

PROTECTION OF SECURITIES USING FULLERENES

Schur D.V., Astratov N.S.*, Pomytkin A.P., Zolotarenko A.D., Shaposhnikova T.I.

Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, lab. # 67,
3, Krzhizhanovsky str., Kiev, 03142 Ukraine

Introduction

After discovery of fullerenes in 1985 many scientists participating in their investigations asked themselves about possible applications of these expensive objects. When the arc synthesis of fullerenes was discovered by W. Kratschmer, there appeared especially many results of research on the use of fullerenes in different fields of science and technique. This method allowed the decrease in the cost of fullerenes in hundreds times what made them available for many investigators. At present it is impossible to describe in one article the fields in which many enthusiasts try to apply fullerenes.

Authors of the work presented have attempted to introduce fullerenes into the composition of securities for their protection [1-23].

Experimental

The fullerenes used were prepared in laboratory 67 in Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine. Fullerenes were prepared by electric arc graphite sputtering in helium. Operation mixtures were treated on UZDN-1 Y4.2 ultrasonic apparatus at 22 kHz. Samples were analyzed on a scanning electron microscope.

Trial paper mouldings were prepared on the experimental apparatus at the department of ecology and paper in National Technic University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute". In experiments sulphate white cellulose from softwood ($l=3-5$ mm), hardwood ($l=0.7-1.2$ mm) and cotton pulp ($l=5-7$ mm) were used.

Results and discussion

We have considered two types of fullerene-containing cellulose: 1) exofullerized cellulose (C_{exo}); 2) endofullerized cellulose (C_{endo}).

The first variant involved precipitation of fullerenes in the nanodispersed state on the surface of cellulose fibers.

The second method involved introduction of fullerenes into cellulose fibers followed by removing the solvent and conversion of fullerenes in the solid state into the fiber bulk.

Moreover, we have considered two techniques for fullerene introduction into the paper as final product. The first one consisted in synthesis of fullerized cellulose and its introduction into the initial stock. The second one consisted in direct introduction of fullerenes into the initial stock during the technological process.

The first technique provides preliminary synthesis of fullerene-containing cellulose with the certain parameters specified beforehand. In the second case it was necessary to convert fullerenes in the water-soluble state, and then, when paper was formed, to convert them in the initial state.

Fig. a, b, c, d show microphotographs of the paper containing endofullerized cellulose fibers. Fullerite crystals are absent on the external surface of fibers. Fig. e shows the photograph taken on an optical microscope and a color film. Fullerite microcrystals are clearly seen in the photograph. In this case exofullerized cellulose fibers resulted from introduction of fullerite in the water-soluble state into the initial suspension are seen in the photograph.

At present laboratory 67 in Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine and the department of ecology and paper in National Technic University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute" perform investigations into physical and chemical properties of cellulose-fullerene composites, features of their synthesis, structure, construction both at micro- and nanolevels.

Conclusions

In our opinion, protection of securities using fullerenes may be protection of the highest level. As fullerenes are new inaccessible materials, nobody owns the method for their detection in paper.

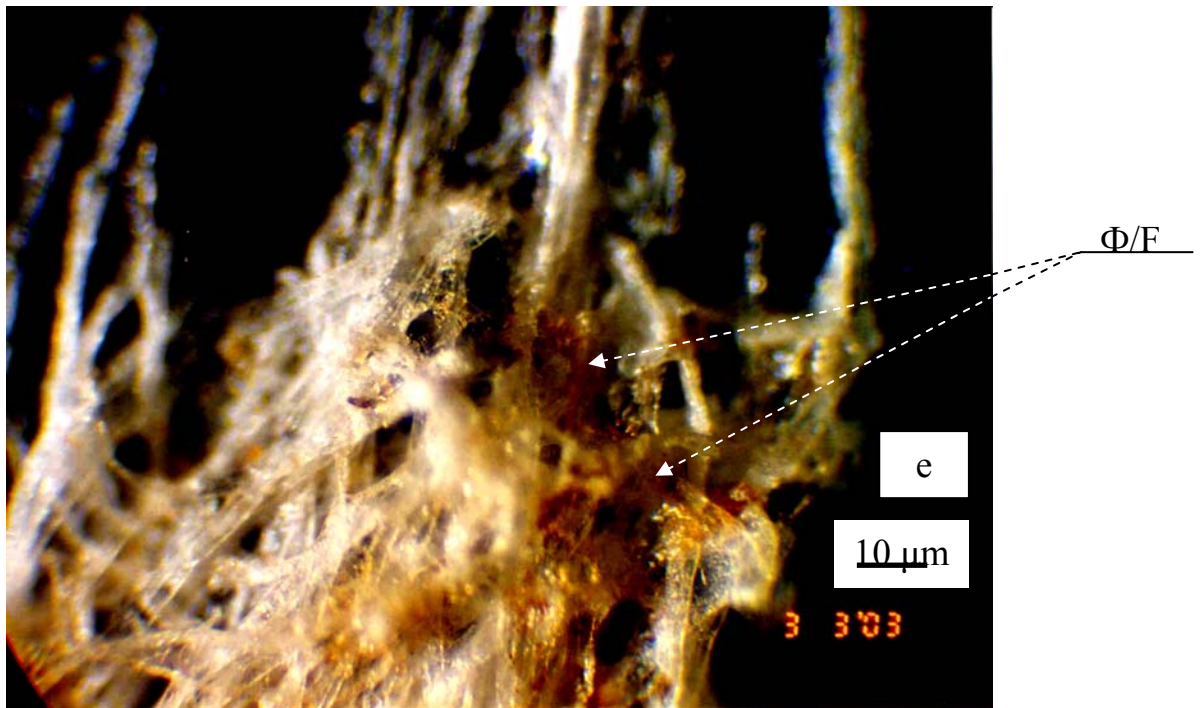
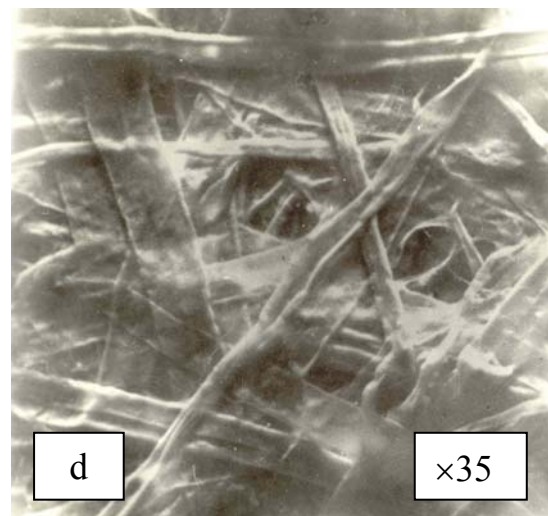
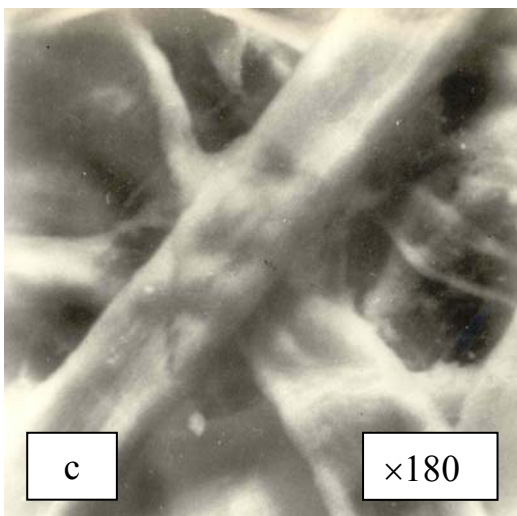
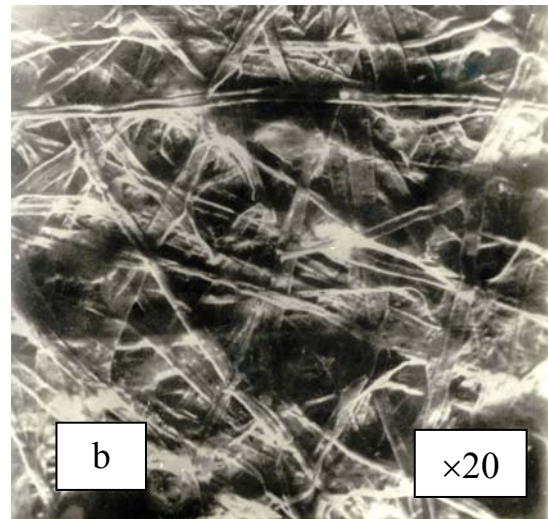
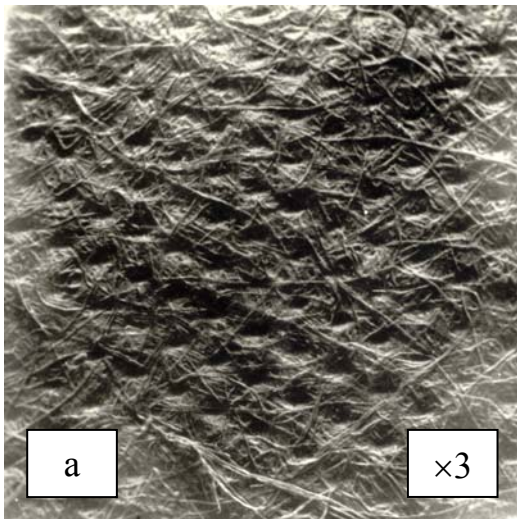
Fullerene introduction into paper is the difficult process that requires special skill and knowledge. Moreover, formation of solid substitution solutions in the C_{60} crystal lattice (with C_{70} and other fullerenes) gives possibility to combine fullerenes in the wide range of concentrations. This allows creation of compositions which decoding is very labor-consuming and requires much time and special equipment. All the mentioned above makes counterfeit of the paper encoded by fullerenes practically impossible. Pink color of paper, caused by fullerene introduced, will allow application of fullerenes for protection of pink dollars.

Our scientific group has a number of patents of Ukraine for chemical and technological methods for fullerene conversion in the water-soluble state and inversely, methods and techniques for introduction of fullerenes and fullerene-containing products into the paper composition.

References

1. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, Journal of alloys and compounds, 330,85-88,2002,Elsevier
2. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16,1,757-760, 1999, Elsevier
3. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67

4. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroglu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems, 191-204, 2013, Springer Netherlands
5. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovol'skij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
6. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotarenko AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
7. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotarenko AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
8. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330, 81-84, 2002, Elsevier
9. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotarenko AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 596, 2001
10. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1121-1124, 1996, Pergamon
11. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotarenko AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, International journal of hydrogen energy, 27, 10, 1063-1069, 2002, Pergamon
12. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/ Interperiodica
13. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 235, 2002, Kluwer Academic Pub
14. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
15. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230, 1998,
16. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330, 70-75, 2002, Elsevier
17. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 1, 2002, Kluwer Academic Pub
18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotarenko AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 342-343, 2001,
19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotarenko AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 590-591, 2001,
20. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
21. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
22. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
23. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotarenko AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,



ЗАЩИТА ЦЕННЫХ БУМАГ С ПОМОЩЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ

Щур Д.В., Астратов Н.С.*, Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Шапошникова Т.И.
Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67,
ул. Кржижановского, 3, Киев, Украина

Введение

После открытия фуллеренов в 1985 году многие причастные к их исследованию ученые задавали себе вопрос о возможных областях использования этих дорогостоящих объектов. Особенно много результатов исследовательских работ по использованию фуллеренов в различных областях науки и техники появилось после открытия Кретчмером дугового синтеза фуллеренов. Этот метод позволил снизить стоимость фуллеренов в сотни раз, что сделало их доступными для многих исследователей. Сегодня уже невозможно в одной статье описать те области, в которых пытаются применять их многие энтузиасты.

Авторы настоящей работы сделали попытку введения фуллеренов в состав ценных бумаг с целью их защиты.

Условия эксперимента

Используемые фуллерены были получены в лаборатории №67 ИПМ НАНУ электродуговым распылением графита в среде гелия. Рабочие смеси обрабатывали на ультразвуковой установке УЗДН-1 У4.2 при частоте 22 кГц. Образцы анализировали на сканирующем электронном микроскопе.

Пробные отливки бумаг получались на экспериментальной установке кафедры экологии и бумаги НТУУ «КПИ». В экспериментах использовали целлюлозу сульфатную белую из хвойной ($l = 3-5$ мм), лиственной ($l = 0,7-1,2$ мм) древесины, а также хлопковую ($l = 5-7$ мм).

Результаты и обсуждение

Рассматривалось получение двух типов фуллереносодержащей целлюлозы: 1) экзофуллерированной целлюлозы ($C_{экзо}$); 2) эндофуллерированной ($C_{эндо}$).

Первый вариант предусматривал осаждение фуллеритов в нанодисперсном состоянии на поверхность целлюлозных волокон.

Второй способ предусматривал введение фуллеренов вовнутрь целлюлозных волокон с последующим удалением растворителя и перевод фуллеренов в твердое состояние в объеме волокон.

Кроме этого рассматривалось два способа введения фуллеренов в бумагу, как конечный продукт. Первый предусматривал синтез фуллерированной целлюлозы и введение ее в исходную бумажную массу, а второй – непосредственное введение фулле-

ренов в исходную бумажную массу в ходе технологического процесса.

Если первый способ предусматривает предварительный синтез фуллереносодержащей целлюлозы с заранее заданными параметрами, то во втором случае необходимо было перевести фуллерены в водорастворимое состояние, а после формования бумаги перевести в исходное состояние.

На рисунках *a*, *b*, *c* и *d* приведены микрофотографии бумаги, содержащей эндофуллерированные волокна целлюлозы. На внешней поверхности волокон кристаллы фуллерита отсутствуют. На рисунке *d* приведена фотография, полученная с помощью оптического микроскопа на цветной пленке. На снимке четко видны микрокристаллы фуллерита. В этом случае видны экзофуллерированные волокна целлюлозы, полученные введением фуллерита в водорастворимой форме в исходную суспензию.

На сегодняшний день в лаборатории №67 ИПМ НАН Украины совместно с кафедрой экологии и бумаги НТУУ «КПИ» проводятся исследования по изучению физико-химических свойств целлюлозо-фуллереновых композитов, особенностей их синтеза, структуры и строения как на микро-, так и наноуровне.

Выводы

По нашему мнению защиту ценных бумаг с помощью фуллеренов можно отнести к защите самого высокого уровня. Поскольку фуллерены являются новым малодоступным материалом, и методом определения его в бумаге не владеет никто.

Само введение фуллеренов в бумагу является сложным процессом, требующим специальных навыков и знаний. Кроме того, образование твердых растворов замещения в кристаллической решетке C_{60} (на C_{70} и другие фуллерены) дает возможность комбинировать фуллерены в широком диапазоне концентраций. Это позволяет создавать композиции, расшифровка которых очень трудоемка и требует большого количества времени и специального оборудования. Все выше перечисленное делает подделку бумаги, закодированной фуллеренами практически невозможной. А розовый цвет, придаваемый бумаге введением фуллеренов, позволит их использовать для защиты розовых долларов.

На химико-технологические приемы перевода фуллеренов в водорастворимое состояние и обратно, а также на методы и способы введения фуллеренов и фуллерен содержащих

* Fax: 38(044) 424-0381; E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

продуктов в состав бумаг наша исследовательская группа имеет ряд патентов Украины.

Литература

1. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, *Journal of alloys and compounds*, 330,85-88,2002,Elsevier
2. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, *Renewable energy*, 16,1,757-760, 1999, Elsevier
3. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, *Laboratory 67*
4. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroğlu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, *Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems*,191-204,2013, Springer Netherlands
5. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovolskiy VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
6. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotareno AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine, 572-574,2001,
7. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaichenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotareno AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,404-405,2001,
8. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, *Journal of alloys and compounds*,330,81-84,2002,Elsevier
9. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,596,2001
10. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, *International journal of hydrogen energy*, 21,11,1121-1124,1996, Pergamon
11. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, *International journal of hydrogen energy*,27,10,1063-1069,2002,Pergamon
12. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, *Physics of the Solid State*,44,3,545-547,2002, Nauka/ Interperiodica
13. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001*,235,2002,Kluwer Academic Pub
14. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, *Journal of alloys and compounds*, 314,1,296-300,2001,Elsevier
15. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, *Hydrogen energy progress*, 2, 1221-1230,1998,
16. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, *Journal of alloys and compounds*,330,70-75,2002,Elsevier
17. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001*,1,2002, Kluwer Academic Pub
18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotareno AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,342-343,2001,
19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, *Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides"*, Ukraine,590-591, 2001,
20. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, *Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie*, 420p (in Russian),2002,
21. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,56,1,9-14, 1995,Elsevier

22. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19,3,265-268,1994, Elsevier
23. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD,

Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,

