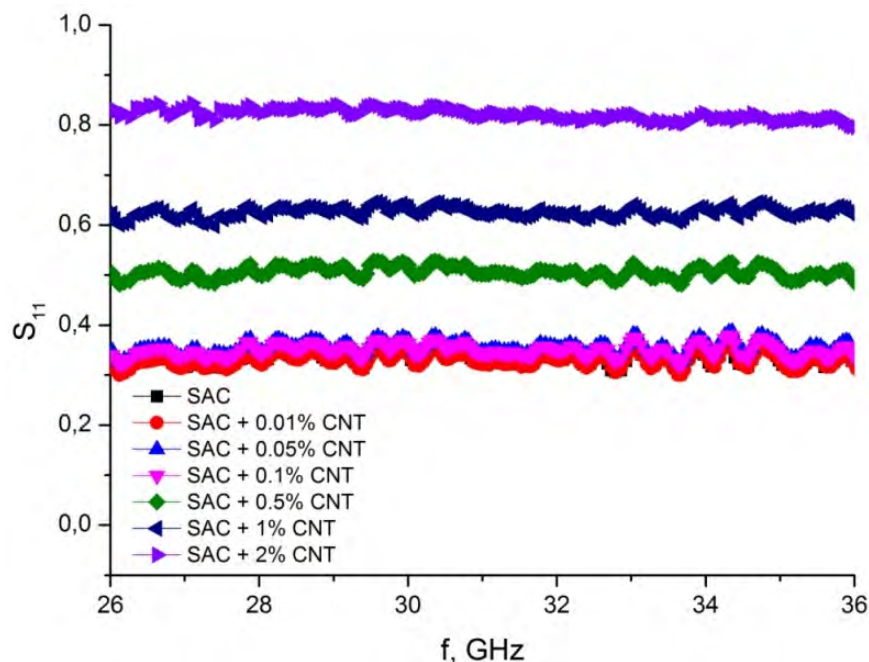
Pēc apstrādes/struktūras

palīdzība

- Izstrādāta modificēta metode oglekļa alotropisko nanopildvielu (viensienas nanocaurulītes, daudzsienu nanocaurulītes, vienslāņa grafēns, reducētais grafēns) saturošu kompozītu iegūšanai no lateksa, izmantojot ultraskaņas apstrādi
- Izvērtēta dažādu oglekļa alotropisko veidu nanopildvielu stabilitāte ūdens suspensijās,

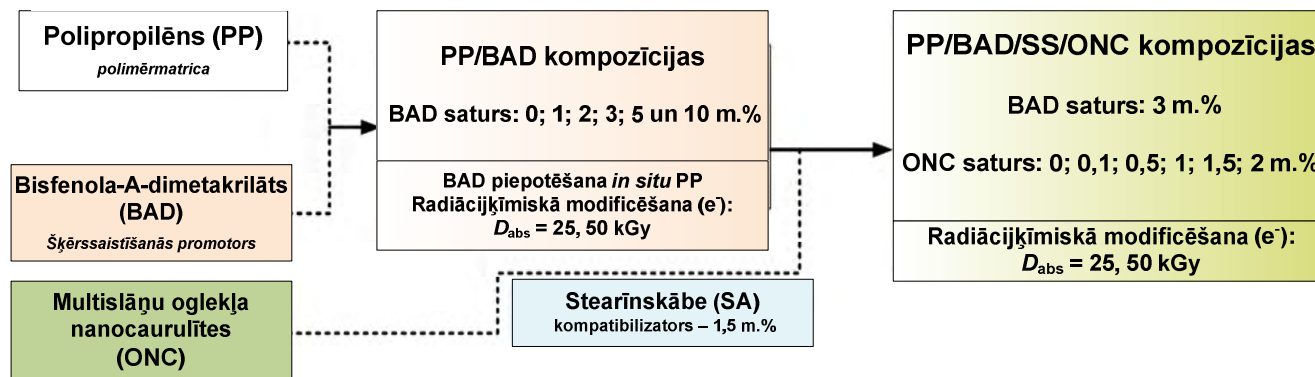
# Nanokompozītu ekspluatācijas īpašības (RTU)

Veicot iegūto kompozīciju ekspluatācijas īpašību pētījumus korelācijā ar to struktūras rādītājiem, konstatēta nanokompozītu elastības moduļa, stiprības un termiskās izturības būtiska uzlabošanās, kā arī elektrovadāmības un elektromagnētisko īpašību palielināšanās notiek uz nanostrukturētās pildvielas un polimēra matricas savstarpējās mijiedarbības rēķina.

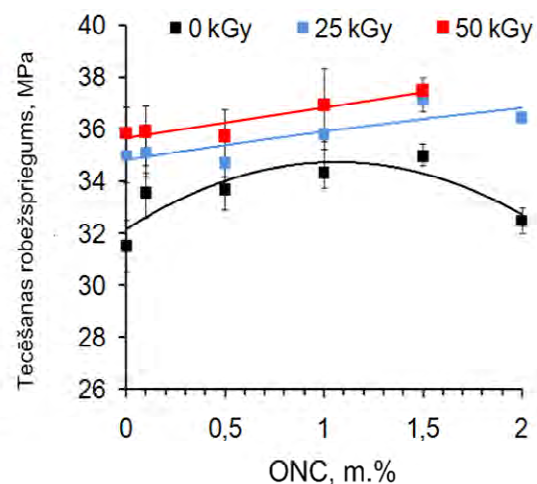
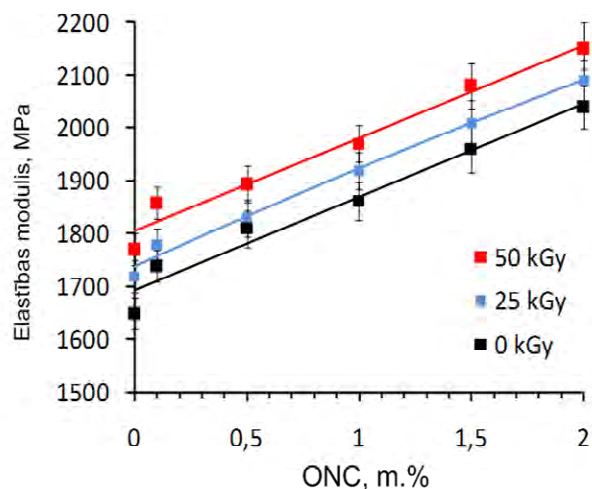


Stirola-akrilāta polimēra / oglekļa nanocaurulīšu (ONC) nanokompozīta elektromagnētisko īpašību rādītāji (elektromagnētiskā starojuma caurlaidība, absorbcija un atstarošana) būtiski uzlabojās palielinot nanopildvielas saturu

# Ar akrilātu modifikatoru modificētu PP/ ONC kompozīciju īpašības (LU, RTU)



- Izveidotas PP multifāzu nankompozīcijas ar ONC saturu līdz 2 m.% *in situ*, piepotējot 1...10 m.% polifunkcionālu akrilātu šķērssaistīšanās promotoru – bisfenola-a-dimetakrilātu (BAD).
- PP/ONC kompozīciju ar 3 m.% BAD radiācijķīmiskā modificēšana ļauj iegūt termonosēdmateriālus uz PP/ONC kompozīciju bāzes ar relatīvi augstiem stiprības un termonosēdīpašību rādītājiem.



Radiācijas modificētu (līdz 25...50 kGy) PP/ONC kompozītu **mehāniskā stiprība pieaug, palielinot ONC saturu un JS absorbēto dozu**



# Izstrādāti elastomēra/termiski eksfoliēta grafīta (TEG) kompozīta spiediena sensora elementi (RTU)

**Pielietojami** tehniskās ierīcēs, kur neder trauslie rūpnieciski ražotie spiediena sensori.

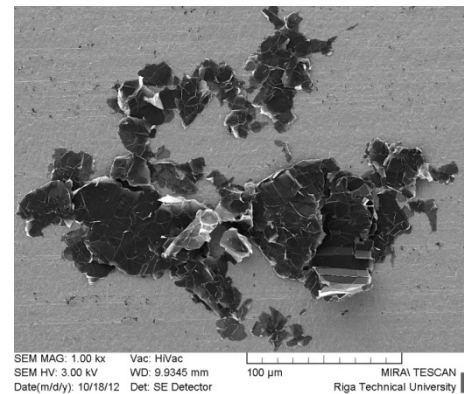
## RTU Tehniskās fizikas

**institūtā** M.Knites vadībā izgatavoti polizoprēna un termiski eksfoliēta grafīta (TEG) pildvielas kompozīti, kuros konstatēts un izpētīts pjezorezistīvais efekts, t.i., kompozīta elektriskās pretestības atkarība no mehāniskā spiediena.

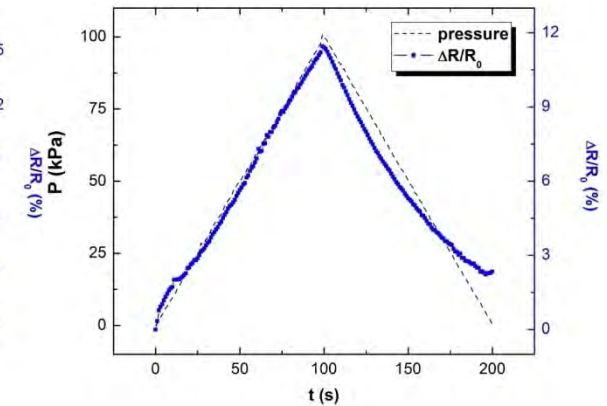
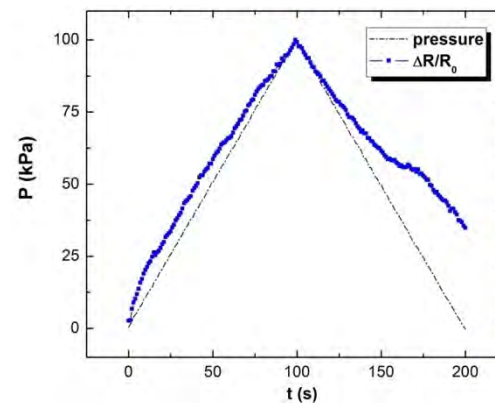
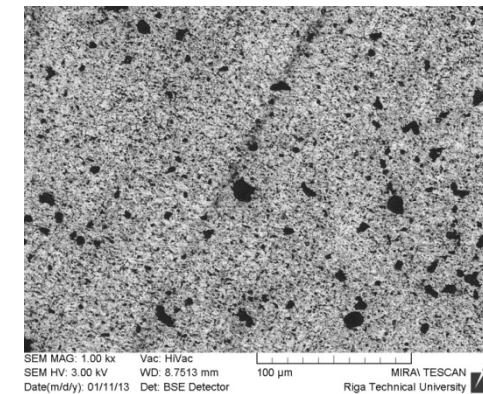
Konstatēts, ka palielinot ultraskaņas iedarbības laiku uz TEG pulvera dispersiju hloroformā pirms iejaukšanas polizoprēna matricā no  $t_u=5$  min līdz  $t_u=45$  min ievērojami uzlabojas spiediena sensora parametri: ( $R = f(p)$ ).

Attēlos: *Augšā*: Ar US apstrādātā TEG pulvera SEM attēli (mērogs 100  $\mu\text{m}$ ). *Apakšā*: izgatavotā nanokompozīta spiediena  $p$  un elektriskās pretestības izmaiņas  $\Delta R/R_0$  atkarība no laika. *Pa kreisi*: apstrādes ar US laiks  $t_u=5$  min. *Pa labi* –  $t_u=45$  min.

$t_u = 5$  min



$t_u = 45$  min



# Galvenās publikācijas

- Yu. N. Shunin, V. I. Gopeyenko, N. Yu. Burlutskaya, T. D. Lobanova-Shunina, S. Bellucci, Electromagnetic properties of CNTs and GNRs based nanostructures for nanosensor systems, In: Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting, May 28-31, 2013, V.E.Borisenko, S.V.Gaponenko, V.S.Gurin & C. H. Kam (Eds.), pp. 250-253, World Scientific, Singapore, 2013
- Yu. N. Shunin, Yu. F. Zhukovskii, V. I. Gopejenko, N. Burlutskaya, T. Lobanova-Shunina and S. Bellucci (2012) Simulation of Electromagnetic Properties in CNT and Graphene Based Nanostructures, *Journal of Nanophotonics* 6(1), 061706-1-16.
- Yu.N. Shunin, Yu.F. Zhukovskii, V.I. Gopejenko, N.Burlutskaya, T. Lobanova-Shunina, F. Micciulla and S. Bellucci, CNT-Fe-Pt interconnect electromagnetic simulations for magnetically stimulated CNT growth and novel memory nanodevices, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 2013 (to be published)
- V.Kampars, K.Lazdoviča, K.Māliņš. Synthesis and thermal deoxygenation of graphite oxide. Full text of FM&NT, Tartu, 2013 sent to Physica Scripta (pieņemts publicēšanai)
- Kalkis, V.; Reinholds, I.; Zicans, J.; Merijs-Meri, R.; Bitenieks, J. Radiation-Chemically Modified PP/CNT Composites. *E-Polymer*, 2013. (iesniegts publicēšanai).
- G.Sakale, D.Jakovlevs, I.Aulika, M.Knite, Effect of nanotube aspect ratio on chemical vapour sensing properties of polymer/MWCNT composites, *Journal of Nano Research* 2013 V21, 117-123
- V.Grehov, J.Kalnacs, L.Matzui, M.Knite, A. Murashov, A.Vilken. Nitrogen Adsorption by Thermoexfoliated Graphite, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2013, N1, 58-65
- I. Reinholds, V. Kalkis, J. Zicans, R. Merijs-Meri, A. Grigalovica. Thermal and mechanical properties of unvulcanized polypropylene blends with different elastomers: ethylene-propylene-diene terpolymer, nitrile-butadiene copolymer and chlorinated polyethylene. *Key Engineering Materials*, Vol. 559, pp. 93-98.

- **M.Knite, J.Zavickis, G.Sakale, K.Ozols & A.Linarts, Advanced smart polymer/nanographite composites for environmental pollution control, in book *Green design, Materials and Manufacturing Processes* \_Bartolo et al. (eds) 2013, Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-00046-9, 587-592**
- **G.Kucinskis, G.Bajars, J.Kleperis Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A Review, *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 66-79.**
- **J.Butikova, B.Polyakov, L.Dimitrocenko, E.Butanovs, I.Tale. Laser scribing on HOPG for graphene stamp printing on silicon wafer. *Central European Journal of Physics*. 11, 580-583, 2013.**
- **Linarts, A., Zavickis, J., Matzui, L., Knite, M. Entirely hyperelastic pressure sensor system based on polyisoprene/nanographite composites, *Energetika*, accepted.**
- **J. Kosmaca, J. Andzane, J. Prikulis, S.Biswas, J.D. Holmes, D.Erts, Application of nanoelectromechanical Ge nanowire mass sensor for manipulation and characterization of multilayer graphene flakes (iesniegts)**
- **J. Biteniaks, R. Merijs Meri, J. Zicans, R. Maksimov, C. Vasile, V. E. Musteata. Styrene-acrylate / CNT nanocomposites: structure and selected exploitation properties. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2012, 61, 3, 172–177.**
- **Reinholds I., Kalkis V., Zicans J., Merijs Meri R., Grigalovica A., Maiorov. M. Mechanical, structural and magnetic properties of polypropylene/iron ferrite magnetic nanocomposites // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2012, Nr. 38, DOI: 10.1088/1757-899X/38/1/012030 (datu bāze SCOPUS)**

# Konferences

- Yu.N. Shunin, Yu.F. Zhukovskii, V.I Gopeyenko, T. Lobanova-Shunina, N. Burlutskaya, and S. Bellucci, Carbon-based nanosensor systems: modelling and technology". 11th International Conference "Information Technologies and Management", IT&M'2013, Riga, Latvia, April, 2013, 17-18
- A. Koltsov, YU.N. Shunin, T.D. Lobanova-Shunina, Nanoelectronics : Step from 100 to 10 nm, 11th International Conference "Information Technologies And Management", IT&M'2013, Riga, Latvia, April, 2013, 60
- Yu.N. Shunin, Yu.F. Zhukovskii, V.I. Gopeyenko, N. Burlutskaya, T. Lobanova-Shunina, And S. Bellucci, Nanocarbon Electromagnetics In Cnt-, Gnr- And Aerogel-Based Nanodevices.- 14th international Conference On Nanoscience And Nanotechnology, N&N-2013, Frascati, Italy, September-October, 2013, 22-24.
- Yu.N. Shunin, V.I. Gopeyenko, N. Burlutskaya, T. Lobanova-Shunina, and S. Bellucci, Electromagnetic properties of cnts and gnrs based nanostructures for nanosensor systems. - Proc. Internat. Conf. „Physics, Chemistry And Application Of Nanostructures (Nanomeeting-2013, Minsk, Belarus), Eds. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, and C.H. Kam; Worldscientific, New-Jersey, London, Singapore), 2013, P. 250-253.
- Yu.N. Shunin, Yu.F. Zhukovskii, V. Gopeyenko, T. Lobanova-Shunina, N. Burlutskaya, And S. Bellucci, "GNRs And CNTs Based Nanosensor Systems Modelling". 29th ISSP Conference, Riga, Latvia, February, 2013, 103.
- Yu.N. Shunin, Yu.F. Zhukovskii, V. Gopeyenko, T. Lobanova-Shunina, N. Burlutskaya, and S. Bellucci (2012) Nanocarbon Electromagnetics For Nanosensor Applications N&N2012 Nanoscience and Nanotechnology, 1 – 4 october 2012, INFN – LNF, 63-66

- V.Kampars, K.Lazdoviča, K.Māliņš. Synthesis and thermal deoxygenation of graphiteoxide. International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT), Tartu, 2013, 69
- M. Utinans, V.Kampars. The Preparation of Graphene Oxide Ammonium Salts and Methylesters for Conversion in Amides. Abstracts of RTU 54<sup>th</sup> International Scientific Conference, Riga, 2013, 14
- K.Teivena, V.Kampars. Graphite Oxide Tetra-n-Butylammonium Salt. Synthesis and Physical Property Investigation of Glassy Azobenzene Derivatives. Abstracts of RTU 54<sup>th</sup> International Scientific Conference, Riga, 2013, 22
- V.Kampars, P.Romanovskis, K.Lazdoviča. Thermal deoxygenation of graphite oxide at low temperature. International Conference MSM 2013, Vilnius
- J.Andzane, J.Kosmaca, G.Kunakova, S.Kubatkin, A.Lartsev, J.D. Holmes, D.Erts, CVD grown monolayer graphene doping by adsorption of V-VII group elements, Starptautiska konference IMAGENANO, Spānija, Bilbao, 23.-26.04.2013.g.
- J.Kosmaca, J.Andzane, J.D.Holmes, D.Erts, Transfer and weighing of graphene flakes by using a nanowire mass sensor, Starptautiska konference Trends in NanoTechnology, Spānija, Sevilja, 9.-13.09.2013.g.
- V.Grehov, J.Kalnacs, A.Murashov, A.Vilkens. Chemical Vapor Deposited Graphene Adsorbtion Ability. International Baltic Sea region Conference "Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT)" , Tartu, 2013, poster PO-54.
- G.Kucinskis, G.Bajars, K.Bikova, J.Kleperis (2-7/06/2013) LiFePO<sub>4</sub>/graphene nanocomposite cathode for Lithium Ion Batteries, The 19th international Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan.
- G.Kucinskis, G.Bajars, K.Bikova, J.Kleperis (21-22/03/2013) LiFePO<sub>4</sub> cathode – electrolyte interface in lithium ion batteries, COST MP1106 Workshop, Prague, Czech Republic.
- G.Kučinskis, G.Bajārs, J.Kleperis, K.Bikova (20-22/02/2013) LiFePO<sub>4</sub>/grafēns nanokompozīts litija jonu baterijām, LU CFI 29. Scientific Conference, Rīga, Latvia, LU Cietvielu fizikas institūts

- **V. Peipins, K. Balodis, V. Kokars Esterification of polydisperse graphene oxide with cyano groups containing azo dyes. Abstracts of RTU 54th International Scientific Conference, Riga, 2013, 19**
- **J. Zicans, T. Ivanova, R. Merijs Meri, R. Berzina, S.A. Maksimenko, P.P. Kuzhir. Carbonaceous nanofillers reinforced styrene-acrylate copolymer nanocomposites: manufacturing, structure and mechanical properties. Proceedings of the International Conference SLAVPOLIKOM 2013, May 27-31, 2012, Yalta, Ukraine, p. 4.**
- **Juris Bitenieks, Annamarija Trausa, Remo Merijs Meri, Jānis Zicāns, Tatjana Ivanova, Polina Kužir, Sergejs Maksimenko. The effect of anisometric carbon nanofillers on structural, electrical and mechanical properties of thermoplastic polymer nanocomposites. Book of Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University, October 14-16, p. 70.**
- **J. Zicans, R. Merijs Meri, T. Ivanova, J. Bitenieks, V. Kalkis. Structure, elastic and thermophysical properties of styrene-acrylate polymer / nanostructured carbon composites. Book of Abstracts of 17th International Conference on Composite Structures, June 17-21, 2013, Porto, Portugal, p. 100.**
- **T. Ivanova, J. Zicans, J. Bitenieks, R. Merijs Meri, S. Maksimenko, P. Kuzhir. The effect of anisometric carbonaceous nanofillers on the relaxational behaviour of thermoplastic polymers. Programme and abstracts of Baltic Polymer Symposium, BPS-2013. Trakai, Lietuva, 18.-21. Septembris, 2013. – Vilņas universitāte, Lietuva, 53. lpp.**
- **J. Bitenieks, A. Trausa, R. Merijs Meri, J. Zicāns, T. Ivanova, P. Kužir, S. Maksimenko. The effect of anisometric carbon nanofillers on structural, electrical and mechanical properties of thermoplastic polymer nanocomposites. Book of Abstracts of RTU 54th International Scientific Conference, Riga, 2013. gada 14.-16. oktobris, Latvia. P.1.**
- **R. Merijs Meri, J. Zicans, T. Ivanova, J. Bitenieks, S. Maksimenko, P. Kuzhir. Characterization of carbon nanofillers containing composites obtained by means of latex based route. Proceedings of International Scientific Conference Balttrib 2013, Kaunas, November 14.-15., 2013, p. 1-2.**

- Reinholds I., Kalkis V., Zicans J., Merijs Meri R., Grigalovica A. Maksimovs R., Zicāns J., Merijs-Meri R., Ivanova T. Mechanical and structural properties of polyolefin/iron ferrite magnetic nanocomposites. International Conference "Functional Materials & Nanotechnologies 2012", April 17-20, 2012, Riga, Latvia.
- Reinholds I., Kaļķis V., Zicāns J., Merijs-Meri R., Grigaloviča A., Muizzemnieks G. Compatibility Studies of Polypropylene Binary Blends with Different Elastomers: Thermal, Mechanical and Structure Properties. Baltic Polymer Symposium 2012, Latvija, Liepāja, 19.-22. septembris, 2012. Pētījums daļēji veikts par VPP līdzekļiem, dalība konferencē bez maksas. Kopsavilkums drukātā formātā, pieejama IZM, AIZID
- J. Zicans, R. Merijs Meri, J. Bitenieks, T. Ivanova, V. Kalkis, C. Vasile, V. E. Musteata. STRUCTURE, ELASTIC AND RELAXATION BEHAVIOR OF STYRENE-ACRYLATE POLYMER / MULTIWALL CARBON NANOTUBES COMPOSITES CD of Abstracts of XI International Conference of Nanostructured Materials NANO2012, XI International Conference on Nanostructured Materials, August 26 – 31, 2012, Rodos Palace Convention Center, Rhodes-Greece, 1 p.
- M. Rutkis, L. Gerca, K. Kundziņš, Assessment of Langmuir – Blodgett technology capabilities for production of conductive graphene coatings. Abstracts of the 29th Scientific Conference Institute of Solid State Physics, 2013, p. 100
- E. Butanovs, J. Butikova, R. Zabels, B. Polyakov, L. Dimitrocenko, I. Tale. Lāzera HOPG spiedoga gravēšana grafēna uznešanai uz Si pamatnes, 29. CFI konference, February 20 – 22, 2013, Riga.

# iesaistītie doktoranti

- **Kristīne Teivena (V. Kampars)**
- **Jeļena Kosmača (D. Erts)**
- **Raimonds Meija (D. Erts)**
- **Artis Linarts (M. Knite)**
- **Kaspars Ozols (M. Knite)**
- **G. Kučinskis (G. Bajārs)**
- **J. Bitenieks (M.Kalniņš, J. Zicāns)**



# Studenti

- **Astrīda Bērziņa (M. Knite)**
- **Margarita Baitimirova (D. Erts)**
- **E. Butanova (I. Tale)**