

*К 90-летию  
Национальной академии наук Беларуси  
и 25-летию МААН СНГ*

# **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

**Сборник научных статей**



Минск 2018



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Белорусский республиканский фонд  
фундаментальных исследований



## **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2018

---

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований ученых разных стран (СНГ, Монголии, Канады, Ирана) по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, графены, эндоэдральные фуллериды, ультрадисперсные порошки).

Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси П. А. Витязь  
академик НАН Беларуси О. Г. Пенязьков  
доктор техн. наук В. И. Жорник  
канд. техн. наук С. А. Филатов  
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

Рецензенты:

чл.-корр. НАН Беларуси В. А. Бородуля  
канд. физ.-мат. наук В. С. Урбанович

ISBN 978-985-7138-12-8

© Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2018

## НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

П. А. Витязь<sup>1</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь  
vityaz@presidium.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск; shpilevsky@itmo.by

*Рассмотрены достижения в исследовании наноструктур и их использовании для модификации различных материалов. Показаны перспективы изучения и применения наноматериалов, а также предостережения о возможных опасностях при изготовлении.*

Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», десятый, юбилейный, созыв которой состоится в августе 2018 года, является одним из организующих звеньев и площадкой проверки идей ученых постсоветского пространства. На этой площадке ученые разных стран и различных научных школ делятся своим опытом и сомнениями, обогащаются новыми идеями и методиками, получают поддержку и приобретают уверенность. В рамках прошедших девяти конференции доложены немалые достижения ученых, участвовавших в выполнении Национальных научных и научно-технических программ целого ряда стран. По материалам конференций «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» издано 16 сборников, включивших свыше 1000 научных статей (сборники научных статей, публикацию которых Оргкомитет приурочил состоявшимся конференциям в 2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2011, 2013, 2014, 2016 годах).

Наша конференция отличается широкой географией участников: страны СНГ, Польша, Монголия, Литва, Иран, Канада. В конференции принимают участие ученые из многих научных центров Российской Федерации и Республики Беларусь. При этом они представляют не только центральные регионы, но и развивающиеся периферийные центры. Среди белорусских ученых – представители всех без исклю-

чения областных центров. Россию на конференции представляют ученые из Москвы, Санкт-Петербурга, Черноголовки, Воронежа, Казани, Перми, Волгограда, Саратова, Иванова, Петрозаводска, Новосибирска, Красноярска, Улан-Удэ, дальнее зарубежье – ученые Ирана, Монголии, Канады.

В Республике Беларусь, как и во всем мире, большая наука о наноструктурах выросла из ряда обогащающих друг друга научных направлений: физики тонких пленок, физической и коллоидной химии, физической оптики и физики лазеров, прикладной математики и порошковой металлургии. Научные успехи в этих направлениях, а также создание техники, позволяющей изучать объекты субмикронных размеров и наносекундные процессы, обеспечили формирование новой отрасли науки и технологии, за которой закрепилось название «Наноматериалы и нанотехнологии».

Важное место среди наноструктурных материалов занимают материалы, содержащие углеродные наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки и проволоки, наноалмазы, терморасширенный графит, графены др.). Несмотря на свою пока высокую стоимость, наноструктурные материалы уже находят практические приложения. Их применение может быть наиболее эффективно в водородной энергетике, биомедицине и активных элементах сенсоров. В поиске новых материалов особое место занимают материалы, содержащие углеродные наночастицы.

Новые подходы в разработке наноматериалов обеспечили исследования размерных эффектов, процессов молекулярной самоорганизации в сочетании с химическими реакциями, а также взаимодействий в ансамблях наночастиц. К настоящему времени разработано много методов получения наноматериалов и наноструктур, значительная часть разработок уже нашла применение.

Развитие научного приборостроения обеспечило возможность наблюдения наноразмерных объектов, создав электронные микроскопы высокого разрешения, атомно-силовой и туннельный микроскопы. Разработаны технологии получения фуллеренов  $C_{60}$ , УНТ, наноалмазов, графенов, позволяющие промышленное производство.

Перечислим некоторые достижения:

- Установлена способность фуллерита полимеризоваться при повышенных температуре и давлении, а также при воздействии излучений. Обнаружен ферромагнетизм ромбоэдрической фазы фуллерита  $C_{60}$ .

- Показано, что механические свойства фуллерита нелинейно зависят от температуры, зафиксирована аномально высокая (26 000 м/с) скорость звука в нем.
- Апробированы различные методы, обеспечивающие введение наночастиц в матрицы различных веществ.
- Экспериментально доказано, что диффузионные процессы в металл-фуллереновых структурах имеют ряд особенностей: а) высокие парциальные коэффициенты диффузии атомов металла; б) изменение концентрации компонентов в поверхностном слое при отжиге; в) образование конгломератов металла на дефектах структуры фуллерита, в том числе на вакансиях; г) высокие коэффициенты миграции молекул фуллерена  $C_{60}$  по поверхности металлов ( $10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ).
- Показано, что введение фуллеренов в материалы даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их физические и физико-химические свойства.
- Установлено, что фуллерены как особый тип углеродных молекул могут вступать в химическое взаимодействие с металлами, даже с теми, которые не образуют карбиды (Cu, Sn).
- Обнаружены сверхпроводящие свойства фуллеритов и фуллеридов; установлено, что температура сверхпроводящего перехода фуллеридов щелочных металлов линейно зависит от постоянной решетки.
- Выявлены нелинейные оптические эффекты в фуллеренсодержащих материалах (генерация третьей гармоники, ограничение интенсивности выходящего излучения).
- Обнаружен магнитооптический эффект, заключающийся в понижении микротвердости (повышении пластичности) при воздействии магнитного поля.
- Нанообъекты позволили установить размерные физические эффекты. Например, эффект гигантского магнитосопротивления, отличающийся от эффекта Гауса величиной, знаком и механизмом рассеяния носителей заряда; эффект плазмонного резонансного поглощения, наблюдаемый на металлических наночастицах; квантовый эффект Холла.
- Показано, что наноматериалы обладают рядом уникальных свойств: а) низкими значениями коэффициентов трения; б) высокой износостойкостью; в) повышенной коррозионной стойкостью; г) высо-

кой прочностью, д) повышенными упругими свойствами; е) нелинейными оптическими характеристиками.

- Получено необычное для Fe-C материала состояние, особенное по структуре и свойствам. Выявлено наличие в составе композитов рентгеноаморфной твердой фазы с высокой упругостью и микротвердостью от 10 до более 30 ГПа, состоящей только из углерода.

- Частицы наноалмаза, введенные в электролит для осаждения хромовых покрытий, позволяют значительно улучшить их эксплуатационные свойства.

- Применение наноразмерных добавок в электролитах для микроплазменной обработки интенсифицирует скорость кристаллизации продуктов микродугового воздействия на оксидируемой поверхности, существенно сокращая продолжительность микроплазменной обработки изделий при одновременном обеспечении повышенных физико-механических свойств оксидокерамических покрытий.

- Разработана комплексная литиевая смазка ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом добавок для тяжелонагруженных узлов трения, характеризующаяся нагрузкой сваривания не ниже 5000 Н, температурой каплепадения не ниже 230 °С, коллоидной стабильностью 2–3% и предназначенная для смазывания узлов трения, работающих в условиях высоких нагрузок и вибраций (карьерная техника, железнодорожный транспорт, строительно-дорожные машины, сельхозтехника), при высоких температурах (сталепрокатные станы, кузнечно-прессовое оборудование, теплоэнергетическое оборудование, вентиляторы печей, системы приточно-вытяжной вентиляции и др.).

Похвально, что для созданных наноструктурных материалов исследователи сразу пытаются найти практическое применение, о чем свидетельствуют многочисленные патенты и конкретные детали в тракторах, холодильниках, станках, различных механизмах и устройствах, а также в смазках.

**Перспективы и опасения.** Наиболее революционные идеи высказывают биологи и медики. Наноматериалы и нанотехнологии могут привести мир к новой технологической революции и полностью изменить не только экономику, но и среду обитания, вплоть до избавления людей от старения. Высказываются идеи создания молекулярных роботов-врачей, которые смогут осуществлять ремонт клеток. Многие возлагают на наноматериалы и нанотехнологии решения всех



существующих проблем и ждут чудодействия, забывая, что новый виток развития всегда порождает новые проблемы. Радуюсь успехам в исследовании наноматериалов и созданию нанотехнологий, нельзя забывать об опасностях, которые могут (и обязательно будут) проникать к нам в «одном пакете» с ними.

Имеется много работ, в которых исследованы токсические действия различных наноматериалов. Анализируя имеющиеся в литературе данные, можно кратко сформулировать следующие опасности, которые подспудно могут придти вместе с наноматериалами и нанотехнологиями.

1. Нанообъекты могут легко проникать в организм человека и животных через кожу и дыхательные пути. Попадая в организм человека наночастицы, могут быть токсичны или неблагоприятно влиять на здоровье. Необычайно высокая способность нанообъектов проникать в организм требует высокой культуры обращения с ними. Техника безопасности при работе с наночастицами должна быть не хуже, чем при работе с радиоактивными изотопами или вирусами.

2. Из-за развитости поверхности наночастиц их химико-биологическая активность может в десятки раз превышать установленную нормативную токсичность. Поэтому должны быть пересмотрены допустимые нормы токсичных веществ в наноразмерных фракциях.

3. Нанотехнологии как бы заывают ученых создавать нанообъекты для контролируемого воздействия на микробы и другие микроорганизмы, живущие внутри человека. Есть опасность, что видимая ближайшая польза может быть чревата отрицательными последствиями.

4. Наноматериалы и нанотехнологии выводят на принципиально новый уровень военную технику и оружие, что, в конечном счете, против человека.

Созданные наноструктурные материалы уже теперь широко внедряются в практику, однако высокая их стоимость часто останавливает производителей, а промедление их использования тормозит научные исследования.

Спектр применения наноструктурных материалов широк – это уникальные покрытия (упрочняющие, антикоррозионные, антифрикционные, светозащитные), оптоэлектронные устройства (сенсоры, эмиттеры, фотоприемники, фоторезисторы, волноводы, нагревательные элементы), биомедицинские изделия (эндопротезы, контейнеры

для адресной доставки лекарственных препаратов в организме, молекулярные фильтры, мембраны, лекарственные препараты).

Наноразмерные частицы как составные элементы наноматериалов имеют очень высокую активность и проницаемость как в живые организмы, так и в растения и продукты питания. Поэтому особого внимания и предосторожности требуют работа с ними при исследовании и при использовании.

**НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Fe-Ni СПЛАВА С ФУЛЛЕРЕНОМ  
ПРИ СПЕКАНИИ**

**П. А. Борисова<sup>1</sup>, М. С. Блантер<sup>2</sup>, В. В. Бражкин<sup>3</sup>,  
В. П. Филоненко<sup>3</sup>, М. М. Мурашев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
г. Москва, Россия, borisova\_pa@nrcki.ru

<sup>2</sup>Московский технологический университет (МИРЭА), г. Москва,  
Россия, mike.blanter@gmail.com

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина РАН,  
г. Троицк, Россия, brazhkin@hppi.troitsk.ru

*Изучено взаимодействие аморфной фазы фуллерена C<sub>60</sub> (1,7 ат.%) при спекании с аустенитным сплавом Fe-Ni при давлениях 0–8 ГПа и температурах 800–950 °С методами нейтронной дифракции, томографии и микроструктурного анализа. При высоких давлениях получают карбиды, при низких – скопления углеродной фазы.*

**Введение.** Интерес к исследованию композиционных материалов с металлической основой, армированной компонентами с относительно малым удельным весом, в последние годы растет [1–3]. Это, в первую очередь, связано с необходимостью поиска и создания материалов функционального назначения с улучшенными физическими и механическими свойствами. Получение материалов специального назначения, свойства которых можно регулировать за счет вводимых компонентов, расширяет область их применения. Для разработки составов и отработки технологии изготовления композиционных материалов необходимо изучение свойств и самих вводимых компонентов. Так, свойства углеродных материалов позволяют успешно использовать их в качестве армирующего компонента на практике. В случае фуллеренов большинство исследований выполнено с использованием кристаллического фуллерена C<sub>60</sub>. В данной работе изучалось взаимодействие аморфной фазы фуллерена C<sub>60</sub> малой концентрации (1,7 ат.%) с аустенитным (ГЦК) сплавом состава Fe-33,2 мас.% Ni. Основным ме-

тодом исследования был выбран метод дифракции нейтронов, позволяющий просвечивать весь неоднородный образец и получать усредненную информацию о его фазовом составе.

**Подготовка образцов и методы исследования.** Для металлической составляющей был выплавлен сплав Fe-33,2 мас.% Ni (содержание металлических примесей было меньше 0,1 мас.% каждой), путем сверления превращен в стружку и стружка была размолота в активаторе (с размольными шарами из WC) планетарной мельницы типа Fritsch. Полученный порошок (размер частиц ~300 мкм, ГЦК структура с параметром решетки,  $a = 3,592 \text{ \AA}$ ) был перемешан в этом же активаторе с порошком аморфной фазы фуллерена  $C_{60}$  (1,7 ат.%) в инертной атмосфере. Аморфная фаза фуллерена  $C_{60}$  была получена путем длительного помола исходного кристаллического  $C_{60}$  в агатовом активаторе (с размольными шарами) планетарной мельницы типа Fritsch в инертной атмосфере.

Спекание компонентов под высоким давлением проводили в ИФВД РАН при давлении 2, 4,5 и 8 ГПа и температурах до 950 °С. Порошковые смеси предварительно спрессовывались в таблетки диаметром 5 мм и высотой 3 мм. Термобарическая обработка этих таблеток выполнялась в камере тороидального типа [4]. Точность определения давления составляет  $\pm 0,2$  ГПа и температурный градиент по высоте образца не превышал 20 °С. После стабилизации приложенного давления образцы нагревались до желаемой температуры при скорости нагрева примерно около 100 °С/мин и выдерживались в течение 60 с. После этого ячейки быстро охлаждали до комнатной температуры и снимали приложенное давление. Исследования образцов проводили уже при комнатной температуре и нормальном давлении.

Высокотемпературные отжиги проводили в вакуумной шахтной электропечи ВП-1/20 в вакууме не хуже  $10^{-5}$  мм рт. ст. при температуре 900 °С. Время выдержки образцов при заданной температуре составило 60 мин, затем охлаждение с печью до комнатной температуры.

Нейтронные исследования проводили на станциях: нейтронной дифракции «ДИСК» (длина волны  $\lambda = 1,675 \text{ \AA}$ ) [5], томографических исследований «ДРАКОН» (длина волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ , время экспозиции – 180 с) в нейтронном исследовательском комплексе на базе реактора ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт».

Микрофотографии объектов получали с помощью инвертированного металлографического микроскопа GX-71 фирмы Olympus. Иссле-

дование микротвердости проводили на микротвердомере DuraScan 10 (индентор – алмазная пирамидка с углом при вершине 136°).

**Обсуждение результатов.** После спекания (2 ГПа и 950 °С; 4,5 ГПа и 900 °С; 8 ГПа и 800 °С) железо-никелевого сплава и аморфной фазой фуллеренов, металлическая матрица (во всех образцах) сохранила свою ГЦК структуру (рис. 1), параметры решеток практически не изменились ( $a = (3,606 \pm 0,005) \text{ \AA}$ ). Фуллереновая добавка в композите либо пошла на образование карбидов (при 4,5 и 8 ГПа), либо компактных областей углеродной фазы (при 2 ГПа). При укрупненных скоплениях углерода идентифицировать графитовую структуру (рис. 1, *a*, Fe-Ni-aC<sub>60</sub>, при спекании 2 ГПа и 950 °С) не удалось, хотя пик, характерный для отражения 002, присутствует (отмечен звездочкой на кривой 2, рис. 1, *a*). Это может быть связано с тем, что интенсивность линий металлической компоненты намного выше. Для усреднения полученных дифракционных данных со всего объема образца, дифрактограммы таблеток снимали с вращением. Образцы после спекания – текстурированы, что хорошо видно на рис. 1 (кривая 2, съемка без вращения).

На микроструктуре (рис. 1, *b*) поверхности спеченного композита Fe-Ni-aC<sub>60</sub> (2 ГПа, 950 °С) видны темные углеродные островки разной формы. Они распределены хаотично по всей поверхности. Величина микротвердости металлической фазы сравнима с углеродной и даже выше. Возможно, это связано с образованием менее твердой фазы (графитовой), чем твердая синтезированная разупорядоченная фаза C<sub>60</sub> [6]. На томографическом срезе (рис. 2) видно неравномерное распределение углеродной фазы (до 2 мм в длину) по всему объему образца. Таким образом, при давлении 2 ГПа углеродная компонента стремится к скоплению в одном месте образца, что отрицательно сказывается на свойствах композита.

Другая картина наблюдается при спекании под большим давлением (4,5 и 8 ГПа). Распределение углеродной компоненты спеченного композита Fe-Ni-aC<sub>60</sub> (8 ГПа, 800 °С) на микроструктуре слоистое, схожее с полученным ранее на образцах композита с большей концентрацией углеродной компоненты (25 ат.%). Микротвердость металлической фазы в два раза меньше углеродной, т. е. углеродная компонента упрочняет композит. На томографическом срезе локальных крупных скоплений углеродной фазы не наблюдается.

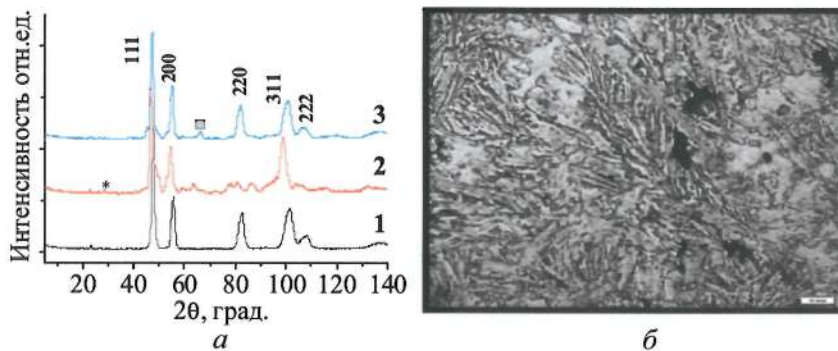


Рис. 1. Нейтронограммы (а): 1 – исходного порошка железо-никелевого сплава, 2 – композита Fe-Ni-aC<sub>60</sub>, синтезированного при 2 ГПа и 950 °С, 3 – композита Fe-Ni-aC<sub>60</sub>, синтезированного при 8 ГПа и 800 °С. Квадратом отмечена линия карбида; микроструктура реверсной поверхности образца композита Fe-Ni-aC<sub>60</sub> после спекания при 2 ГПа и 950 °С (б). Риска в правом нижнем углу равна 10 мкм

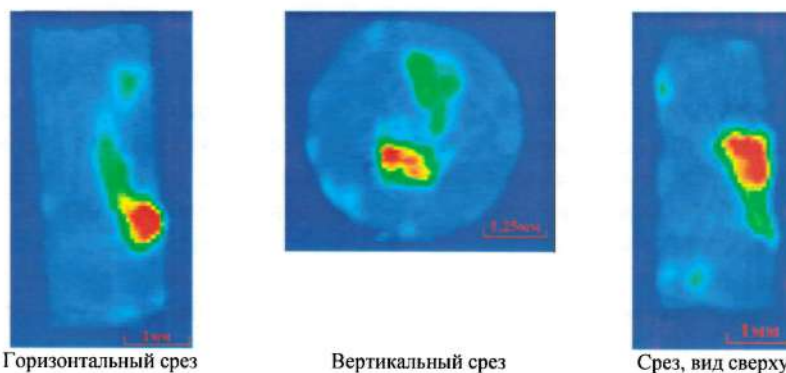


Рис. 2. Томографические срезы Fe-Ni-aC<sub>60</sub> (2 ГПа и 950 °С) в трех различных плоскостях

Для уточнения роли давления было проведено печное спекание при 900 °С предварительно спрессованных при малом давлении (173 кПа) таблеток композита. На дифрактограммах не наблюдалось образование карбидов и изменение параметра решетки, по-видимому, из-за слабого контакта порошков.

**Заключение.** При исследовании композитов с низкой концентрацией аморфного фуллерена (1,7 ат.%) поведение компонентов по ряду параметров подобно поведению композита с большой концентрацией

аморфного фуллерена (25 ат.%) [7]: сохраняется ГЦК решетка железоникелевого сплава; при высоких давлениях и температурах спекания (8 ГПа, 800 °С и 4,5 ГПа, 950 °С) образуются карбиды, однако есть и существенные отличия: при низком давлении (2 ГПа) происходит локализация углеродной составляющей в металлической матрице, что приводит к уменьшению твердости композита. Повышение давления (4,5 и 8 ГПа) привело к диспергированию углеродной компоненты, превращению ее в более твердую, чем металлическая компонента и увеличению твердости полученного композита, что делает аморфную фазу перспективной армирующей добавкой.

Борисова П. А. и Мурашев М. М. благодарят РФФИ за финансовую поддержку по гранту (Исследование нанокompозитов из железоникелевого сплава с аморфной фазой фуллеренов) 18-32-00262 мол\_а, и В. В. Бражкин (эксперименты с аморфной фазой фуллеренов при высоких давлениях; обсуждение результатов) благодарит РФФИ (проект № 14-22-00093) за финансовую поддержку настоящего исследования.

### Литература

1. Adebisi A. A., Maleque M. A., Rahman M. M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // *Int. J. Automot. Mech. Eng.* – 2011. – No. 4. – P. 471–480.
2. Кодолов В., Тринеева В., Васильченко Ю., Захаров А. Производство и использование металл-углеродных нанокompозитов // *Наноиндустрия.* – 2011. – № 3. – С. 24–26.
3. Miracle D. B. Metal matrix composites—from science to technological significance // *Compos. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 65. – P. 2526–2540.
4. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. Device of toroid type for high pressure generation // *High Temp-High Press.* – 1977. No. 9. – P. 637–640.
5. Glazkov V. P., Naumov I. V., Somenkov V. A., Shil'shtein S. S. Superpositional many-detector systems and neutron diffraction of micro-samples // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* – 1988. – Vol. 264. – P. 367–374.
6. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Somenkov V. A., Filonenko V. P. Phase transformations in amorphous fullerite C<sub>60</sub> under high pressure and high temperature // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2015. – Vol. 83. – P. 104–108.

7. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Somenkov V. A., Filonenko V. P., Shuklinov A. V., Vasukov V. M. Interaction of amorphous fullerene C60 with austenite Fe–Ni alloy at high temperatures and pressures // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 656. – P. 383–388.



**АНИЗОТРОПИЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГРАФИТА,  
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФУЛЛЕРЕНА**

**М. С. Блантер<sup>1</sup>, П. А. Борисова<sup>2</sup>, В. В. Бражкин<sup>3</sup>, В. П. Филоненко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Московский технологический университет» (МИРЭА), г. Москва,  
Россия, mike.blanter@gmail.com.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
г. Москва, Россия, borisova\_pa@nrcki.ru

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина РАН,  
г. Троицк, Россия, brazhkin@hppi.troitsk.ru.

*Методом дифракции нейтронов исследована разориентированная графитоподобная фаза, полученная спеканием аморфной и кристаллической фаз фуллерена C<sub>70</sub>, и показано, что анизотропия этой фазы зависит от температуры и давления при спекании и структуры исходного фуллерена.*

**Введение.** Фуллерены являются метастабильной аллотропической формой углерода и под действием различных воздействий – высоких температур и высоких давлений, механоактивации – они претерпевают фазовые и структурные превращения [1–7]. Эти превращения довольно хорошо исследованы в кристаллических фуллеренах C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [1–5] и очень мало исследований аморфных фаз этих фуллеренов [3, 4, 6, 7]. В конечном итоге под действием высоких температур и давлений они превращаются в равновесные модификации – графит или алмаз, проходя при этих превращениях через промежуточные фазы и структуры, в частности, через разориентированную графитоподобную фазу (РГПФ). При определенных условиях (высокие давления и сильно неоднородные напряжения) [3, 4] вместе с РГПФ образуются кубический алмаз, sp<sup>3</sup> углерод и так называемый «сжатый графит». Методами рентгеновской дифракции и по упругим свойствам [8, 9]. Было также показано, что РГПФ является анизотропной. Мы исследовали методом дифракции нейтронов РГПФ, синтезированную из кристаллической и аморфной фаз фуллерена C<sub>70</sub>, и показали, что этот метод дает более полную информацию по анизотропии, чем рентгеновский [7]. В настоящей работе продолжены эти исследования и

методом дифракции нейтронов исследовано влияние температуры, давления и типа исходной фазы фуллерена  $C_{70}$  (кристаллическая или аморфная) на анизотропию РГПФ при давлениях 2–8 ГПа и температурах до 1100 °С.

**Методика эксперимента.** Нейтронограммы исходного порошка кристаллического фуллерена  $C_{70}$  чистотой 99.7% соответствовали ГПУ решетке, возможно, с некоторым количеством примеси ГЦК кристаллов (рис. 1, слева). Аморфную фазу фуллерена  $C_{70}$  получали методом механического размола в планетарной мельнице типа Fritsch при комнатной температуре в атмосфере He. В результате размола на месте интенсивных дифракционных максимумов кристаллического фуллерена образовались широкие пики (рис. 1), соответствующие аморфизации фуллерена.

Порошки фуллеренов спекались при высоких температурах (200–1100 °С) и высоких гидростатических давлениях (2–8 ГПа) в камере тороидального типа. Синтезированные образцы имели диаметр ~5 мм и толщину ~1 мм. Структура образцов была исследована методом дифракции нейтронов на многодетекторном дифрактометре ДИСК на исследовательском реакторе ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт» на длине волны тепловых нейтронов  $\lambda = 0.167$  нм. Съёмка образцов проводилась в двух положениях тонкого цилиндрического образца относительно пучка тепловых нейтронов: позиция 1 – пучок падал на цилиндрическую поверхность образца, позиция 2 – пучок падал на плоскую поверхность образца. Исследования образцов проводили при комнатной температуре и нормальном давлении.

**Результаты и их обсуждение.** В аморфной фазе фуллерена при спекании в широком диапазоне температур (200–500 °С) сохраняется структура аморфной фазы фуллерена (размытые максимумы при дифракционных углах  $2\theta \approx 11^\circ$ ,  $20^\circ$  и  $3^\circ$ ), а при более высоких температурах (800 и 1100 °С) образуется РГПФ (рис. 1, справа). Она обнаруживается по появлению размытых максимумов при  $2\theta \approx 28^\circ$ ,  $48^\circ$  и  $90^\circ$ , которые соответствуют сильным линиям кристаллического графита (002) ( $2\theta = 28.6^\circ$ ), (101) ( $2\theta = 48^\circ$ ), (110) ( $2\theta = 85.8^\circ$ ) и (112) ( $2\theta = 91^\circ$ ). Последний размытый пик занимает позиции двух максимумов графита – (110) и (112). Это хорошо согласуется с данными работы [7]. Такая схема превращений отличается от превращений в кристаллическом фуллерене  $C_{70}$  в том, что при синтезе кристаллической фазы фуллерена наблюдаются изменения в структуре за счет процессов

полимеризации и полиморфных превращений. В области высоких температур в кристаллических фазах также образуются высокотвердый аморфный графит, а потом – кристаллический графит [1, 2, 7].

При съемке дифракционных спектров РГПФ, полученной из аморфной или кристаллической фазы фуллерена  $C_{70}$ , наблюдается различие спектров, снятых в двух различных положениях образца относительно падающего пучка нейтронов (рис. 2) (описанные выше позиции 1 и 2 образца на дифрактометре), т. е. наблюдается анизотропия свойств. В этих спектрах размытый максимум аморфного графита при  $2\theta \approx 90^\circ$  оказывается одинаковым или выше размытого «основного» максимума графита (002) ( $2\theta \approx 28^\circ$ ), тогда как в кристаллическом графите максимум (002) превышает во много раз высоты остальных максимумов (кривая 5 на рис. 1 справа, где этот пик показан лишь частично). В первом приближении для сравнения спектров РГПФ мы использовали отношение  $\beta = h_1/h_2$  высоты  $h_1$  размытого пика (002) ( $2\theta \approx 28^\circ$ ) к высоте  $h_2$  размытого пика (110)+(112) ( $2\theta \approx 90^\circ$ ). С увеличением величины  $\beta$  такой «аномальный» спектр аморфного графита становится похож на «нормальный» спектр искаженного (разориентированного) графита.

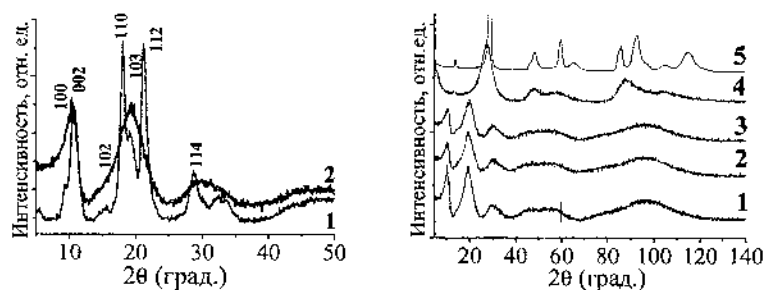


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллического (1) и аморфного (2) фуллерена  $C_{70}$  (слева). Изменение нейтронных дифракционных спектров аморфной фазы фуллерена  $C_{70}$  (справа) после спекания при давлении 2 ГПа и различных температурах: 1 – исходный аморфный  $C_{70}$ ; 2 – 200 °С; 3 – 500 °С; 4 – 800 °С; 5 – 1100 °С. На кривой 5 максимум (002) при  $2\theta \approx 28^\circ$  обрезан и намного выше, показанного на рисунке

В большинстве исследований РГПФ используется дифракция рентгеновских лучей [1, 5, 8, 9], когда интенсивность рефлексов существенно снижается с увеличением дифракционного угла и исследуют

только один максимум (002). В нашем случае при использовании дифракции нейтронов такого уменьшения интенсивности нет и можно исследовать большее число размытых максимумов в аморфном графите. Поэтому методом дифракции нейтронов можно более надежно установить анизотропию свойств РГПФ по различию величин  $\beta$  спектров, снятых в разных позициях. Величины  $\beta$  представлены в таблице. Видно, что во всех исследованных образцах со структурой аморфного графита, полученного при спекании аморфной и кристаллической фаз фуллерена, имеется заметная анизотропия.

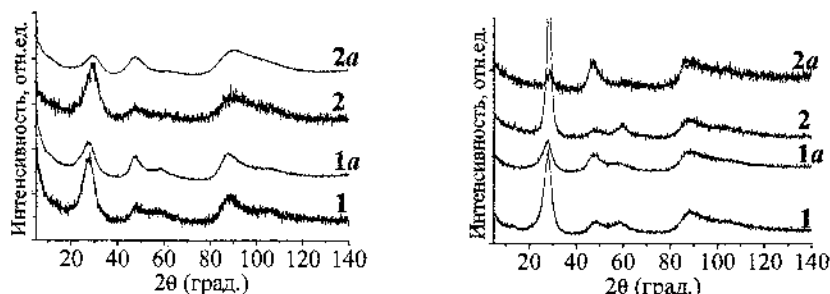


Рис. 2. Дифракционные спектры РГПФ, полученные после обработки аморфного фуллерена  $C_{70}$  при 800 °С и давлениях 2 ГПа (кривые 1 и 1а) и 8 ГПа (кривые 2 и 2а) (слева). После обработки кристаллического фуллерена  $C_{70}$  при 1100 °С и 2 ГПа (кривые 1 и 1а) и 8 ГПа (кривые 2 и 2а) (справа). На рисунках слева и справа кривые сняты при двух положениях образца по отношению к нейтронному потоку: кривые 1 и 2 – позиция 1, кривые 1а и 2а – позиция 2

Параметры  $\beta$  для двух позиций образца со структурой РГПФ, исследованных с различной ориентировкой образца по отношению к пучку нейтронов

P, ГПа	T, °С	Исходная фаза – кристаллическая		Исходная фаза – аморфная	
		Позиция 1	Позиция 2	Позиция 1	Позиция 2
2	800	7,4	1,3	2,4	1,2
2	1100	3,7	1,6	Кристаллический графит	
8	800	9,1	1,5	2,2	1
8	1100	7,7	0,6	10,2 Несовершенный кристаллический графит	

Анизотропия в основном определяется параметром  $\beta$  дифракционного спектра, измеренным в позиции 1 образца. Кристаллический графит образуется при спекании аморфного фуллерена  $C_{70}$  при более низких температурах, чем кристаллического фуллерена, как это наблюдалось и в фуллерене  $C_{60}$  [6]. Наблюдаются следующие тенденции: в РГПФ, образованной из кристаллического фуллерена, анизотропия сильнее, она ослабляется при повышении температуры и усиливается при повышении давления. В случае аморфного фуллерена анизотропия не зависит от давления.

Поскольку имеется очень мало работ по анизотропии аморфного графита, синтезированного из фуллерена, природа этого явления почти не изучена. Возможным объяснением анизотропии может служить тот факт, что в аморфном графите, полученном из кристаллического фуллерена  $C_{60}$  [8], по данным ТЕМ имеются нанокластеры, состоящие из участков плоскостей графита, ориентация которых коррелирует на достаточно больших расстояниях порядка микрометров. Другой причиной может быть наличие в аморфном графите доменной структуры [10, 11].

**Заключение.** Показано, что анизотропия разупорядоченной графитоподобной фазы, полученной при высокой температуре и давлении из фуллерена  $C_{70}$ , зависит от температуры и давления спекания и типа исходной фазы. Для понимания природы неоднородности в строении этой фазы требуются дальнейшие исследования, в первую очередь методом HRTEM.

Работа выполнена с использованием уникального научного оборудования «НИК на базе реактора ИР-8» НИЦ «Курчатовский институт».

Блантер М. С. и Борисова П. А. благодарят РФФИ (проект № 16-02-00193а), П. А. Борисова благодарит РФФИ (проект № 16-12-10065) и В. В. Бражкин (эксперименты с аморфным фуллереном при высоких давлениях; обсуждение результатов) благодарит РФФИ (проект № 14-22-00093) за финансовую поддержку настоящего исследования.

### Литература

1. Brazhkin V. V., Lyapin A. G. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerenes under pressure // J. Superhard Mater. – 2012. – Vol. 34. – P. 400–423.

2. Alvares-Murga M., Hodeau J. L. Structure phase transitions of  $C_{60}$  under high-pressure and high-temperature // *Carbon*. – 2015. – Vol. 82. – P. 381–407.
3. Alvares-Murga M., Bleulet P., Garbarino G., Salamat A., Mezouar M., Hodeau J. L. "Compressed graphite" formed during  $C_{60}$  to diamond transformation as revealed by scattering computed tomography // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 109. – P. 025502-1-5.
4. Alvares-Murga M., Bleulet P., Margues L., Lepoittevin C., Boudet N., Garbarino G. et al. Microstructural mapping of  $C_{60}$  phase transformation into disordered graphite at high pressure, using X-ray diffraction microtomography // *J. Appl. Cryst.* – 2001. – Vol. 44, No. 1. – P. 163–171.
5. Blank V. D., Buga S. G., Dubitsky G. A., Serebryanaya N. R., Popov M. Yu., Sundqvist B. High-pressure polymerized phases of  $C_{60}$  // *Carbon*. – 1988. – Vol. 36. – P. 319–343.
6. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Somenkov V. A., Filonenko V. P. Phase transformations in amorphous fullerite  $C_{60}$  under high pressure and high temperature // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2015. – Vol. 83. – P. 104–108.
7. Borisova P. A., Blanter M. S., Brazhkin V. V., Lyapin S. G., Somenkov V. A., Filonenko V. P. et al. Transformations of the amorphous and crystalline modifications of fullerene  $C_{70}$  under high pressures and high temperatures // *Diamond and related materials*. – 2018. – Vol. 85. – P. 74–79.
8. Tat'yanin E. V., Lyapin A. G., Mukhamadiarov V. V., Brazhkin V. V., Vasiliev A. L. Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite  $C_{60}$  under pressure // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2005. – Vol. 7. – P. 249–256.
9. Mukhamadiarov V. V., Vanin D. A., Lyapin A. G., Brazhkin V. V., Kondrin M. V., Lyapin S. G., Popova S. V. Anisotropic carbon phases prepared from fullerite  $C_{70}$  under high pressure // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* – 2006. – Vol. 14. – P. 409–414.
10. Chernogorova O., Potapova I., Drozdova E., Sirotkin V., Soldatov A. V., Vasiliev A., Ekimov E. Structure and physical properties of nanostructured graphene synthesized from  $C_{60}$  fullerene under high pressure and high temperatures // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 043110-1-4.
11. Lepoittevin C., Alvarez-Murda M., Margues L., Hodeau M. J. L. Structure characterization of corrugated anisotropic graphene-based carbons obtained from the collapse of 2D  $C_{60}$  polymers // *Carbon*. – 2013. – Vol. 52. – P. 278–287.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСКРОЙНОГО ОБОРУДОВАНИЯ  
И СБОРКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

**В. И. Бородавко<sup>1</sup>, А. М. Пынькин<sup>1</sup>, Н. Л. Грецкий<sup>1</sup>,  
М. Л. Хейфец<sup>1</sup>, В. Т. Сенюць<sup>1</sup>, С. В. Кухта<sup>2</sup>, Д. В. Пуйман<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГНПО «Центр» НАН Беларуси, г. Минск  
mlk-z@mail.ru

<sup>2</sup>УО «Полоцкий государственный университет», г. Новополоцк

<sup>3</sup>ГНУ «Объединенный институт машиностроения  
НАН Беларуси», г. Минск

*Проведен анализ методов получения деталей машин без формообразующей оснастки. Показано, что процессы аддитивного производства требуют, кроме изучения технологии получения изделия из конструкционных материалов, разработки информационных технологий их моделирования. Рассмотрено на примерах формирования изделий сложной геометрии, с учетом использования 5-координатного манипулятора в автоматизированном раскройном комплексе, компьютерное проектирование процессов листового раскроя и последующей сборки.*

Изготовление масштабных макетов, легко разрушаемых прототипов и заготовок деталей машин из композиционных материалов с рабочими поверхностями сложного профиля «прямым выращиванием» без использования дорогостоящей формообразующей оснастки, сокращая стадии технологической подготовки производства, наилучшим образом удовлетворяет требованию снижения материальных и трудовых затрат [1, 2].

Изучение методов получения деталей машин без формообразующей оснастки, сравнение их преимуществ и недостатков, определение областей рационального применения синтезируемых изделий позволили выделить три основных направления развития методов послойного синтеза изделий, связанные с применением [3, 4]: концентрированных потоков энергии в качестве источников формообразования; различных видов и форм материалов заготовки; распределения потоков энергии по поверхности и глубине обрабатываемого объекта.

В результате при проектировании технологии послойного синтеза применяются как методы получения деталей из конструкционных материалов, использующие концентрированные потоки энергии, так и методы автоматизации процессов оперативного макетирования и производства изделий [5, 6].

Анализ с позиций использования концентрированных потоков энергии в качестве источников формообразования особенностей традиционных методов получения деталей машин без формообразующей оснастки стереолитографией (Stereolithography Application – SLA), селективным лазерным спеканием (Selective Laser Sintering – SLS), послойной заливкой экструдированным расплавом (Fused Deposition Modeling – FDM), послойным формированием моделей из листового материала (Laminated Object Manufacturing – LOM) и другими процессами позволил рассмотреть частные и выделить общие принципы построения различных методов технологии послойного синтеза [2, 7].

Для повышения качества поверхности формируемого изделия и снижения длительности процессов макетирования и производства (SLA, SLS, FDM, LOM и др.) с позиций видов и форм заготовок применяемых материалов рассмотрено рациональное разбиение на слои с учетом оценки качества поверхности, зависящей от формы изделия.

Анализ разбиения в различных методах послойного синтеза обеспечивает выбор наиболее рациональных процессов макетирования и производства конкретного изделия [3].

Рассмотрим схему алгоритма разбиения изделия на слои. Она состоит из блоков:

1. Компьютерная модель изделия, включающая его геометрическое описание, определение критериев оптимальности конструкции путем выявления «мертвых» зон для потоков энергии или вещества, в которых достижение требуемых параметров качества поверхности проблематично.

2. Выделение слоя максимальной возможной толщины  $h_{\max}$  с проверкой и корректировкой слоя, если он является последним. При этом рассматривается разбивка на слои одинаковой толщины и разными углами наклона кромок, вписанных в геометрический профиль (рис. 1, *а*), и неравномерной толщины различных слоев (рис. 1, *б*). Разбивка непосредственно влияет на геометрические параметры качества поверхности ( $R_{\max}$ ,  $R_z$ ,  $R_a$  и др.).



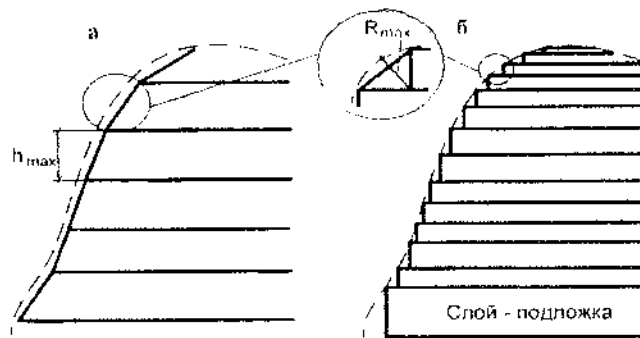


Рис. 1. Разбиение изделия на слои

3. Оценка рельефа поверхности  $R_{max}$  по периметру слоя осуществляется путем проверки параметров качества поверхности, получаемых в текущем слое.

4. Корректировка путем изменения толщины слоя с использованием коэффициентов понижения производится при недопустимых параметрах рельефа поверхности (например:  $\alpha = 0,7-0,8$  для SLA- и SLS-процессов;  $\alpha = 3/4, 1/2, 1/4, \dots$  – для FDM- и LOM-процессов).

5. Присоединение слоя к предыдущему или подложке сопровождается проверкой сцепления текущего слоя с предыдущим по размеру площади перекрытия слоев.

6. Проверка завершения синтеза изделия заканчивает цикл послойного «выращивания» и подсчитывает общее количество слоев изделия.

7. Верификация модели – завершающий этап компьютерного сопоставления «выращенной» модели и исходной.

Расчет общего количества слоев (блок б) позволяет оценить эффективность процесса, выбираемого для послойного синтеза изделия заданной формы одним из предлагаемых методов (SLA, SLS, FDM, LOM и др.). Верификация модели послойного синтеза (блок 7) дает возможность проверить удовлетворение требований к геометрическим параметрам качества сложнопрофильных поверхностей, заложенных в компьютерную модель изделия (блок 1).

Регулирование толщины слоя (блок 4) и угла «разделки» его кромок (блок 2) позволяет управлять геометрическими параметрами качества сложнопрофильной поверхности (блок 3) и вносить корректировки в начальный выбор метода оперативного макетирования и производства.

Проверка сцепления слоев изделия в ряде случаев требует, помимо определения площади их перекрытия (блок 5), также анализа рельефа плоской или сложнопрофильной поверхности. Последний вариант обычно используется при нанесении оболочек или покрытий на послойно «выращенное» изделие.

Для расширения технологических возможностей раскройного оборудования разработан 5-координатный порталый манипулятор, обеспечивающий резку под углом криволинейных поверхностей поворотной головкой (рис. 2). Это позволяет проводить разделку и подготовку кромок перед сварочными операциями, существенно расширяет возможности технологических комплексов при обработке толстолистовых заготовок и обеспечивает переход к широкому применению технологий «прямого выращивания» путем листового раскроя и сборки изделий [4].



Рис. 2. Система резки под углом криволинейных поверхностей плазменной головкой

При изготовлении детали с использованием автоматизированного комплекса, оборудованного поворотным 5-координатным манипулятором, исходной информацией служит твердотельная модель изделия, подготовленная в графическом редакторе – Creo, КОМПАС 3D, SolidWorks, Unigraphics и т. п.

Изделие состоит из ряда фигурных пластин. Контур каждой пластины будет формироваться на автоматизированном комплексе с 5-

координатным манипулятором. Для программирования обрабатываемого контура необходимо использовать САМ (Computer aided manufacturing) модуль, предназначенный для подготовки управляющих программ для станков с числовым программным управлением (ЧПУ), и разработанный для конкретной системы ЧПУ автоматизированного комплекса, постпроцессор [8, 9].

Для более точного представления формы изделия, с учетом его сложной геометрии, модель разбивается на слои. При обеспечении заданной точности воспроизведения поверхности сечения получатся разной толщины. После чего, для правильного выбора количества листового материала, необходимо произвести оценку толщин всех сечений. Сечения с одинаковой толщиной объединяются в группы. Каждая группа сечений раскладывается на листовом материале необходимой толщины. Для этого используется графический редактор. В каждом сечении делается как минимум по два технологических отверстия для сборки.

Используя САМ-пакет (Hypermill; Unigraphics; Turbonest и др.) готовится программа обработки для каждого контура сечений [10]. Написание кода программы зависит от используемой в автоматизированном комплексе системы ЧПУ (Sinumerik; Fanuc; Heidenhain). Программирование осуществляется при помощи G-кода. Обработка производится в 5-осях: линейное перемещение манипулятора по координатным осям и углы поворота головки под разделку кромок и вращения при обходе по контуру.

Действия повторяются для каждой группы сечений, а полученные пластины последовательно собираются в готовое изделие.

**Заключение.** Анализ методов получения деталей машин без формообразующей оснастки показал, что процессы оперативного макетирования и производства требуют, кроме изучения технологии получения изделия из конструкционных материалов для масштабных макетов и легко разрушаемых прототипов деталей машин, разработки информационных технологий их моделирования.

Для технологии LOM (Laminated Object Manufacturing) – послойного формирования из листового материала, с целью обеспечения высокой точности геометрической формы, рекомендован алгоритм разбиения изделия на слои различной толщины, учитывающий разделку их кромок под углом.

Рассмотрено компьютерное проектирование процессов листового раскроя и послойной сборки, на примерах формирования изделий сложной геометрии, с учетом использования 5-координатного манипулятора в автоматизированном раскройном комплексе.

### Литература

1. Норенков, И. П. Информационная поддержка наукоемких изделий. CALS-технологии / И. П. Норенков, П. К. Кузмик. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 320 с.
2. Интеллектуальное производство: состояние и перспективы развития / под ред. М. Л. Хейфеца и Б. П. Чемисова. – Новополоцк: ПГУ, 2002. – 268 с.
3. Чижик, С. А. Перспективы развития технологических комплексов аддитивного синтеза композиционных материалов и формообразования изделий / С. А. Чижик, М. Л. Хейфец, С. А. Филатов // Механика машин, механизмов и материалов. 2014. № 4(29). С. 68–74.
4. Проектирование технологических комплексов для формообразования изделий концентрированными потоками энергии / В. И. Бородавко, А. М. Пынькин, М. Л. Хейфец, В. А. Данилов, Д. В. Пуйман // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2014. – Вып. 3(49). – С. 31–37.
5. Теоретические основы проектирования технологических комплексов; под общ. ред. А. М. Русецкого. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 239 с.
6. Автоматизация и управление в технологических комплексах; под общ. ред. А. М. Русецкого. – Минск: Беларус. навука, 2014. – 375 с.
7. Хейфец, М. Л. Формирование свойств материалов при послойном синтезе деталей / М. Л. Хейфец. – Новополоцк: ПГУ, 2001. – 156 с.
8. Черепашков, А. А. Компьютерные технологии, моделирование и автоматизированные системы в машиностроении / А. А. Черепашков, Н. В. Носов. – Волгоград: Изд. дом «Ин-Фолио», 2009. – 640 с.
9. Денисенко, В. В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием / В. В. Денисенко. – М.: Горячая линия-Телеком, 2009. – 608 с.
10. Харазов, В. Г. Интегрированные системы управления технологическими процессами / В. Г. Харазов. – СПб.: Профессия, 2009. – 592 с.

## ЛАЗЕРНОЕ УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Г. С. Бочаров, А. В. Елецкий, А. В. Захаренков, А. В. Уваров,  
С. Д. Федорович

Национальный исследовательский университет МЭИ,  
г. Москва, Россия; bocharovgs@mail.ru

*Исследуется эффект упрочнения стальной поверхности при нанесении восстановленного оксида графена с различной степенью восстановления с последующей обработкой импульсами лазерного излучения. Степень упрочнения немонокотонным образом зависит от удельной энергии лазерного облучения, достигая в максимуме 400%.*

**Введение.** Выполненные в последние годы эксперименты [1–5] демонстрируют эффект существенного улучшения механических характеристик стальной поверхности в результате использования нанокуглеродного покрытия с последующей обработкой высокоэффективными источниками энергии. В этих экспериментах в качестве нанокуглеродного материала использовались фуллерен  $C_{60}$ , нанокуглеродная сажа, образующаяся в дуговом разряде с графитовыми электродами в атмосфере He с последующим извлечением фуллеренов оксид графена [1–4], а также оксид графена (ОГ) [5]. В данной работе исследуется влияние степени восстановления ОГ на характер упрочнения стальной поверхности, подвергаемой воздействию лазерного излучения.

**Эксперимент.** В качестве исходного материала использовался оксид графена, полученный стандартным методом Хаммерса [6] с применением нитрата калия, перманганата калия и концентрированной серной кислоты. Бумагоподобные листы полученного таким образом оксида графита толщиной 40–60 мкм и плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$  разрезались на прямоугольные полоски шириной от 10 до 15 мм и длиной от 15 до 25 мм и подвергали термической обработке в высокотемпературной печи установки planarGROW-2S производства компании PlanarTech, предназначенной для выращивания углеродных наноструктур методом химического осаждения паров (CVD). Режим обра-

ботки задается с помощью компьютера, который управляет всеми параметрами нагрева. Камера, где проводилась термообработка, представляла собой цилиндрическую трубку диаметром 40 мм. Образцы помещались в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2,5 см, которая вводилась в камеру. Нагрев печи и термообработка образцов проводились в условиях медленной прокачки аргона со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин (приведено к нормальным условиям) при давлении аргона 10 торр. Эксперименты показывают, что надежные, хорошо воспроизводимые результаты получаются только при достаточно малой скорости нагрева образцов до нужной температуры. Так, при нагреве образцов со скоростью выше 1 °С/с наблюдалось неконтролируемое взрывоподобное разрушение материала. Исходя из этого, нагрев печи от комнатной температуры до 200 °С проводился со скоростью 2 °С/мин, а скорость последующего нагрева до температуры обработки составляла ~1 °С/с. Длительность термообработки при всех температурах составляла 10 мин. По окончании термообработки печь выключалась, и ее охлаждение естественным путем до комнатной температуры продолжалось примерно в течение часа.

В результате описанной выше процедуры был получен набор образцов частично восстановленного оксида графена с различной степенью восстановления. Эти образцы использовались в качестве покрытия для упрочнения стальной поверхности. Степень восстановления образцов контролировалась по результатам измерения удельной проводимости материала, а также на основании измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Наряду с этим, проводились измерения плотности образцов, полученных при различных значениях температуры отжига.

Электрические характеристики образцов оксида графена, подвергнутых термообработке при различных температурах, измерялись с помощью стандартной электроизмерительной аппаратуры. Образец зажимался между контактами прибора с помощью скобок из медной фольги, обеспечивающих однородное прохождение электрического тока через всю пленку.

В качестве объектов упрочнения использовались пластины из малоуглеродистой стали размером примерно 10x20x2 мм<sup>3</sup>. Микротвердость материала, не подвергнутого лазерной обработке, составляет около 200 HV. Лист частично восстановленного оксида графена накладывался на пластину и закреплялся на ней либо с помощью метал-

лической рамки, либо с помощью тонких полосок липкой ленты. Последующие эксперименты показали, что наличие липкой ленты не оказывает воздействия на результаты упрочняющей процедуры.

В качестве источника лазерного излучения использовался лазерный аппарат для сварки ЛТА4-1, работающий в импульсном режиме на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов варьировалась в диапазоне от 1 до 3 мс, энергия импульса достигала значений 12 Дж. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром от 2,2 до 2,8 мм, так что удельная энергия лазерного излучения, воздействующего на образец, могла достигать значений на уровне 320 Дж/см<sup>2</sup>.

Микротвердость облученных участков поверхности измерялась по методу Виккерса на твердомере DuraScan 20 (Emco-Test). Для сравнения проводилось также измерение микротвердости поверхности образцов, не подвергнутых обработке, и образцов, облученных лазерным пучком, но не содержащих нанокремниевых покрытий. Помимо этого, для обработанных образцов проводились трибологические испытания для определения изменения коэффициента трения в результате обработки поверхности указанным выше способом. Испытания проводились на трибометре TRB-S-CE-0000 (CSM Instruments SA) без смазки при температуре (22±2)°С по методу «шар-плоскость» (при линейном возвратно-поступательном перемещении образца относительно неподвижного контртела с заданной амплитудой перемещения).

**Результаты и их обсуждение.** Измерения показывают, что лазерное облучение поверхности в отсутствие нанокремниевых покрытий может приводить как к снижению, так и повышению микротвердости. При этом максимальное увеличение микротвердости составляет примерно 60%. На рис. 1 приведены типичные зависимости микротвердости стальной поверхности с покрытием слоем оксида графена, подвергнутой термообработке при различных температурах, от удельной энергии лазерного импульса. Результаты измерений указывают на значительный (до четырехкратного) эффект увеличения микротвердости поверхности, покрытой слоем частично восстановленного оксида графена и облученной лазером. Обращает на себя внимание немонотонный характер зависимости степени упрочнения от энергии лазерного облучения. Подобный характер зависимостей подразумевает возможность оптимизации процедуры упрочнения. Для большинства образцов (за исключением образца с покрытием, обработанным при  $t = 300$  °С) максимальное значение микротвердости лишь незначитель-

но отличается от среднего значения, что указывает на высокую степень однородности упрочненного покрытия. Как видно, максимальный эффект упрочнения поверхности достигается для практически полностью восстановленных образцов ОГ и достигает значения 400%.

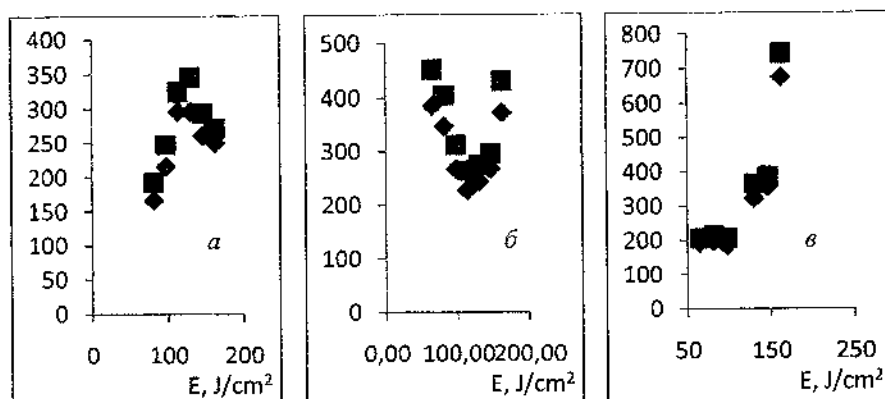


Рис 1. Зависимости микротвердости (HV, кг/мм<sup>2</sup>) стальных образцов, покрытых частично восстановленным оксидом графена, от удельной энергии лазерного облучения (Дж/см<sup>2</sup>). Температура термообработки образцов 150 °С (а), 300 °С (б) и 800 °С (в). Квадратами отмечены максимальные значения микротвердости, ромбами – соответствующие значения, усредненные по поверхности лазерного пятна

Работа выполнена в рамках проекта №16-19-10027, поддержанного Российским научным фондом.

### Литература

1. Чудина О. В., Елецкий А. В., Федорович С. Д., Терентьев Е. В., Слива А. П., Бочаров Г. С., Зилова О. С. Лазерное легирование конструкционных сталей нанокремнеземными материалами // Технология машиностроения. 2017. Вып. 9. С. 5–9.
2. Бочаров Г. С., Елецкий А. В., Захаренков А. В., Зилова О. С., Слива А. П., Терентьев Е. В., Федорович С. Д., Чурилов Г. Н. Оптимизация упрочнения стальной поверхности углеродными наноструктурами с последующей обработкой высокоинтенсивными источниками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 1. С. 33–39.



3. Бочаров Г. С., Елецкий А. В., Зилова О. С., Терентьев Е. В., Федорович С. Д., Чудина О. В., Чурилов Г. Н. Исследование механизма поверхностного упрочнения сталей нанокремнеземными материалами с использованием лазерного нагрева // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119, № 2. С. 197–201.

4. Чудина О. В., Елецкий А. В., Терентьев Е. В., Бочаров Г. С. Модифицирование стальной поверхности нанокремнеземными материалами с использованием концентрированных потоков энергии // Металловедение и термическая обработка материалов. 2018. № 4–5.

5. Lin D., Liu C. R., Cheng G. J. Single-layer graphene oxide reinforced metal matrix composites by laser sintering: Microstructure and mechanical property enhancement // Acta Materialia. 2014. Vol. 80. P. 183–193.

6. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>  
И АНТИБИОТИКА ТОПОТЕКАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

**А. С. Бучельников,<sup>1</sup> Ю. А. Яковлева,<sup>2</sup>  
О. С. Ельцов,<sup>2</sup> В. А. Сало,<sup>3</sup> М. П. Евстигнеев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Центр геномной биоинформатики им. Ф. Г. Добржанского  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
г. Санкт-Петербург, Россия; a.buchelnikov@srbi.ru

<sup>2</sup>Инновационный центр химико-фармацевтических технологий  
Уральского федерального университета им. Б. Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Кафедра физики Севастопольского государственного  
университета, г. Севастополь, Россия

*На основании данных <sup>1</sup>H ЯМР-диффузометрии проведен анализ комплексообразования фуллерена C<sub>60</sub> и антибиотика топотекана в водном растворе. Приведены основные уравнения статистико-термодинамической модели комплексообразования. Аппроксимация экспериментальных данных позволила вычислить значение константы комплексообразования.*

Последнее десятилетие отмечено стремительным ростом количества публикаций, посвященных изучению молекулярных систем адресной доставки лекарственных препаратов. Значительную часть из них представляют те работы, в которых исследуется нековалентное взаимодействие молекулы-носителя с транспортируемой молекулой как основной молекулярный механизм доставки. В этом случае ключевую роль играет понимание физико-химических процессов, происходящих в такой системе, и, в частности, знание величины равновесной константы комплексообразования. Молекула гидратированного фуллерена C<sub>60</sub> в качестве носителя представляет особый интерес ввиду своей уникальной пространственной структуры и физико-химических свойств. В настоящей работе мы приводим количественный анализ комплексообразования антибиотика топотекана и C<sub>60</sub>, который через определение величины равновесной константы гетероас-

социации позволит оценить роль фуллера как потенциальной молекулы-переносчика.

Для проведения эксперимента был приготовлен коллоидный раствор фуллера  $C_{60}$  в тяжелой воде с изотопной чистотой 99,99% по методике [1]. В эксперименте титрованием концентрация топотекана поддерживалась постоянной (3,5 ммоль/л), в то время как концентрация фуллера последовательно уменьшалась от 0,12 ммоль/л до 0 ммоль/л. Эксперимент был выполнен на ЯМР-спектрометре Bruker Neo 600 МГц. На рис. 1 точками изображена концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии, полученных после обработки псевдодвумерных спектров средствами программного обеспечения TopSpin 3.2.

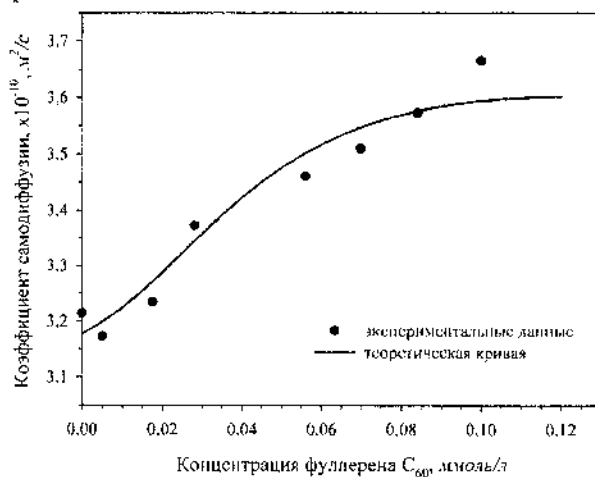


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии топотекана от концентрации фуллера  $C_{60}$

Для определения равновесной константы гетероассоциации по данным  $^1H$  ЯМР-диффузометрии мы использовали статистико-термодинамическую модель, разработанную в работе [2]. Основное преимущество данной модели заключается в достижении сравнительно небольшого разброса между значениями входных параметров, т. е. разница между самым малым и самым большим значениями не превышает нескольких порядков. Это положительно сказывается на устойчивости решения, т. е. надежности получаемой величины константы гетероассоциации.

Рассматриваемая нами модель описывает фактически трехкомпонентную агрегацию фуллереновых кластеров с концентрацией  $C'_{M0}$ , конгломератов топотекана с концентрацией  $C_{D0}$  и фуллереновых конгломератов с концентрацией  $C'_{R0}$ . Под кластерами подразумеваются плотно упакованные, стабилизированные за счет вандерваальсовых взаимодействий мицеллообразные агрегаты фуллерена  $C_{60}$ . Конгломераты, в рамках модели, – это объединенные в условные группы совокупности молекул (фуллеренов или молекул топотекана). В конгломератах, в отличие от кластеров, подразумевается отсутствие непосредственного взаимодействия молекул.

Такие допущения приняты для того, чтобы статистически описать одновременное связывание огромного количества молекул фуллеренов и топотекана, т. е. предполагается комплексобразование не отдельных молекул фуллеренов или топотекана с поверхностью фуллереновых кластеров, а целых конгломератов, образующих чередующиеся слои на поверхности кластеров. При этом количественной характеристикой связывания слоя топотекана и слоя фуллеренов является макроскопическая константа гетероассоциации  $K_h$ , нахождение значения которой и является основной целью данной работы.

Система уравнений закона сохранения массы при условии формально бесконечномерного связывания слоев антибиотика и фуллерена на кластере выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} C_0 = C'_{M0} + BC'_{R0} \\ C'_{M0} = \frac{C'_{M1}}{(1 - K'_R C'_{R1})(1 - K'_h C'_{D1})} \\ C'_{R0} = C'_{R1} + \frac{C'_{M1} K'_R C'_{R1}}{(1 - K'_R C'_{R1})^2 (1 - K'_h C'_{D1})} \\ C_{D0} = C'_{D1} + \frac{C'_{M1} H K'_h C'_{D1}}{(1 - K'_R C'_{R1})(1 - K'_h C'_{D1})^2} \end{cases}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – общая концентрация фуллерена  $C_{60}$ ,  $C'_{M1}$  и  $C'_{R1}$  – концентрации не связанных друг с другом кластеров и конгломератов фуллеренов соответственно,  $K'_R$  – макроскопическая константа самоассоциации фуллеренов в кластерах,  $C'_{D1}$  – мономерная концентрация молекул

топотекана,  $B = R/M$ ,  $H = D/M$ ,  $R$  – количество молекул в фуллереновом конгломерате,  $D$  – число молекул в топотекановом конгломерате,  $M$  – количество молекул фуллера в кластерах.

Необходимым уравнением модели является выражение для описания зависимости наблюдаемого коэффициента самодиффузии от концентрации фуллера:

$$D_z = \frac{kT(1 + A' C'_{M0}) \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (1 + Bi + Hj)^{2/3} f_{ij}}{3\pi\eta d_0 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (1 + Bi + Hj) f_{ij}}, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta = 1,25 \cdot 10^{-3}$  Па·с – вязкость растворителя (тяжелая вода),  $d_0 \approx 1$  нм – диаметр молекулы  $C_{60}$  вместе с гидратной оболочкой,  $A'$  – коэффициент, учитывающий мицеллярные свойства водного коллоидного раствора фуллера  $C_{60}$ ,  $f_{ij} = C'_{M1} (K_F B C'_{R1})^i (K_h C'_{D1})^j$  – мольная доля комплекса из  $i$  молекул фуллера  $C_{60}$  и  $j$  молекул топотекана, связанных с одним фуллереновым кластером,  $K_F$  – равновесная константа самоассоциации фуллера  $C_{60}$  (рассчитана в работе [3] и составляет 56 000 л/моль).

Значение равновесной константы комплексообразования топотекана и фуллера  $C_{60}$  находилось методом минимизации функционала:

$$\Delta = \sum_i (D_i^{(e)} - D_i^{(t)})^2 \rightarrow \min, \quad (3)$$

где  $D_i^{(e)}$ ,  $D_i^{(t)}$  – соответственно экспериментальные и рассчитанные по модели (2) значения коэффициента самодиффузии. Решение (1) в каждой экспериментальной точке (см. рис. 1) позволяет определить концентрации  $C'_{M1}$ ,  $C'_{R1}$  и  $C'_{D1}$  при некотором начальном приближении константы  $K_h$ . Далее полученные значения подставляются в выражение (2) и рассчитывается коэффициент самодиффузии  $D_z$ . Набор значений  $D_z$  для всех экспериментальных точек подставляется в (3), и процедура повторяется до тех пор, пока значение  $K_h$  не будет соответствовать минимуму функционала (3).

Вычислительные процедуры проводились в пакете MATLAB 9.2.0 (MathWorks Inc.). Результат аппроксимации экспериментальной зависимости коэффициента самодиффузии моделью (1), (2) показан на рис. 1 сплошной линией. Значение коэффициента детерминации  $R^2 = 0,95$  указывает на хорошее описание экспериментальной кривой. Равновесная константа комплексообразования топотекана и фуллере-на  $C_{60}$   $K_b$  составила 13000 л/моль.

Полученное значение константы гетероассоциации в целом согласуется с ожидаемым и лежит между значениями 56 000 л/моль (константа самоассоциации фуллерена [3]) и 3800 л/моль (константа самоассоциации топотекана [4]). Величина константы позволяет сделать вывод, что комплекс фуллеренов  $C_{60}$  и антибиотика топотекана должен быть достаточно устойчивым. Следовательно, фуллерен  $C_{60}$  потенциально может быть использован как средство доставки топотекана и, возможно, других подобных ароматических биологически активных соединений.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-5889.2018.3.

### Литература

1. Prylutsky Yu. I., Petrenko V. I., Ivankov O. I., Kyzyma O. A., Bulavin L. A., Litsis O. O., Evstigneev M. P., Cherepanov V. V., Naumovets A. G., Ritter U. On the origin of  $C_{60}$  fullerene solubility in aqueous solution // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30, No. 14. – P. 3967–3970.
2. Mosunov A. A., Pashkova I. S., Sidorova M., Pronozin A., Lantushenko A. O., Prylutsky Yu. I., Parkinson J. A., Evstigneev M. P. Determination of the equilibrium constant of  $C_{60}$  fullerene binding with drug molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19, No. 9. – P. 6777–6784.
3. Prylutsky Yu. I., Buchelnikov A. S., Voronin D. P., Kostjukov V. V., Ritter U., Parkinson J. A., Evstigneev M. P.  $C_{60}$  fullerene aggregation in aqueous solution // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15, No. 23. – P. 9351–9360.
4. Evstigneev M. P., Mosunov A. A., Evstigneev V. P., Parkes H. G., Davies D. B. Quantification of the interceptor action of caffeine on the in vitro biological effect of the anti-tumour agent topotecan // *Eur. Biophys. J.* – 2011. – Vol. 40, No. 8. – P. 969–980.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕРОД-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

А. А. Арбузов, А. А. Володин, Б. П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия  
arbuzov@icp.ac.ru.

*Обобщены результаты работ по получению композитов, содержащих графеноподобные материалы и протяженные углеродные структуры: углеродные нанотрубки или нановолокна. Определены оптимальные условия приготовления, структура, особенности формирования и функциональные характеристики полученных материалов.*

В настоящее время углерод-графеновым композитам, обладающим уникальными свойствами, посвящено большое количество публикаций. Особое внимание уделяется композитам на основе графеновых материалов и протяженных углеродных наноструктур (ПУН) – углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ). Так, в работе [1] впервые была смоделирована структура, состоящая из графеновых плоскостей, соединенных между собой короткими УНТ, названная авторами столбчатым графеном. Введение УНТ и УНВ, способных связывать между собой отдельные графеновые слои, может значительно усилить функциональные свойства материалов на их основе. Композиты графен-УНТ и графен-УНВ могут быть использованы в качестве сорбентов газов и органических соединений, а также носителей катализаторов различных химических и электрохимических процессов. Методы получения композитов можно условно разделить на два подхода: 1) нанесение предварительно синтезированных ПУН на графеновую поверхность [2]; 2) синтез ПУН на катализаторе, закрепленном на графеновой поверхности [3]. Недостатком первого метода является сложность равномерного распределения ПУН на графеновой поверхности, а также отсутствие химической связи между ними. Во втором подходе структура композита ПУН/графен зависит от равномерности распределения и размера частиц катализатора, которые можно контролировать, изменяя условия получения.

Катализаторами для пиролитического синтеза ПУН являются металлические наночастицы (Ni, Fe, Pt и др.) размерами от 1 до нескольких десятков нанометров [4]. Нами были разработаны оригинальные методики равномерного нанесения наночастиц металлов на графеноподобный материал (ГПМ) [5, 6].

Никельсодержащие катализаторы были приготовлены одновременным восстановлением оксида графена (ОГ) и никеля (II) нагреванием в токе водорода при 400–700 °С композита ОГ–Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, полученного лиофильной сушкой суспензии ОГ в водном растворе Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Образующийся никель-графеновый композит (Ni/ГПМ) содержит от 5 до 25 мас.% наночастиц Ni, равномерно распределенных на поверхности ГПМ и имеющих размер 2–10 нм (рис. 1, а).

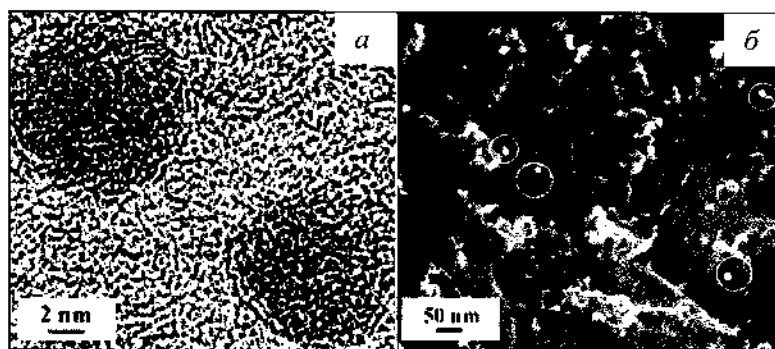


Рис. 1. Микрофотографии Ni/ГПМ (ПЭМ) (а) и Ni/УНВ/ГПМ (СЭМ) (б)

Синтез УНВ на поверхности ГПМ проводили в 2 стадии. На первой стадии был получен композит ОГ с Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, содержащий 5 мас.% Ni. На второй стадии проводили каталитический синтез в токе смеси газов Ar:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> при температуре 700 °С. Во время синтеза протекают три процесса: 1) восстановление ОГ и Ni<sup>2+</sup>; 2) пиролиз C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на образовавшемся Ni-катализаторе; 3) формирование и рост УНВ. Форма и распределение УНВ на поверхности ГПМ и свойства конечного композита зависят от размера, структуры и равномерности распределения каталитических частиц Ni. Диаметр УНВ совпадает с размером частиц никеля и находится в пределах 5 нм, а длина увеличивается от 5 до 300 нм с увеличением времени синтеза от 1 до 60 мин (рис. 1, б). Частицы Ni расположены на торцах углеродных волокон, что свидетельствует о торцевом механизме роста волокон, когда каталитическая



частица Ni слабо закреплена на поверхности подложки и в процессе роста волокна выносятся на торец. Такие композиты М/УНВ/ГПМ (М – металл) могут быть использованы в качестве катализаторов процессов с участием водорода. УНВ/ГПМ композиты имеют развитую поверхность, площадь которой составляет более  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  и возрастает с увеличением времени синтеза.

Ранее нами было показано, что при использовании различных первичных аминов одновременно с восстановлением ОГ можно проводить его функционализацию [7]. Так, кипячение ОГ с этилендиамином (ЭДА) в различных растворителях приводит к образованию графенового материала с привитыми к поверхности алифатическими фрагментами. Такая функционализация существенно снижает агрегацию графеновых листов, а также увеличивает количество центров роста металлических нанокристаллов за счет наличия поверхностных функциональных групп. Поэтому нанесение никельсодержащих наночастиц на поверхность ОГ проводили одновременно с функционализацией. Для этого к водной суспензии ОГ добавляли комплекс  $[\text{Ni}(\text{ЭДА})_3]\text{Cl}_2$  (массовое соотношение ОГ/Ni = 95/5), полученный смешением водного раствора  $\text{NiCl}_2$  с избытком ЭДА. Полученную смесь сушили лиофильно. По результатам анализа количество осажденного никеля составило 5,5 мас.%, содержание других элементов: С – 50,8, N – 13,9, O – 24,6, Cl – 3,2 мас.%, остальное – водород. С использованием приготовленного таким образом никельсодержащего катализатора пиролизом этилена при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  были получены углерод-графеновые композиты. Длительность пиролиза составляла от 1 до 60 мин. На микрофотографиях композитов УНВ/ГПМ, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), видно, что синтезированные УНВ имеют диаметр  $\sim 2 \text{ нм}$  и более правильную форму.

Для получения УНТ/ГПМ композитов использовали одностенные УНТ, синтезированные пиролизом метана на железосодержащем катализаторе при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и представляющие собой запутанные пучки отдельных УНТ с диаметром 1,5 нм, длиной более 5 мкм. По результатам элементного анализа остаточное содержание металла в материале не превышает 3 мас.%

Для разработки оптимальной методики и исследования особенностей формирования УНТ/ГПМ композиты были получены двумя методами.

1. Механохимическая обработка в планетарно-шаровой мельнице исходных ОГ и УНТ (массовое соотношение 7/3) при 450 об/мин в течение 2 ч с последующим прогреванием при 900 °С в потоке аргона в течение 3 ч.

2. Термическая обработка при 900 °С в потоке аргона в течение 3 ч лиофильно высушенного материала, полученного ультразвуковым диспергированием УНТ в водной суспензии ОГ.

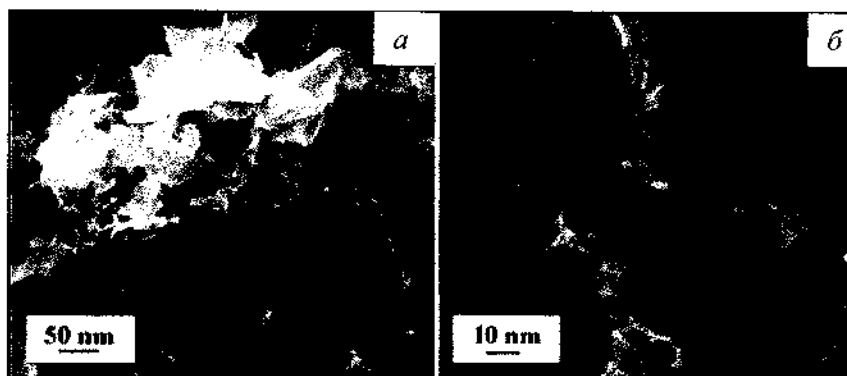


Рис. 2. Микрофотографии Ni/УНТ/ГПМ композита (СЭМ)

Структура полученных композитов была изучена при помощи СЭМ (рис. 3). Композит УНТ/ГПМ, полученный по методу 2, представляет собой чешуйки ГПМ с равномерно нанесенными на поверхность пучками УНТ с диаметром 10–20 нм (рис. 3, б). Тогда как пучки, распределенные на поверхности ГПМ в композите УНТ/ГПМ, полученном по методу 1, имеют значительно больший диаметр, который составляет 300–500 нм (рис. 3, а). Светлые точки на микрофотографиях, по-видимому, являются частицами железосодержащего катализатора. Измерения, проведенные по методу БЭТ, показали, что значения удельной поверхности композитов УНТ/ГПМ выше суммы удельных поверхностей ГПМ и УНТ.

УНТ также были синтезированы пиролизом метана при 900 °С с использованием Pt- или Pd-содержащих катализаторов, описанных нами ранее [8, 9]. Показано, что таким образом на поверхности ГПМ могут быть получены одностенные УНТ диаметром 2–5 нм и длиной от 50 до 500 нм в зависимости от длительности проведения пиролиза. Удельная поверхность таких композитов более 1000 м<sup>2</sup>/г.

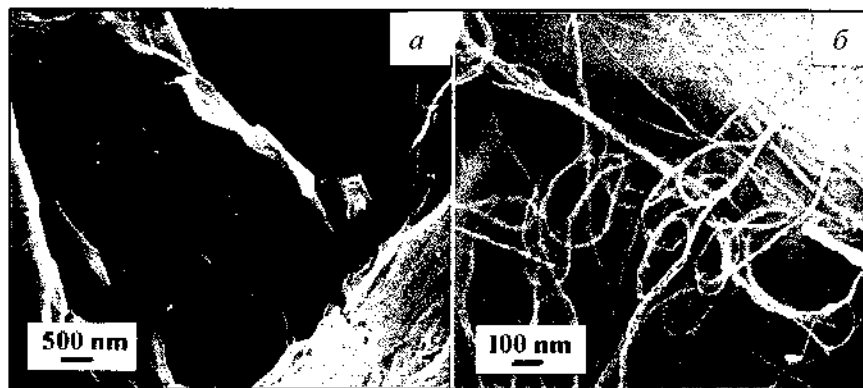


Рис. 3. Микрофотографии (СЭМ) УНТ/ГПМ композитов, полученных по методу 1 (а) и 2 (б)

Описанные в работе методы позволяют получать трехмерные углерод-графеновые композиты с развитой поверхностью, которые могут быть использованы в качестве сорбентов газов и органических соединений. Показано, что в процессе синтеза металлическая наночастица выносится на торец ПУН. Такие свободные от углерода и находящиеся на концах ПУН металлические (Ni, Fe, Pt, Pd) наночастицы возможно использовать в качестве эффективных катализаторов различных химических и электрохимических процессов.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2014-0030 и при поддержке гранта РФФИ № 16-29-06197-офи\_м.

### Литература

1. Dimitrakakis G. K., Tylianakis E., Froudakis G.E. Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 3166–3170.
2. Cui X., Lv R., Sagar R., Liu C., Zhang Zh. Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 169. P. 342–350.
3. Pham K.-C., McPhail D. S., Mattevi C., Wee A., Chua D. H.C. Graphene-carbon nanotube hybrids as robust catalyst supports in proton exchange membrane fuel cells // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. P. F255–F263.

4. Тарасов Б. П., Мурадян В. Е., Володин А. А. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1237–1250.

5. Пат. RU 2551673 C1 с приоритетом от 27.12.2013 «Палладий-содержащий катализатор гидрирования и способ его получения», / Арбузов А. А., Ключев М. В., Калмыков П. А., Тарасов Б. П., Магдалинова Н. А., Мурадян В. Е. // Официальный патентный бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2015. № 15.

6. Положительное решение по заявке № 2016123445 на патент RU с приоритетом от 15.06.2016 г. «Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения» / Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.

7. Ключев М. В., Арбузов А. А., Магдалинова Н. А., Калмыков П. А., Тарасов Б. П. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 9. С. 1331–1335.

8. Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водородаккумулирующих композитов // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1893–1901.

9. Куш С. Д., Куюнко Н. С., Арбузов А. А., Коршунова Л. А., Бондаренко Г. В. Термическое восстановление производных оксида графита как способ подготовки носителей платиновых катализаторов гидрирования // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 7. С. 1072–1081.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА

Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев  
oleynik\_nonna@ukr.net; bazgal@ukr.net

*Приведены результаты исследования влияния модифицирования на изменение величины и знака электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижности нанопорошков алмаза детонационного синтеза.*

**Введение.** Развитие радиоэлектроники, оптики и компьютерной техники требует создания высокоэффективных специальных паст, суспензий и наполнителей на основе алмазных нанопорошков со специальными физико-химическими свойствами, особенно электрокинетическими, которые характеризуются величиной и знаком электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижностью. Алмазные нанопорошки детонационного синтеза (НАДС) изготавливают во многих странах при разных режимах синтеза и различных модификаций (марок) [1–11].

Электрокинетические свойства: величина и знак электрокинетического потенциала (дзета-потенциала, мВ), электрофоретическая подвижность ( $\text{см}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$ ) нанопорошков характеризуют гидратированность поверхности порошков и зависят от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз, толщины диффузного слоя. На электрокинетические свойства порошков влияют природа химических соединений и виды воздействий при синтезе, изготовлении нанопорошков и их модифицировании [1–13].

Электрокинетический потенциал (энергия электростатического отталкивания частиц) – параметр, определяющий устойчивость наночастиц в гидрозоях. Его определяют методом электроосмоса или электрофореза, при котором происходит движение заряженных частиц с двойным электрическим слоем под действием силы тока в деиони-

зированной электролите [4]. При сопоставлении результатов исследований электрокинетических свойств идентичных материалов необходимо учитывать метод, параметры и характеристики прибора для исследования.

Многие фирмы при изготовлении нанопорошков алмаза детонационного синтеза (НАДС) регламентируют их электрокинетические характеристики [5–9]. При определении дзета-потенциала электрофоретическим методом фракционированных серийных НАДС производства РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск, Россия) указаны значения дзета-потенциала трех фракций НАДС: (250–7000 нм) +16 мВ; (100–250) +32 мВ; (5–100) +41 мВ [5]. Для образцов НАДС производства ОФНМ (г. Красноярск) и ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск, Россия) приведены значения дзета-потенциала серийных (–30)–(–38) мВ и модифицированных (–50)–(–52) мВ образцов [6]. Значения дзета-потенциала стандартизированных порошков НАДС производства НП ЗАО «СИНТА» (г. Минск, Беларусь) регламентированы в пределах от (–100) до (+100) мВ в работе [7].

Исследования серийных (nanodiamond sample L) образцов НАДС китайского производства (corporation Lingyun Nano-materials Co. Ltd, China), проведенные с помощью прибора «ZETASIZER3000HS» при концентрации алмазов 5:100 в деионизированной воде показали, что в интервале значений pH электролита от 3 до 11 дзета-потенциал образцов изменяется от (+20) мВ при pH = 3 до (–35) мВ при pH = 11 с нулевым значением при pH = 4,3 [8]. В исследовании образцов НАДС французского производства ISL (Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis) с помощью прибора «Malvern zetasizer Nano-ZS» в деионизированном электролите приведены значения дзета-потенциала трех образцов: (–11,6), (–55,5) и (+10,6) мВ [9].

Исследования, проведенные авторами ранее по определению влияния значения водородного показателя (pH) электролита на величину и знак дзета-потенциала НАДС показали, что минимальные величины дзета-потенциала (+40)–(+5) мВ образца нанопорошка марки АСУД-95 определяются в области значений pH (5,8–7,5), что, в свою очередь, соответствует значению pH = 6,6 используемой в работе деионизированной воды [13].

Следует отметить, что в работе [8] показано, что значения дзета-потенциала образцов НАДС (исходного и двух модифицированных) минимальны (нулевые) при pH (4,3–8,5). В исследовании образцов

НАДС французского производства авторы утверждают, что дзета-потенциал исходного образца при таких же значениях pH не изменяется, вследствие чего суспензия алмазов с дзета-потенциалом (-55,5) мВ при таком pH седиментационно устойчива [9]. Таким образом, при измерении в деионизированном электролите при pH (4,3–8,5) значения дзета-потенциала нанопорошков алмаза разных производств [5–9] изменяются от (-100) до (+100) мВ, причем знак потенциала зависит от способа обработки порошка.

На сегодня остаются актуальными исследования по определению характера изменения электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижности нанопорошков алмаза детонационного синтеза от вида воздействия на них.

**Методика эксперимента.** В настоящей работе исследовали исходные и модифицированные образцы нанопорошков алмазов детонационного синтеза (фирмы «АЛИТ» г. Житомир, Украина) марок АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99 [11]. Измеряли величину и знак электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижности НАДС.

Модифицирование нанопорошка одной марки АСУД-90 с минимальным содержанием углерода  $sp^2$ -гибридизации выполняли жидкофазной обработкой поверхности порошка с использованием различных окислителей. В результате были получены образцы АСУД-0, АСУД-1, АСУД-2.

Электрокинетические свойства НАДС исследовали методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» в деионизированном электролите. Электрофоретическую подвижность порошков ( $V\phi$ ,  $cm^2/(c \cdot V)$ ) и их электрокинетический потенциал ( $\xi$ , мВ) измеряли в одинаковых для всех образцов условиях и режиме измерения: концентрация порошка в деионизированном электролите (бидистилляте pH = 6,6) Т:Ж = 1:12; сила тока 2 А; продолжительность измерений – 300 с по разработанной методике [10, 13].

**Результаты и их обсуждение.** Результаты измерений, проведенных на исходных образцах (АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99), показали, что содержание углерода  $sp^2$ -гибридизации влияет на величину дзета-потенциала и электрофоретическую подвижность образца: величина дзета-потенциала изменяется от (+104,0) мВ (АСУД-75) до (+12,0) мВ (АСУД-99) в электроотрицательную сторону без изменения знака на отрицательный, т. е. при

уменьшении доли углерода  $sp^2$ -гибридизации с 23,6 до 0 мас.% в образце величина дзета-потенциала снижается в 2–10 раз. Следует отметить, что если электрокинетический потенциал образцов снижается (без изменения знака на отрицательный) при уменьшении доли углеродных и кислородных соединений или групп с преобладанием катионов на поверхности частиц, то поверхность исследуемых алмазных нанопорошков имеет отрицательный заряд, что в свою очередь снижает агрегативность нанопорошка и повышает его седиментационную устойчивость.

Модифицирование жидкофазной обработкой с использованием различных окислителей исходного нанопорошка АСУД-90 приводит к значительным изменениям электрокинетических характеристик образцов АСУД-0, АСУД-1, АСУД-2: снижается электрофоретическая подвижность в 1,1–7,5 раза от  $+4,446 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$  у образца АСУД-0 до  $0,7816 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$  образца АСУД-2; соответственно снижается в 1,1–7,3 раза величина дзета-потенциала: от +53,34 мВ (АСУД-0) до +7,38 мВ (АСУД-2) и -9,22 мВ (АСУД-1) с изменением знака на отрицательный. Увеличение электроотрицательности поверхности нанопорошка, вероятно, происходит вследствие адсорбции анионов и гидроксильных групп на поверхности модифицированных порошков.

Сопоставительный анализ электрокинетических характеристик нанопорошков детонационного синтеза алмазов разных производств Украины, Беларуси, Китая, России, Франции показал, что показатели измерения дзета-потенциала при исследовании образцов НАДС сопоставимы и изменяются в пределах значений (-100) – (+100) мВ.

## Выводы

Методом электрофореза исследованы электрокинетические свойства НАДС с различным содержанием углерода  $sp^2$ -гибридизации. Показано, что дзета-потенциал и электрофоретическая подвижность снижаются в 2–10 раз с уменьшением в образцах нанопорошков доли углерода  $sp^2$ -гибридизации с 23,6 до 0 мас.%.

Установлено, что после модифицирования исходного нанопорошка АСУД-90 снижается электрофоретическая подвижность в 1,1–7,5 раз. Величина электрокинетического потенциала у модифицированных образцов уменьшается в 1,1–7,3 раза, сдвигается в область более отрицательных значений.



## Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения // Сверхтвердые матер. 2008. № 2. С. 3–12.
3. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмаза; отв. ред. Н. В. Новиков. Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
4. Коллоидно-химические основы нанонауки / Под ред. А. П. Шпака, З. Р. Ульберг. Киев: Академперіодика, 2005. – 446 с.
5. Чухаева С. И., Детков П. Я., Ткаченко А. П., Торопов А. Д. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов // Сверхтвердые матер. 1998. № 4. С. 29–36.
6. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 4. С. 698–710.
7. Витязь П. А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 591–600.
8. Zhu Y. W., Shen X. Q., Wang B. C. et al. Chemical mechanical modification of nanodiamond in aqueous system // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 4. С. 665–667.
9. Pichot V., Comet M., Fousson E. et al. Zeta potential study of detonation nanodiamonds // Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”, 1–4 July, 2008. St.-Petersburg, Russia. P. 79–82.
10. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А. М. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков алмаза детонационного синтеза. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. М 28.5-277:2008. – 10 с.
11. ГУ У 26.8–05417377-177:2007. Нанопорошки алмазные ультрадисперсные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. Идент. код № 02568182/033000. – Киев: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.
12. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Bazaliy G. A. et al. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds // Proc. of the 3rd Intern. Sympos. “Detonation Nanodiamonds:

Technology, Properties and Applications”, 1–4 July, 2008. St.-Petersburg, Russia. P. 137–142.

13. Базалий Г. А. Изучение электрокинетического потенциала алмазных нанопорошков детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. Вып. 16. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2013. С. 329–335.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{76}$ ПРИ НАГРЕВАНИИ В СРЕДЕ АРГОНА

Н. М. Барбин<sup>1,2,3</sup>, В. П. Дан<sup>1</sup>, Д. И. Терентьев<sup>1</sup>, С. Г. Алексеев<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный аграрный университет,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» Уральского  
отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия  
NMbarbin@mail.ru, DanVP\_92@mail.ru

*Проведено термодинамическое моделирование нагревания высшего фуллера  $C_{76}$  в атмосфере аргона при давлении  $10^5$  Па. Определены составы фаз системы, построен график распределения углерода. Определены процессы, протекающие в системе  $C_{76}$ -Ar, рассчитаны степени превращений.*

**Введение.** Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в наибольшей степени распространены и изучены в отличие от высших фуллеренов, характеризующихся меньшим объемом структурно-химической информации. Однако открытие способа очистки угольного конденсата, образующегося в результате термического испарения графитового стержня, от примесей с использованием жидкостной хроматографии позволил выделить более редко встречающиеся фуллерены –  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ .

Фуллерен  $C_{76}$  является представителем высших фуллеренов. Его структура менее совершенна, нежели у фуллера  $C_{60}$ .

В работе проведено термодинамическое моделирование процесса нагревания фуллеренов  $C_{76}$  в инертной среде при давлении  $10^5$  Па в интервале температур 473–4273 К. Термодинамическое моделирование успешно применялось в работах [1–4].

**Методика исследования.** Термодинамическое моделирование для изучения неорганических систем с фазовыми и химическими превращениями заключается в термодинамическом анализе равновесного

состояния многокомпонентной гетерогенной неорганической системы в целом (полный термодинамический анализ) и определении расчетным путем состава, термодинамических и теплофизических свойств многоэлементных неорганических систем с фазовыми и химическими превращениями [5].

Одной из наиболее развитых и эффективных российских программ, реализующих термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA. Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных [6–9].

**Результаты и обсуждение.** Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе  $C_{76}-Ar$  в температурном интервале 473–4273 К (рис. 1).

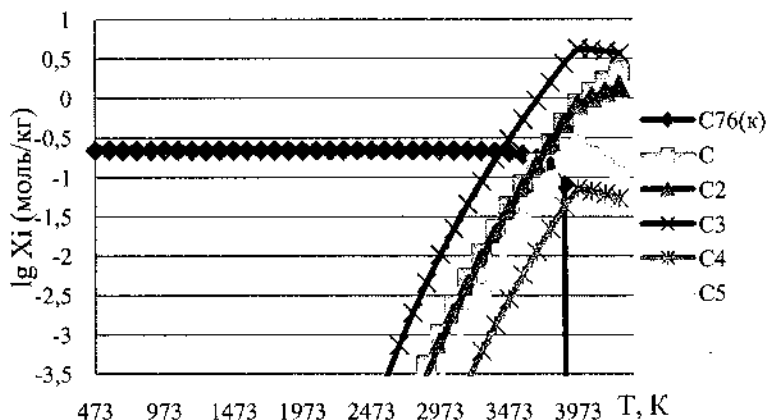


Рис. 1. Распределение углерода в системе  $C_{76}-Ar$

В температурном интервале 473–2273 К содержание конденсированного  $C_{76}$  в рассматриваемой системе неизменно и составляет 0,219 моль/кг. В интервале температур 2373–3273 К — уменьшается до 0,215 моль/кг. Это вызвано началом протекания процесса сублимации конденсированного компонента системы и появлением газообразных C,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ . В температурном промежутке 3373–3873 К содержание конденсированного  $C_{76}$  уменьшается до 0,080 моль/кг. При температуре 3773 К наблюдается точка перегиба. Дальнейшее повышение температуры приводит к линейному уменьшению содержания конденсированного  $C_{76}$ .

Содержание пара  $C_3$  в интервале температур 2273–3873 К увеличивается до 2,718 моль/кг. При температуре 3873 К наблюдается точка перегиба. В температурном интервале 3873–3973 К содержание пара  $C_3$  увеличивается до 4,194 моль/кг. Повышение температуры до 4273 К приводит к линейному уменьшению содержания пара  $C_3$  в системе до 3,650 моль/кг.

В промежутке температур 2273–3973 К содержание газообразных  $C$  и  $C_2$  увеличивается до 0,855 моль/кг и 0,825 моль/кг. При температуре 3973 К наблюдаются точки перегибов кривых зависимостей содержания паров  $C$  и  $C_2$  от температуры. Это вызвано уменьшением содержания в системе конденсированного  $C_{76}$  и паров  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ . Повышение температуры до 4273 К приводит к увеличению содержания паров  $C$  и  $C_2$  до 2,178 моль/кг и 1,391 моль/кг.

Содержание паров  $C_4$  и  $C_5$  в интервале температур 2273–3973 К увеличивается до 0,072 моль/кг и 0,256 моль/кг. При температуре 3973 К на графиках зависимостей концентраций паров  $C_4$  и  $C_5$  от температуры наблюдаются точки перегибов, что обусловлено сокращением содержания конденсированного  $C_{76}$  и увеличению концентраций паров  $C$  и  $C_2$ . В интервале температур 3973–4273 К содержание паров  $C_4$  и  $C_5$  линейно уменьшается до 0,054 моль/кг и 0,105 моль/кг.

Описание реакций проводилось на основе графика (рис. 1) с выделением температурных интервалов их протекания.

В системе  $C_{76}$ – $Ag$  протекают две группы процессов (таблица).

Степень превращения – это количество прореагировавших фуллеренов, отнесенное к их исходному количеству. Зависимость степени превращения от температуры определяется изменением концентрации фуллеренов. При начальной температуре степень превращения равна нулю. Затем, по мере протекания реакции, степень превращения растёт.

Расчет степени превращения проводили для реакций сублимации с термической диссоциацией:



Реакции, протекающие в системе  $C_{76}-Ar$

Номер группы	Наименование группы	Номер реакции	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, К
1	Реакции сублимации с термической диссоциацией	1	$C_{76(k)}=76C$	2273–3973
		2	$C_{76(k)}=38C_2$	2273–3973
		3	$3C_{76(k)}=76C_3$	2273–3973
		4	$C_{76(k)}=19C_4$	2273–3973
		5	$5C_{76(k)}=76C_5$	2273–3973
2	Реакции термической диссоциации в паровой фазе	6	$2C_3=3C_2$	4073–4273
		7	$C_3=3C$	4073–4273
		8	$C_4=2C_2$	4073–4273
		9	$C_4=4C$	4073–4273
		10	$2C_5=5C_2$	3973–4073
		11	$C_5=5C$	3973–4073

По уравнениям реакций сублимации с термической диссоциацией для системы  $C_{76}-Ar$  были рассчитаны степени превращения (рис. 2).

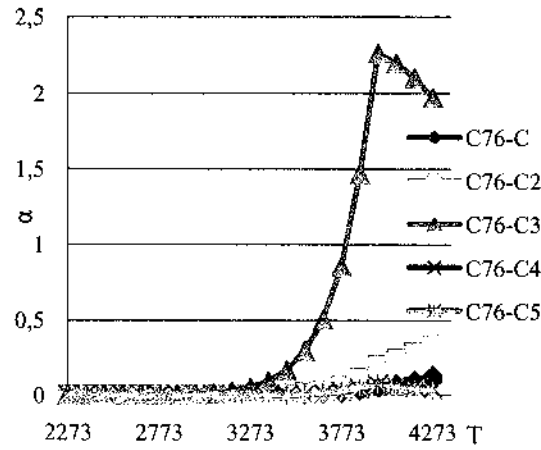


Рис. 2. Степени превращений в системе  $C_{76}-Ar$

В области температур 473–3973 К степень превращения фуллере-на  $C_{76}$  по реакции (3) увеличивается до 0,755, в интервале температур

3973–4273 К уменьшается до 0,657. При температурах 3673 К и 3973 К наблюдаются точки перегибов. Степени превращений фуллерена  $C_{76}$  по реакциям (1) и (2) в интервале температур 473–4273 К увеличиваются до 0,131 и 0,167. При температурах 3673 и 3973 К наблюдаются точки перегибов. В температурном интервале 473–3973 К степени превращений фуллерена  $C_{76}$  по реакциям (4) и (5) возрастают до 0,017 и 0,077. В области температур 3973–4273 К степени превращения по реакциям (4) и (5) уменьшаются до 0,013 и 0,032. При температурах 3673 К и 3973 К наблюдаются точки перегибов.

Появление точек перегиба при температуре 3673 К на кривых изменений степеней превращений вызвано уменьшением содержания в системе конденсированного  $C_{76(x)}$  и увеличением содержания паров С,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ ; при температуре 3973 К – уменьшением содержания паров  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$  и увеличением содержания паров С и  $C_2$ .

**Заключение.** Определены температурные границы существования газовой и конденсированной фаз для системы  $C_{76}$ –Ar. Конденсированная фаза, состоящая из конденсированного  $C_{76}$ , преобладает в области температур 473–2373 К. В интервале температур 2373–3973 К содержание конденсированной фазы уменьшается и при температуре 3973 К исчезает. В газовой фазе до температуры 3973 К содержание всех компонентов – С,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$  – увеличивается. С 3973 К до 4273 К – содержание паров  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$  уменьшается, С и  $C_2$  – увеличивается.

### Литература

1. Kolbin T. S., Barbin N. M., Terentev D. I., Alekseev S. G. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere. Computer experiment. EPJ Web of Conferences 82, 01013 (2015). DOI: 10.1051/eplconf/20158201013.
2. Барбин Н. М., Тикина И. В., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г., Порхачев М. Ю. Определение теплофизических свойств сплава 45% Pb–55 Bi. Термодинамическое моделирование // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, № 4. С. 518–522.
3. Дан В. П., Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г., Головина Е. В. Моделирование поведения высших фуллеренов  $C_{84}$  при нагревании в атмосфере аргона // Техносферная безопасность. 2017. № 2 (15). С. 38–47.

4. Barbin Nick M., Dan Vasily P., Terentiev Dmitriy I., Alekseev Sergey G. Termodinamic Modeling of the Behavior of Higher Fullerenes  $C_{34}$  when Heated in an Inert Atmosphere // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7, Is. 2. P. 251–253.
5. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
6. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Компьютерное моделирование образования различных конденсированных форм углерода // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 8. С. 1366–1370.
7. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Оценка термодинамических свойств ряда конденсированных углеродных соединений // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 3. С. 424–428.
8. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 2. С. 217–220.
9. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных конденсированных «малых» самоассоциатов углерода и некоторых металлов // Доклады академии наук. 2003. Т. 392, № 5. С. 653–656.



**ИОННЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ТРАНСПОРТ  
В НАНОКАНАЛАХ ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМ  
ПО ДАННЫМ ЯМР**

**В. И. Волков**

Институт проблем химической физики РАН,  
Научный центр РАН, г. Черноголовка  
vitwolf@mail.ru

*Рассмотрены механизмы ионного и молекулярного транспорта в ионообменных мембранах на основе исследования взаимосвязи наноструктуры полимерной матрицы, подвижности ионов и молекул воды методами ЯМР. Особое внимание уделено особенностям гидратации ионов в условиях малых влагосодержаний и температурах ниже 0 °С.*

**Введение.** Известные к настоящему времени исследования селективности ионообменников касаются преимущественно макроскопических процессов электропереноса, в то время как установление механизма избирательного ионного и молекулярного транспорта требует изучения диффузии на микроуровне в пространственных масштабах сравнимых с размерами частиц диффузанта.

Наибольший интерес представляет взаимосвязь следующих принципиально важных характеристик, определяющих ионный и молекулярный транспорт.

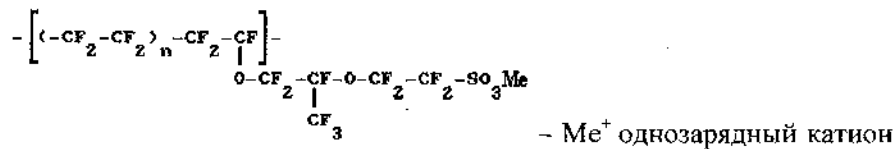
1. Строение ионных транспортных каналов в наномасштабах.

2. Характер взаимодействия подвижных ионов с функциональными группами и молекулами воды.

3. Элементарные стадии диффузии ионов и молекул

Такое исследование может быть проведено методами ЯМР спектроскопии, ЯМР релаксации и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

В настоящем сообщении основное внимание будет уделено ионной гидратации и подвижности молекул воды в перфторированных сульфокатионитовых мембранах Нафион и ее российского аналога МФ-4СК:



$H^+, Li^+, Na^+, Cs^+$ .

Строение элементарного фрагмента мембраны представлено на рис. 1 [1].

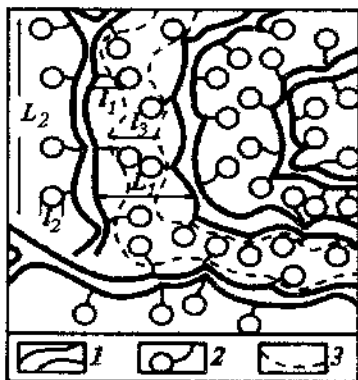


Рис. 1. Схема фрагмента аморфной части перфторированной сульфокатионитовой мембраны: 1 – скелетная часть полимера; 2 – гидратированные прогибоны и функциональные группы при малых влагосодержаниях; 3 – транспортные каналы для ионов и воды при больших влагосодержаниях;  $L_1 = 4$  нм по данным, полученным из малоуглового рассеяния рентгеновского излучения;  $L_2 = 10$  нм – по полученным методом мёссбауэровской спектроскопии;  $L_1$  и  $L_2$  по данным двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и ЯМР-релаксации;  $L_3$  по данным эталонной порометрии и ДЭЯР

Типичные спектры ЯМР на ядрах  $^1H$  для  $H^+$  и  $Li^+$  мембран МФ-4СК при различном влагосодержании приведены на рис. 2.

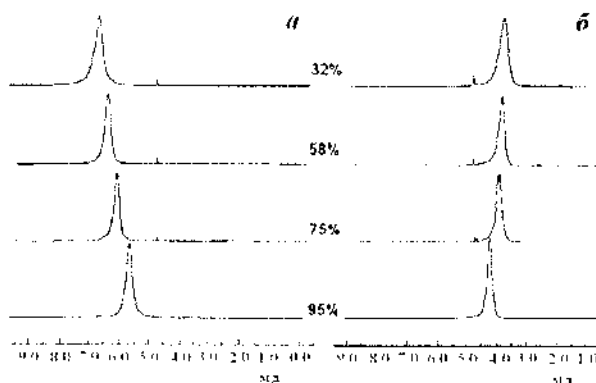


Рис. 2. Спектры  $^1H$ -ЯМР мембраны МФ-4СК в  $H^+$ -форме (а) и  $Li^+$ -форме (б) при различной влажности. Узкие линии слабой интенсивности соответствуют линиям ЯМР объемной воды

Спектры представляют собой достаточно узкие синглетные линии, что свидетельствует о высокой подвижности воды в мембранах. С уменьшением влагосодержания для кислой формы мембран наблюдается смещение линии ЯМР в слабые поля, а для солевых форм линия ЯМР смещается в сильные поля относительно объемной воды. Такое поведение химических сдвигов протонов молекул воды связано с разрушением сетки водородных связей в солевых формах мембран и с укреплением водородных связей в кислой форме. Анализировалась зависимость химического сдвига от влагосодержания мембран, которое характеризовалось количеством молекул  $n$  воды приходящихся на ионогенную группу. Эти зависимости представлены на рис. 3. Влагосодержание мембран определяли путем сравнения масс мембран, уравновешенных с парами воды при заданной относительной влажности, и мембран, выдержанных в сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной массы. При таком способе осушки в кислой форме мембран остаются 2 молекулы воды, которые образуют с противоионом  $H^+$  устойчивый ион гидроксония  $H_3O_2^+$ .

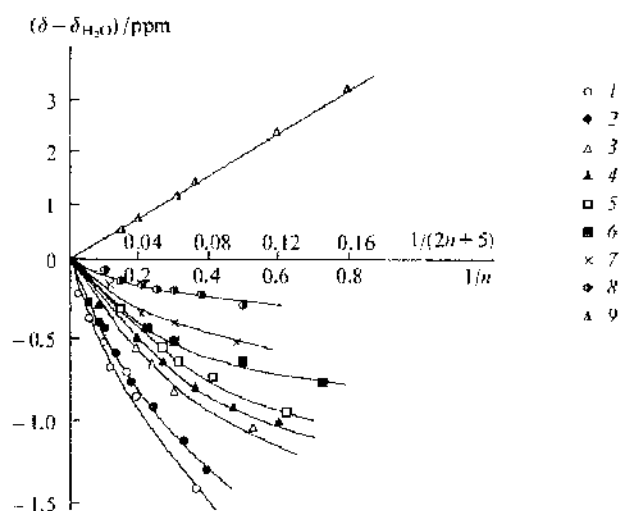


Рис. 3. Зависимость химического сдвига  $\delta$  протонов воды в мембране относительно химического сдвига объемной воды  $\delta_{H_2O}$  от влагосодержания в мембранах МФ-4СК в различных ионных формах ( $n$  – количество молекул воды на катион): 1)  $Li^+$ , 2)  $Na^+$ , 3)  $K^+$ , 4)  $Rb^+$ , 5)  $Cs^+$ , 6)  $Ba^{2+}$ , 7)  $Ca^{2+}$ , 8)  $Mg^{2+}$ , 9)  $H^+$

Были рассчитаны числа гидратации  $h_0$  катионов, которые составили 2, 3.6, 4.3, 3.5, 3.3, 3.0, 6.7, 7.2, 7.1 для  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ионных форм, соответственно [1]. Числа гидратации для катионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  также были оценены по зависимости  $^7Li$ ,  $^{23}Na$  и  $^{133}Cs$  химических сдвигов от влажности. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными протонного магнитного резонанса.

При влагосодержаниях  $n > h_0$  катион-функциональные группы образуют разделенную ионную пару, и гидратные оболочки ионогенных групп перекрываются. При малых влагосодержаниях,  $n < h_0$ , сетка водородных между молекулами воды разрывается, и перескок ионов между соседними ионогенными группами затрудняется. Таким образом, варьируя величину  $n$  можно создавать ситуацию для переноса конкретного иона, управляя, тем самым, селективностью мембран к катионам.

Наиболее корректная количественная оценка подвижности молекул воды и динамических характеристик катионов лития была проведена в перфторированных мембранах МФ-4СК [1, 2]. Были рассчитаны времена корреляции молекул воды, времена жизни гидратной оболочки лития и времена жизни катионов лития на сульфогруппах мембран МФ-4СК [2].

Показано, что характер движений молекул воды в низкотемпературной ( $T < 280$  К) и высокотемпературной ( $T > 320$  К) отличаются, что связано с тем обстоятельством, что при низких температурах молекулы воды образуют ассоциаты, которые имеют высокую подвижность при температурах ниже  $0^\circ C$ , поскольку молекулы воды в мембранах, взаимодействуя с заряженными ионогенными группами, не могут образовать фазу льда. В высокотемпературной области движение молекул воды осуществляется таким же образом как в растворах электролитов. В переходной области температур обе фазы существуют вместе. Переход из одной фазы в другую сопровождается поглощением или выделением энергии в результате образования (разрушения) водородных связей. Важно отметить, что наблюдаемый тепловой эффект никак не связан с замерзанием (плавлением) свободной воды, поскольку по данным ЯМР количество подвижных молекул воды при температурах ниже  $0^\circ C$  не изменяется [2].

Исходя из значений времен корреляции молекул воды  $\tau_{H_2O}$  и времени жизни катиона лития на сульфогруппе  $\tau_d$  по соотношению Эйнштейна  $D_s = r^2/6\tau$ , где  $r$  — диаметр молекулы воды или расстояние между сульфогруппами соответственно были рассчитаны коэффици-

енты самодиффузии воды и катионов лития. Наблюдается хорошее согласие между рассчитанными и измеренными методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля значениями коэффициентов самодиффузии (табл. 1).

Таблица 1

Рассчитанные ( $D^{\text{calc}}$ ) и экспериментально измеренные ( $D^{\text{exp}}$ ) коэффициенты самодиффузии воды и ионов лития в литиевой форме мембран МФ-4СК при разных влагосодержаниях  $n$  [1]

Количество молекул воды на одну сульфогруппу	$D^{\text{calc}}_{\text{H}_2\text{O}}$ м <sup>2</sup> /с	$D^{\text{exp}}_{\text{H}_2\text{O}}$ м <sup>2</sup> /с	$D^{\text{calc}}_{\text{Li}^+}$ м <sup>2</sup> /с	$D^{\text{exp}}_{\text{Li}^+}$ м <sup>2</sup> /с
4	$5 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$10^{-12}$
21	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$

Таким образом, перенос ионов и молекул на макроскопические расстояния контролируется элементарными перескоками частиц между соседними сульфогруппами. Этот вывод носит принципиальный характер, поскольку, во-первых, он согласуется с канальной моделью структуры перфторированных мембран (рис. 1), во-вторых, становится понятной взаимосвязь между особенностями гидратации мембран и процессов макропереноса. Важно отметить, что ЯМР релаксация позволяет получить уникальную информацию о перемещениях ионов и молекул на расстояния, сравнимые с размерами молекул и расстояниями между ионогенными группами, которые составляют десятые доли нанометров. Непосредственную информацию о процессах электропереноса на расстояния от десятых долей микронов и выше позволяет получить метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП).

Высокая протонная (ионная) проводимость обусловлена существованием непрерывной сетки водородных связей. Разрыв водородных связей сопровождается резким (пороговым) уменьшением подвижности молекул воды катионов и, соответственно, ионной проводимости (рис. 4). Проводимость образцов в области  $n < n_0$  резко падает с уменьшением влагосодержания, величина проводимости уменьшается с уменьшением радиуса иона в ряду  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}$ . Данные по проводимости хорошо согласуются с данными по самодиффузии.

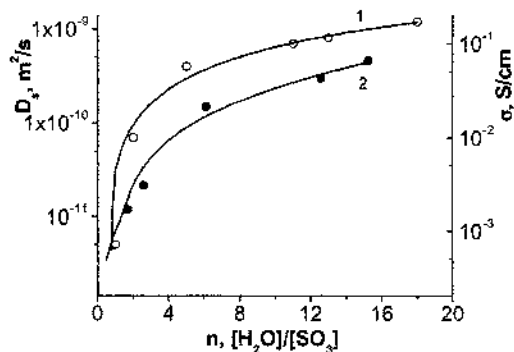


Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии воды (1) и удельной электропроводности (2) от числа молекул воды приходящихся на сульфогруппу в кислой форме перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК [1]

На основании уравнения Нернста–Эйнштейна были рассчитаны ионные проводимости, полученные данные представлены в табл. 2 [1].

Таблица 2

Рассчитанные  $\sigma_{\text{calc}}$ , исходя из коэффициентов самодиффузии воды и катионов лития, и измеренные  $\sigma_{\text{exp}}$  значения ионной проводимости для мембран МФ-4СК в различных ионных формах при относительной влажности 95%

Ионная форма	$\sigma_{\text{exp}}$ , См/см	$\sigma_{\text{calc}}$ , См/см
H <sup>+</sup>	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Li <sup>+</sup>	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$   $6,5 \cdot 10^{-3}$
Na <sup>+</sup>	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Cs <sup>+</sup>	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$

Для Li<sup>+</sup> формы мембран МФ-4СК  $\sigma_{\text{эксп}}$  и  $\sigma_{\text{расч}}$ , рассчитанное исходя из коэффициентов самодиффузии катионов лития, совпадают в пределах ошибки измерения ( $6,2 \cdot 10^{-3}$  См/см и  $6,5 \cdot 10^{-3}$  См/см, соответственно). Значения ионной проводимости, найденные из коэффициентов самодиффузии воды в несколько раз выше экспериментальных величин ионной проводимости. Близость этих значений свидетельствует о том, что трансляционные перемещения катионов и молекул воды скоррелированы.

В заключении стоит отметить, что решение данной проблемы будет способствовать дальнейшему развитию теоретических представ-

лений об электромассопереносе в мембранах, целенаправленному синтезу высокоселективных мембран нового поколения и оптимизации процессов мембранного разделения.

Работа поддержана РФФИ, проект № 18-08-00423.

### **Литература**

1. Волков В. И., Маринин А. А. Применение методов ЯМР в исследовании ионного и молекулярного транспорта в полимерных электролитах // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 3. С. 248–272.

2. Volkov V. I., Vasilyak S. L., Park I-W., Kim H. J., Ju H., Volkov E. V., Choh S. H. // Appl. Magn. Res. 2003. Vol. 25. P. 43.

## СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А. И. Буря, О. Ю. Кузнецова, Е. А. Ерёмкина

Днепровский государственный технический университет,  
г. Каменское, Украина  
ol.burya@gmail.com

*Разработаны гибридные полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида фенилона и наноструктурированных углеродных наполнителей. Установлена эффективность влияния нанонаполнителей на полимерную матрицу. Найдены наиболее эффективные диапазоны режимов эксплуатации нано- и гибридных композитов.*

**Введение.** Успешное решение важнейшей задачи машиностроения – обеспечение высокой надёжности и долговечности деталей подвижных соединений машин и механизмов – тесно связано с повышением прочности и износостойкости конструкционных материалов, которые в свою очередь обусловлены их структурой и составом.

В последние годы большое внимание уделяется новым формам углерода, в частности, фуллеренам, которые могут служить эффективными наполнителями (Нп) для полимерных композитных материалов (ПКМ). Вследствие своего химического строения фуллерены выступают ингибиторами деструкции полимеров и позволяют достичь снижения износа поверхностей в узлах трения и повысить эксплуатационную стойкость композитов [1–3]. Причём, желательных эффектов можно достичь при введении в полимерную матрицу небольшого количества фуллеренов или таких полупродуктов, как фуллереновая сажа (ФС) или чернь (ФЧ), которые имеют значительно низшую стоимость, чем сами фуллерены, а детали становятся конкурентоспособными для использования в технике.

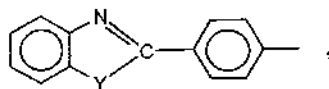
Целью работы являлась разработка новых гибридных ПКМ на основе ароматического полиамида фенилон и наноструктурированных углеродных Нп (фуллерен  $C_{60}$ , ФС, ФЧ) и установление эффективности влияния нанонаполнителей на полимерную матрицу.



**Объекты и методы исследования.** В качестве связующего был выбран ароматический полиамид фенилон марки С-2 (ТУ 6-05- 226072) – линейный гетероциклический сополимер, содержащий в основной цепи макромолекулы амидной группы –HNCO–, объединённые по обе стороны фенильными фрагментами. Ароматический полиамид фенилон – один из перспективных термостойких полимеров, который работоспособен до температуры 533 К и уступает по прочности только лучшим маркам армированных пластиков, что вызывает к нему особый интерес как к связующему.

В качестве дисперсного Нп был использован наноструктурированный углерод, а именно фуллерен C<sub>60</sub>, ФС, ФЧ (производитель «ООО НеоТекПродукт», г. Санкт-Петербург), в количестве 0,5–3,0 мас.%. Фуллерен C<sub>60</sub> – продукт, получаемый при дуговом испарении графита. Окончательная очистка до товарного состояния ведётся на активированном угле. Содержание фуллеренов составляет 99,9%. ФС – сажа, полученная дуговым испарением графита. Чёрный порошок – нерастворимый, насыпная плотность 0,25 г/см<sup>3</sup>, содержание фуллеренов составляет 11%. ФЧ – сажа после извлечения смеси фуллеренов неполярными органическими растворителями и обработанная паром для удаления органического растворителя. Это нерастворимый чёрный порошок, имеющий насыпную плотность 0,5 г/см<sup>3</sup>, который содержит не более 0,1% фуллеренов.

Для гибридных композитов в качестве армирующего Нп использовали органическое параарамидное волокно Русар-С (ТУ 2272-001-18059169-99) – суперволокно 3-го поколения с высшими в мире физико-механическими характеристиками, полимерной основой которого являются гетероциклические полиамиды, которые содержат радикал формулы:



где Y – атом O, N, S или NH. Содержание наполнителя составляло 5–20 мас.%.

Методика получения композитов состояла в смешивании компонентов в вихревом смесителе по оригинальной методике [4] и последующей переработке в изделия методом компрессионного прессования при температуре 598 К и давлении 40 МПа.

Свойства разработанных ПКМ определяли согласно с ГОСТами для пластмасс. Трение в режиме без смазки проводили на машине СМЦ-2 за схемой диск-колодка (контртело Ст 45 с твердостью 50 HRC и шероховатостью  $R_a = 0,63$  мкм).

**Обсуждение результатов.** Из рис. 1 видно, что введение малого количества (0,5-3,0 мас.%) фуллеренсодержащих Нп приводит к увеличению температуры стеклования ( $T_g$ ) ПКМ.  $T_g$  зависит от строения и полярности полимера, которая влияет как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия. Доказано [5], что чем меньше гибкость цепи, тем больше величина потенциального барьера вращения, и как следствие, выше температура стеклования.

Как видно из рис. 1, фенилон характеризуется довольно высокой температурой  $T_g$ , что свойственно полимерам с высокими жесткостью и полярностью, а также сильным межмолекулярным взаимодействием. Данные особенности затрудняют вращение звеньев, отчего для проявления гибкости цепи требуется нагревание до более высоких температур.

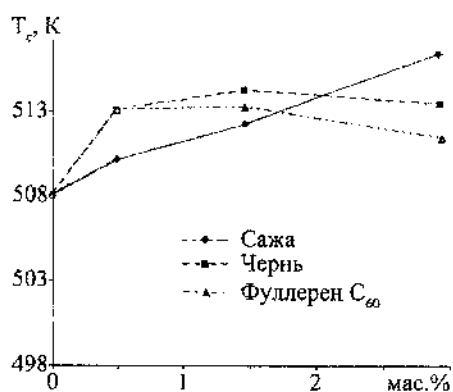


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от природы и содержания наполнителя

Нп создают химические связи с полимером, образующиеся на границе раздела фаз. При этом увеличивается энергия межмолекулярного взаимодействия, что приводит к ещё большим пространственным затруднениям и, как следствие, в их присутствии наблюдается повышение температуры стеклования. Очевидно, чем сильнее взаимодействие на границе раздела, тем выше  $T_g$  и сильнее меняются свойства полимера.

Из рис. 1 видно, что оптимальным содержанием фулеренсодержащих Нп в полимерной матрице является 1,5 мас.%, поскольку такое содержание максимально увеличивает  $T_c$ , а следовательно и максимально изменяет физико-механические, теплофизические и трибологические свойства ПКМ. Учитывая, что по интенсивности влияния на структурную перестройку нанонаполнители можно расположить в следующий ряд: ФС > ФЧ > C<sub>60</sub>, дальнейшие исследования проводили на ПКМ, содержащие 1,5 мас.% ФС.

Как видно из рис. 2, с увеличением жёсткости режимов эксплуатации коэффициент трения нанокompозита существенно снижается. Это объясняется тем, что с увеличением нагрузки растет площадь фактического контакта. При постоянной нагрузке это равнозначно падению давления. Увеличение же скорости трения симбатно уменьшению времени фрикционной связи, т. е. снижению температуры в зоне контакта. Кроме того, увеличение фактора PV способствует разрушению агрегатов, которые образуются частицами ФС, что в свою очередь приводит к равномерному распределению модификатора по поверхности трения, чем обеспечивает улучшение антифрикционных свойств материала. В целом видно, что разработанный нанокompозит наиболее эффективно работает в диапазонах: давление – 5,0–6,25 МПа, скорость скольжения – 0,084–0,168 м/с.

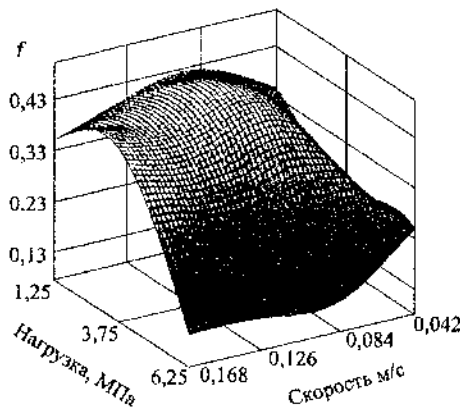


Рис. 2. Влияние режимов эксплуатации на коэффициент трения нанокompозита, наполненного фулереновой сажей (1,5 мас.%)

Следует отметить, что введение ФС снижает коэффициент трения фенилона с 0,51 до 0,15–0,45, поэтому она была использована как наномодификатор для гибридных ПКМ на основе фенилона и Русара.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента трения гибридного ПКМ от скорости скольжения и нагрузки. Видно, что с увеличением силы прижатия образца к контртелу он снижается до минимума (0,1), который смещается от 300 (40) до 500 Н (80 об/мин). Это можно объяснить тем, что повышение нагрузки приводит к увеличению площади контакта трущихся тел, т. е. антибатному снижению фактического давления, вследствие чего коэффициент трения уменьшается.

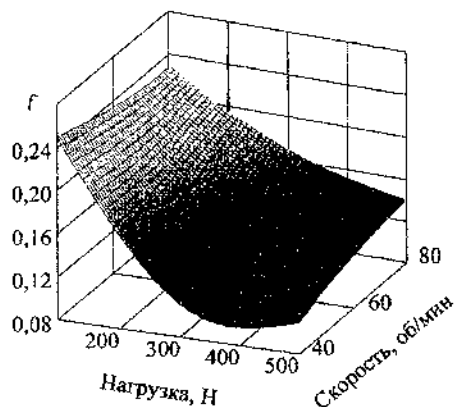


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения гибридного ПКМ от скорости скольжения и нагрузки (1,5 мас.%)

С ужесточением режимов эксплуатации, при повышении количества оборотов, коэффициент трения возрастает, за счёт роста адгезионной составляющей силы трения.

### Выводы

Разработаны гибридные полимерные композиционные материалы на основе ароматического полиамида фенилона и наноструктурированных углеродных наполнителей. Выяснено, что под действием нанонаполнителя наиболее совершенную структурную организацию фенилон приобретает при содержании наполнителя – 1,5 мас.%. Установлено, что по влиянию на основные свойства композитов и улучшение характеристик пар трения композит–сталь нанонаполнители можно расположить в следующий ряд: ФС > ФЧ > С<sub>60</sub>. Найдены наиболее эффективные диапазоны режимов эксплуатации нано- и гибридных композитов.

## Литература

1. Пат. № 2378297 Россия, МПК C08J5/16 (2006.01), C08L75/04 (2006.01), B32B1/00 (2006.01), C08K3/04 (2006.01). Антифрикционный полимерный материал / Б. М. Гинзбург, А. П. Возняковский, С. И. Евлашенко, Д. Г. Точильников; патентообладатель Институт проблем машиноведения РАН. – 2008129826/04; Заяв. 18.07.2008; дата публ. 10.01.2010.
2. Троицкий Б. Б., Хохлова Л. В., Денисова В. Н. и др. Фуллерены – новый класс ингибиторов цепных радикальных реакций инструкции полимеров при повышенных температурах // Тез. докл. 4-й Всерос. Каргинской конф. «Наука о полимерах 21-му веку». М., 2007. Т. 2. С. 282.
3. Поталицин М. Г., Бабенко А. А., Алешин О. С. и др. Капролоны, модифицированные фуллеренами и фуллероидными материалами // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 2. С. 308–311.
4. Фомичев И. А., Буря А. И., Губенков М. Г. Получение термостойких полимерных материалов в магнитном поле // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 26–27.
5. Тагер А. А. Физико-химия полимеров: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов (под. ред. А. А. Аскадского). – 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. – 573 с.

## ОСОБЫЕ ЗОНЫ В ОБЛАСТЯХ ПРОЗРАЧНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ СИСТЕМ

В. И. Белозерцева<sup>1</sup>, Н. Л. Дьяконенко<sup>1</sup>, А. П. Овчаренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет "Харьковский  
политехнический институт", г. Харьков, Украина,  
bilozv@gmail.com, dnina490@gmail.com

<sup>2</sup>Харьковский Национальный университет им. В. Н. Каразина,  
г. Харьков, Украина, aromiga20b@gmail.com

*Приведены результаты теоретических исследований многослойных интерференционных покрытий. Расчеты, проведенные с помощью матричного метода, позволяют получить заданные оптические характеристики (коэффициенты отражения, пропускания и т.д.). Определение положения особых зон, позволяет упростить подход к синтезу покрытий со сглаженными побочными экстремумами.*

При конструировании многослойных диэлектрических интерференционных отрезающих фильтров, спектроделителей и других подобных систем одной из проблем является подавление вторичных максимумов отражения в областях прозрачности. Одним из основных способов подавления является специальный подбор окружающих сред либо наборов корректирующих плёнок [1], обрамляющих основную многослойную периодическую систему. Последний вариант также может рассматриваться как создание "эквивалентных" обрамляющих сред с необходимыми параметрами [2]. При проведении подобных исследований было обнаружено, что на спектральных зависимостях отражения в областях прозрачности периодических систем существуют некие "особые" зоны. Отражение в этих зонах невозможно подавить при любых значениях показателей преломления обрамляющих сред. В качестве примера на рис. 1 показаны рассчитанные в относительных единицах спектральные зависимости отражения симметричного четвертьволнового зеркала  $S_4(HL)HS$  при изменении показателей преломления  $nS$  обрамляющих сред  $S$  от 1 до 4.

Как показал анализ особые зоны выявляются в тех спектральных областях, для которых модуль аргумента полиномов Чебышева  $A$ , оп-

ределяемого как полусумма диагональных элементов матрицы интерференции многослойника [3], превышает единицу. На рис. 2 показана спектральная зависимость модуля аргумента  $A$  в разных масштабах.

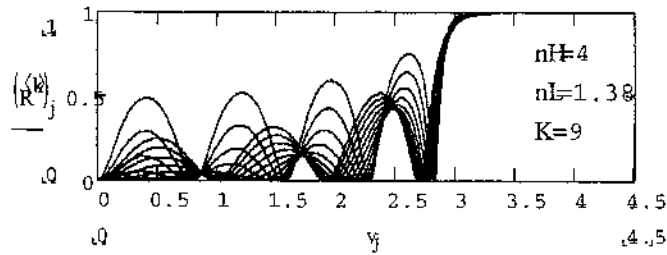


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения симметричного четверть-волнового зеркала  $S4(HL)HS$

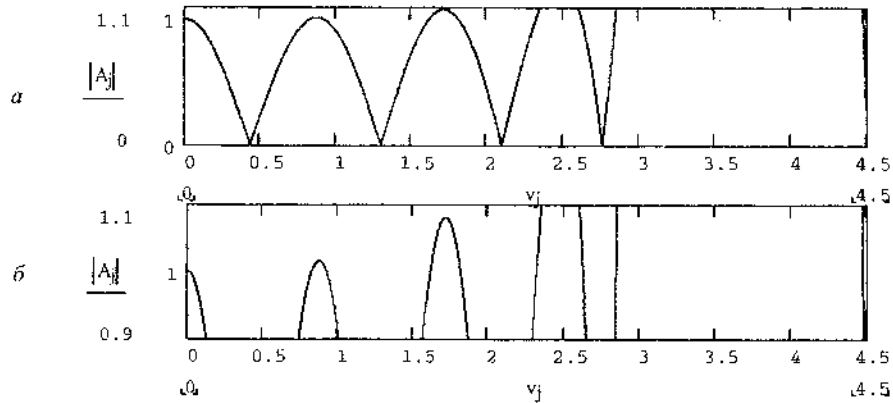


Рис. 2. Спектральная зависимость модуля аргумента полиномов Чебышева  $A$  в увеличенном (а) и уменьшенном (б) масштабах

Спектральные максимумы, превышающие единицу, показывают области заграждения сложнопериодической системы, у которой исследуемый многослойник взят в качестве периода. Остаточное отражение внутри зоны может быть оценено как  $1-A^{-2}$  [4].

На рис. 3 представлены спектральные зависимости покрытий  $SN[4(HL)N]S$  при тех же, что и на рис. 1, значениях  $nH$ ,  $nL$ ,  $nS = 1.5$  и  $N = 1, 2, 5, 10$  соответственно. Как видно из рисунка, с ростом числа периодов, на местах особых зон формируются полосы высокого отражения. Именно наличие этих неустраняемых особых зон и заставляет

исследователей синтезировать машинными методами сложные, в общем случае не четвертьволновые и не периодические конструкции для подавления вторичных максимумов.

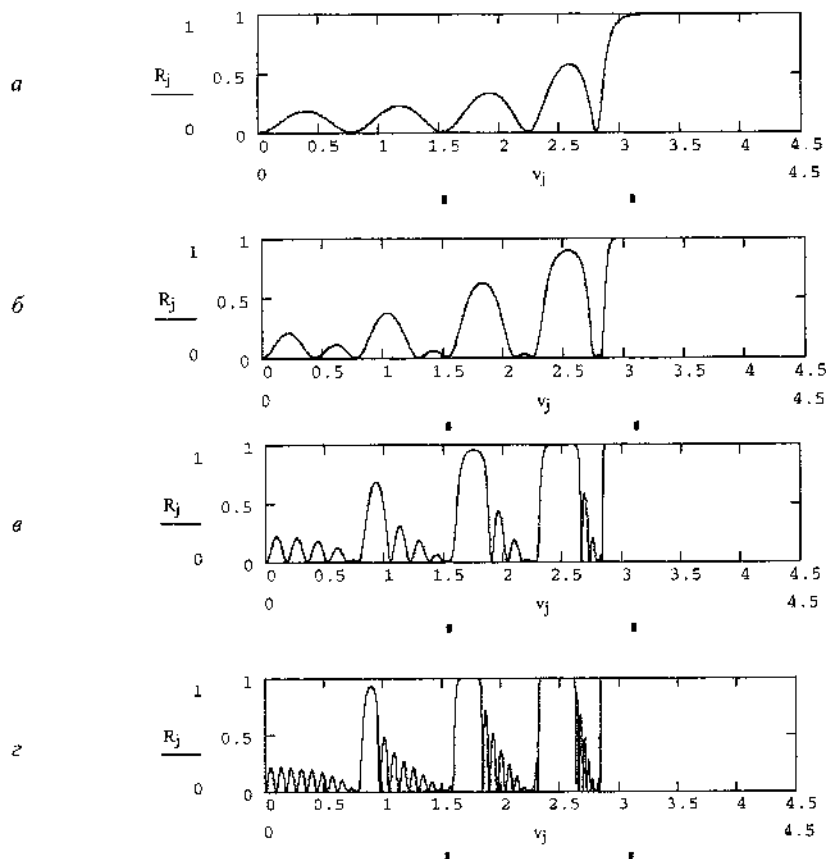


Рис. 3. Спектральные зависимости покрытий  $SN[4(HL)N]S$ :  $a - N = 1$ ,  $б - 2$ ,  $в - 5$ ,  $г - 10$

Для периодической системы, обрамленной с обеих сторон произвольными наборами корректирующих пленок, нами [1] предложены новые формулы, которые описывают огибающие побочных экстремумов  $E(\nu)$  и позволяют использовать более простые по сравнению с известными пути оптимизации оптических характеристик отрезающих фильтров и спектрорделителей вида  $S(L_1HL_2H)N(LH)(L_2HL_1)S$  в облас-



тях прозрачности. Круглыми скобками выделены основной период и корректирующие подсистемы,  $L_1$  и  $L_2$  – слои с искомыми показателями преломления,  $N$  – число основных периодов.

Оптимизация нами проводилась путем минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \theta_k (2 - E_1(v_k) - E_2(v_k)),$$

где весовой множитель  $\theta_k \equiv 1$ , число расчетных точек  $k = 101$ .

Кроме того, для симметричных систем верхняя огибающая равна единице. Выбор спектрального диапазона позволил охватить все побочные экстремумы, а также исключить часть огибающей, которая прилегает к полосе заграждения. Результаты проведенных расчетов особых зон на спектральных зависимостях коэффициента отражения позволяют уменьшить число расчетных точек в 20 раз. На рис. 4 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения и огибающей побочных экстремумов 11-слойника при тех же исходных значениях показателей преломления слоев, полученные методом, изложенным в [1], при 5 расчетных точках, соответствующих положению особых зон и границам диапазона прозрачности.

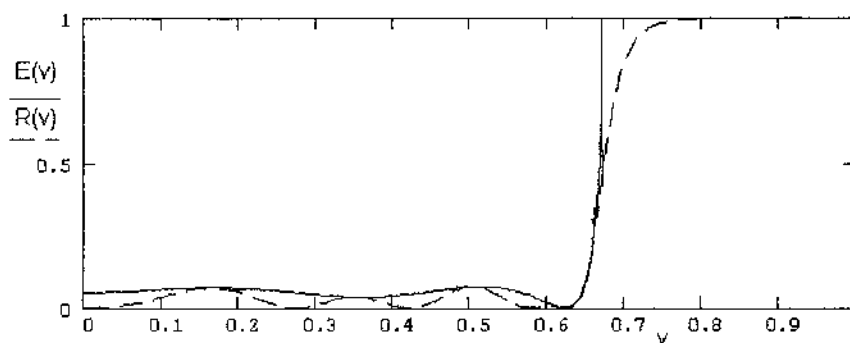


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента отражения и огибающей побочных экстремумов 11-слойника.  $nH = 4$ ,  $nL = 1.38$ ,  $nL_1 = 2.64$ ,  $nL_2 = 3.5$ ,  $nS = 1.85$

Таким образом, полученные результаты исследований положения особых зон, позволяют упростить подход к синтезу покрытий со сглаженными побочными экстремумами.

## Литература

1. Овчаренко А. П., Северина Я. В. Оптимизация оптических характеристик отрезающих фильтров и спектроделителей на основе сочетания аналитических и машинных методов синтеза // ВАНТ. Сер. ВЧМС. 1999. Вып. 2(10). С. 54–59.
2. Овчаренко А. П. Согласование интерференционных систем с обрамляющими средами // Вісник Харківського державного університету. Сер. Фізика. 1999. В. 3, № 440. С. 48–51.
3. Macleod H. A. Thin-Film Optical Filters. Bristol: Adam Hilger Ltd., 1986. – 332 p.
4. Овчаренко А. П., Лупашко Е. А. Неравнотолщинные многослойные диэлектрические покрытия // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55, № 3. С. 537–541.

**ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ СПЛАВЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖЕЙ  
В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛЕНИЯ НАФТЕН-ПАРАФИНОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА**

**А. З. Алиева, В. М. Аббасов, Х. Д. Ибрагимов, Э. Б. Зейналов,  
Э. Г. Исмаилов, С. Р. Меликли**

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева  
НАН Азербайджана, г. Баку

*Приведены результаты катализа окисления нафтен-парафинового концентрата, выделенного из дизельной фракции смеси Азербайджанских нефтей, в присутствии Fe-Mn металлами модифицированной фуллереновой сажи, структура которой была подтверждена спектральными данными.*

Интеркаляцией или внедрением (допированием) металлов в углеродные наноструктуры возможно изменить и их физико-химические свойства. Интеркалирование кристаллического фуллерена может проводиться при 30 К ударно-волновым сжатием смеси реагентов, но в общем случае температура данных исследований может достигать и до 1300 К, естественно и при других условиях интеркаляции [1]. Эндодеральные фуллерены, т. е. включение атома в фуллерен La@C<sub>60</sub>, впервые были получены в 1985 г. путем лазерного испарения графита, пропитанного LaCl<sub>3</sub> [2]. И что интересно, металл, внедряясь внутрь фуллерена создавал ван-дер-ваальсовы связи [3], а присутствие элемента гостя (металл) в пространстве хозяина (фуллерен) могло достигать лишь до шести атомов [4].

В литературе есть сведения, где производилась интеркаляция углеродных нанотрубок (УНТ) ионами лития, которые были впоследствии изучены неэмпирическим методом молекулярной динамики моделирования с использованием теории функционала плотности. В результате исследований было обнаружено быстрое проникновение ионов лития в УНТ и в свободное пространство между трубками. Авторы отмечают, что адсорбционные свойства литий многостенных УНТ намного сильнее, чем у одностенных УНТ. Также отмечается, что Li,

внедренный в многостенный УНТ, обладает запоминающей способностью [5]. В работе А. И. Гремякова [6] было проведено допирование фуллерена щелочно-земельными металлами под давлением 4,3 ГПа и при температуре 310 °С. Допирование углеродных нанотрубок металлами показано в работе [7], где подробно описывается работа по внедрению металлов в фуллерены и УНТ. Автор утверждает, что при температуре 450 °С, при которой он проводит исследования, УНТ разрываются и металлы внедряются внутрь.

В лабораторных условиях на CVD установке фуллереновая сажа (ФС) с содержанием фуллерена  $C_{60}$  в 8% была модифицирована металлами железа и марганца при 400–850 °С, в результате была получена экзодраальная ФС с включениями Fe и Mn. Были сняты ЭПР спектры ФС для отождествления факта присутствия углерода в свободно-радикальной форме (рис. 1–3).

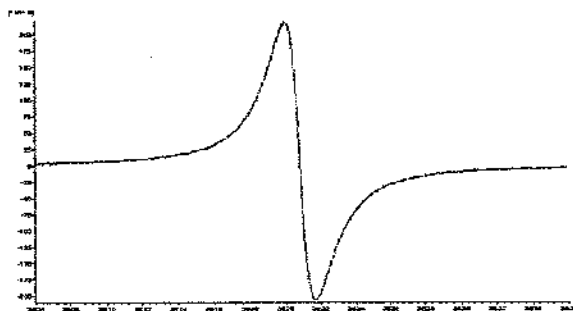


Рис. 1. Спектр ФС снятой при комнатной температуре при взаимодействии вещества с магнитным полем в условиях ширины развертки в 30G

На рис. 3 ширина спектральной линии равна 8.6G, а g-фактор равный 2,00000, определяющий магнитный момент электрона спиновым магнитным моментом, равен 2.00341. Снятые в различных условиях спектры (рис. 1–3) подтверждают факт наличия электрона в свободно-радикальной форме.

Был проведен термоанализ ФС, спектр которого представлен на рис. 4, где потеря веса составляет 34%. Термоанализ образца (рис. 5) показывает его высокую стабильность в сравнении с первоначальным сырьем (рис. 4), где наблюдается увеличение стойкости фуллереновой сажи на 23%. Результаты исследований показывают, что дополнительные воздействия на образцы повышают их термостойкость.

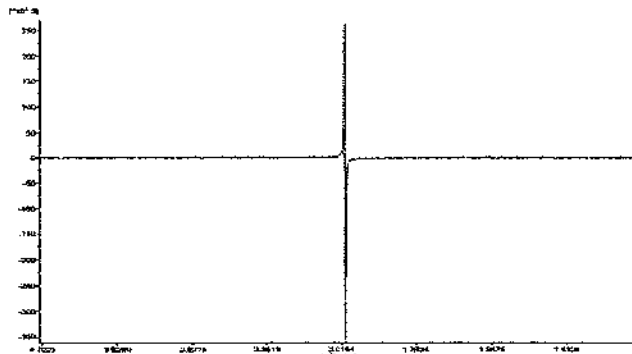


Рис. 2. Спектр ФС снятой при комнатной температуре, при взаимодействии вещества с магнитным полем в условиях ширины развертки в 4000G

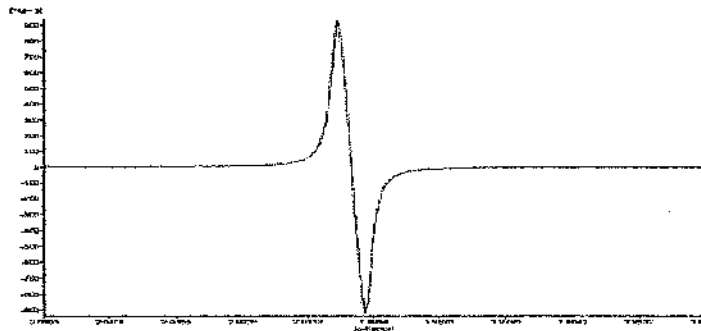


Рис. 3. Спектр фуллереновой сажи снятой при азотной температуре при взаимодействии вещества с магнитным полем в условиях ширины развертки в 200 G

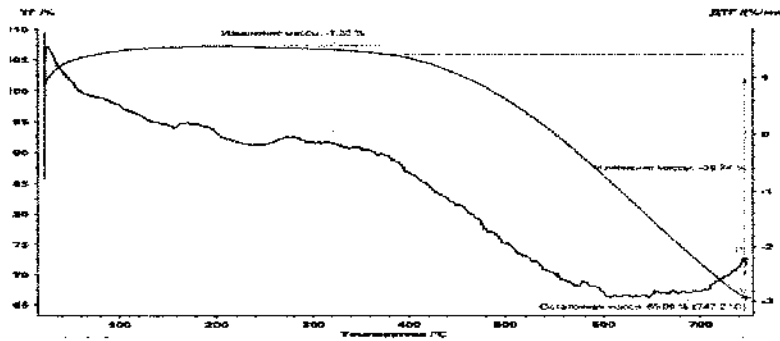


Рис. 4. Термический анализ фуллереновой сажи

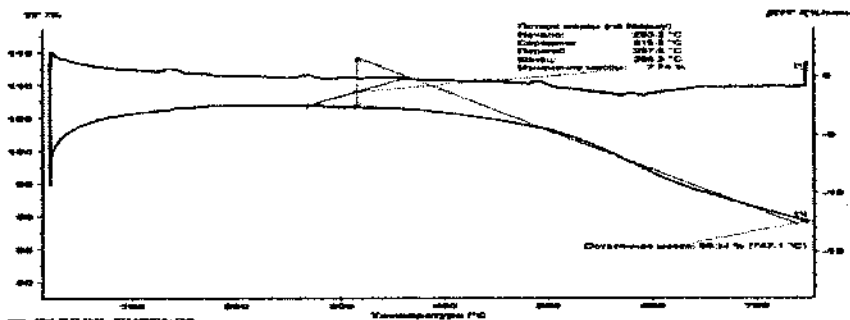


Рис. 5. Термоанализ фуллереновой сажи с содержанием железа и марганца

Судя по рентгенограмме образца (рис. 6), при углах рассеивания 10–20 градусов наблюдается наличие углеродной массы аморфной структуры, т. е. полноценной кристаллизации образца не произошло. Также спектр показывает, что в составе имеются включения  $MnO$ ,  $FeO$  и в незначительном количестве  $MnFe_2O_4$  кубической структуры, а также наличие углеродной массы кубической формы. Присутствие кислорода объясняется влиянием окружающей среды, при которых проводился процесс модифицирования. По расчетам Дебай–Шеррера можно констатировать факт образования когерентного рассеивания частиц, относящихся к структурам оксида марганца площадью 26 нм. Элементный анализ фуллереновой сажи показал содержание металлов в образце:  $Fe - 0,044$ ;  $Mn - 0,01$ .

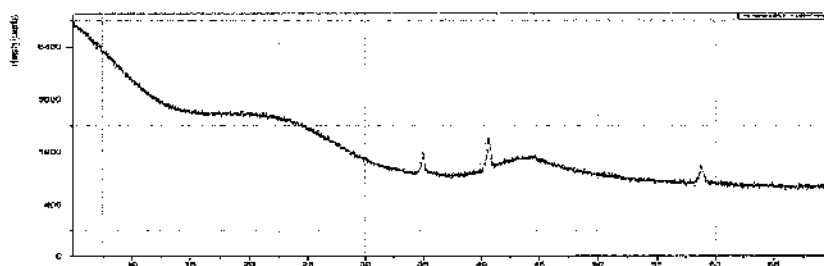


Рис. 6. Рентгеновский фазовый анализ фуллереновой сажи с содержанием  $Mn$  и  $Fe$

Реакции жидкофазного окисления нефтяных углеводородов, а именно нафтен-парафинового концентрата, выделенного из смеси Азербайджанских нефтей фракции 216–360 °С, проводились при температуре 135–140 °С и в потоке воздуха 100–120 л/ч.

Результаты исследований (таблица) констатируют факт каталитической активности Fe-Mn/ФС в реакциях окисления нефтяных углеводородов. При одинаковом количестве катализаторов Fe-Mn/ФС и ФС (время реакции 3 ч) наблюдается высокая активность модифицированного металлами образца почти в два раза. При уменьшении же количества катализатора на 8 единиц и увеличении продолжительности реакции до 5 ч выход синтетических нефтяных кислот достигает 25,6%. Из приведенных результатов следует, что использование малого количества модифицированной металлами фуллереновой сажи продолжительностью реакции 5 ч можно получить желаемый результат процесса жидкофазного окисления нефтяных углеводородов.

Данные по окислению нафтен-парафинового концентрата в присутствии фуллереновой сажи, содержащей Fe-Mn и без содержания металлов

Показатель	ФС	Fe-Mn/ФС	Fe-Mn/ФС
Количество катализатора, %	0,025	0,025	0,017
Продукты реакции, ч	3,0	3,0	5,0
Выход СНК, %	12,0	21,0	25,6
Выход ОНК, %	3,5	11,6	5,7
К.ч. СНК мг КОН/г	102,6	124,5	146,5
К.ч. ОНК мг КОН/г	78,0	96,0	77,0

Приведенные спектры (рис. 7) в области  $724\text{ см}^{-1}$  и  $767\text{ см}^{-1}$  соответствуют наличию маятниковых колебаний С-Н группы связи  $\text{CH}_2$ . С-Н связь  $\text{CH}_2$  группы нафтенных колец соответствуют пику  $939\text{ см}^{-1}$ , С-О связь – пикам  $1172, 1238\text{ см}^{-1}$ , а пики  $1413, 1458, 1377, 2855, 2923, 2953\text{ см}^{-1}$  отражают валентные и деформационные колебания СН,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  групп. Образование кислот подтверждается наличием карбонильных групп С=О по линии  $1707\text{ см}^{-1}$ , а также полосе гидроксильных групп при  $3392\text{ см}^{-1}$ .

Хотелось бы отметить, что данная модификация углеродных наноструктур металлами может быть полезной для их деагломерации, так как в литературе приводятся примеры [8] сравнения модифицированных и немодифицированных металлами углеродных нанотрубок, где указывается увеличение стабильности металлсодержащих УНТ и предотвращения их агломерации.

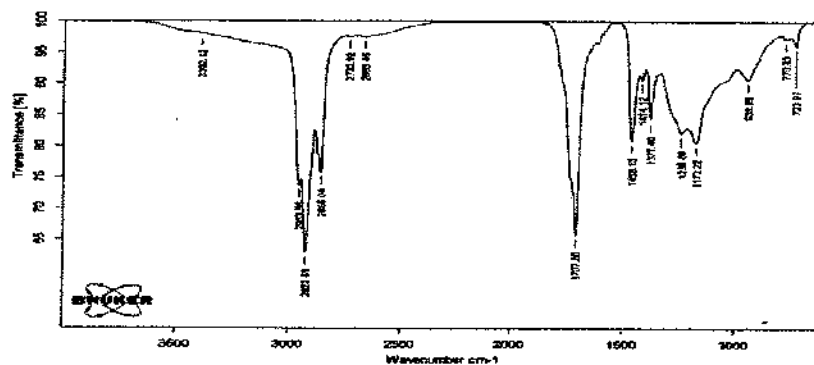


Рис. 7. ИК-спектр СНК, полученных окислением нафтен-парафинового концентрата в присутствии Fe-Mn/ФС

## Литература

1. Сидоров Н. С., Пальниченко А. В. Интеркаляция кристаллов фуллерена  $C_{60}$  щелочными и щелочноземельными металлами путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 1. С. 196–199
2. Сидоров Л. Н., Иоффе И. Н. Эндоздральные фуллерены // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 8. С. 31–45.
3. Wang L., Sekine H. et al. Fast preparation of superconducting K-doped  $C_{60}$  films // Chemical Physics Letters. 1999. V. 305. P. 85–88.
4. Fischer J. E. Intercalation compounds of solid  $C_{60}$ , Physics and chemistry of fullerenes. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994, P. 223–244.
5. Song B., Yang J., Zhao J., Fang H. Intercalation and diffusion of lithium ions in a carbon nanotube bundle by ab initio molecular dynamics simulations // Energy environ. science. 2011. No. 4. P. 1379–1384.
6. Гремяков А. И. Синтез соединений внедрения в системе фуллерен-щелочной металл (Li, K): Курс. работа. М.: МГУ, 2001. – 26 с.
7. Елецкий А. В., Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. P. 1191–1231.
8. Jiang H., Zhu L., Moon K., Wong C. P. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production // Carbon. 2007. Vol. 45, No. 3. P. 655–661.



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ  
РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ С КУЛОНОВСКИМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

**Р. Н. Ласовский, В. С. Вихренко**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь,  
lasovskyr@gmail.com

*Рассмотрена модель трехмерного решеточного флюида с кулоновским взаимодействием. Выполнено моделирование легированной разновалентными примесями оксидной керамики, содержащей зерно и межзеренную прослойку по кинетическому методу Монте-Карло. Моделирование выявило появление двойного электрического слоя на границах межзеренных областей.*

В последнее время в значительной степени возросла потребность в портативных источниках электрической энергии различного назначения. В современных литиевых батареях в основном применяются жидкие полимерные материалы. Переход к источникам энергии с твердотельными электролитами позволит повысить их долговечность, экологичность и безопасность [1, 2].

Компьютерное моделирование реальных трехмерных кулоновских систем обычно выполняется на относительно небольшом числе частиц в пределах  $100 < N < 10\,000$ . Размер системы ограничен скоростью компьютерного выполнения программы. Время, затрачиваемое на двойной цикл, используемый для оценки сил взаимодействия или потенциальной энергии, пропорционально количеству парных взаимодействий, то есть  $N^2$ . Система занимает весь предоставляемый ей объем, и если в начале расчета задать координаты частиц системы в некоторой конечной области, то через некоторое время частицы разлетятся на большие расстояния. Чтобы моделировать поведение системы при заданных плотности или давлении, необходимо поместить эти частицы в непроницаемый ящик. Вследствие межчастичных взаимодействий и граничных условий на границах ящика будет накапли-

ваться значительная доля ионов, что нежелательно, если целью исследования является установление макроскопических свойств системы.

Проблема поверхностных эффектов может быть преодолена путем реализации периодических граничных условий. Кубический ящик реплицируется в пространстве, чтобы образовать бесконечную решетку. В процессе моделирования, когда молекула перемещается в исходном ящике, ее периодическое изображение в каждом из соседних ящиков перемещается точно таким же образом. Когда молекула покидает центральный ящик, одно из ее изображений будет входить в ящик через противоположную грань. На границе центрального ящика нет стенок и нет поверхностных молекул. Этот ящик просто образует удобную систему отсчета для измерения координат  $N$  молекул.

Рассмотрим систему, состоящую из положительно и отрицательно заряженных частиц. Предполагается, что эти частицы расположены в кубе с ребром  $L$  (и объемом  $V = L^3$ ). Будем предполагать периодические граничные условия. Общее число частиц в основном ящике моделирования (элементарная ячейка) равно  $N$  и система в целом электрически нейтральна, т. е.  $\sum q_i = 0$ , где  $q_i$  – заряд  $i$ -й частицы. Также предполагается, что помимо кулоновского взаимодействия все частицы дополнительно взаимодействуют на достаточно малых расстояниях.

Вклад кулоновских взаимодействий в потенциальную энергию системы  $N$  частиц

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (1)$$

где штрих при сумме показывает, что сумма берется по всем  $\mathbf{n}$  периодическим изображениям ящика и по всем частицам  $j$ , кроме  $j = i$  в центральном ящике, т. е. если  $\mathbf{n} = 0$ . Имеется в виду, что частица  $i$  взаимодействует со всеми своими периодическими изображениями, но не с самой собой.

Уравнение (1) не может быть использовано для вычисления электростатической энергии при моделировании, так как оно содержит условно сходящуюся сумму ввиду медленного убывания потенциала кулоновского взаимодействия с расстоянием. Для преодоления возникающих трудностей обычно используется метод Эвальда [3, 4]. Потенциальная энергия содержит сумму в реальном пространстве плюс

сумму в обратном пространстве минус самовзаимодействие и плюс поверхностный вклад. Окончательный результат имеет вид

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{k^2}{\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{r}_j \right|^2. \quad (2)$$

Если  $\alpha$  выбрано достаточно большим, то единственный член, который вносит вклад в сумму в реальном пространстве – это член при  $n = 0$ . Второе слагаемое – это сумма по обратным векторам  $k = 2\pi n/L$ . Большое значение  $\alpha$  соответствует узкому распределению компенсирующего заряда, так что для его суммирования в  $k$ -пространстве нужно учесть много членов. В моделировании основная задача состоит в том, чтобы выбрать оптимальное значение  $\alpha$  и не слишком большое число  $k$ -векторов, чтобы уравнение (2) с суммой в реальном пространстве, ограниченной условием  $n = 0$ , давало адекватные результаты для типичных конфигураций частиц системы. На основании выражения (2) разработан алгоритм моделирования и составлена компьютерная программа моделирования керамического ионного проводника, содержащего межзеренную границу.

На рис. 1 показано распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы системы, которая моделируется слоем из четырех плоскостей, характеризуемых дополнительным энергетическим барьером 0,2 эВ при глубине потенциальных ям в объеме кристалла 0,05 эВ при наличии внешнего поля 3,5·10<sup>7</sup> В·м. Моделируемая ячейка включала 32х16х16 узлов при  $T = 300$  К,  $\epsilon = 50$ ,  $a = 0.737$  нм. Ось  $x$  проходит перпендикулярно межзеренной границе, ось  $z$  – параллельно ей; рассматривается плоскость  $y = 0$ . По вертикали – распределение концентрации частиц. Как видно из рисунка, на границах межзеренных областей появляются два двойных электрических слоя. Уменьшение заряда в приграничных областях компенсируется его накоплением в области межзеренной границы. Эти локальные отклонения от электронейтральности возникают вследствие затрудненного перехода ионов из объема зерен в межзеренную область и кулоновского межкатионного взаимодействия.

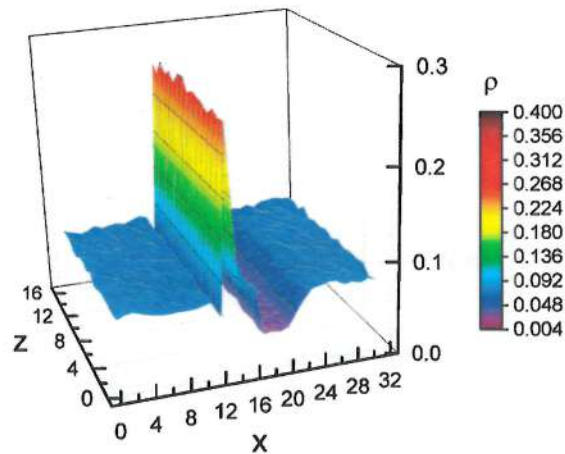


Рис. 1. Распределение концентрации заряженных частиц в окрестности межзеренной границы

Неоднородное распределение заряда обуславливает возникновение внутреннего электрического поля, которое существенно влияет на электротранспортные характеристики твердых керамических электролитов.

Работа содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси и научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

#### Литература

1. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162, No. 14. P. A2468–A2475.
2. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance / J. Fergus [et al.] // CRC Press. 2016. – 298 p.
3. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. New York: Clarendon Press, 1989. – 385 p.
4. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Т. Н. Генарова<sup>1</sup>, В. В. Грушевский<sup>1</sup>, Т. А. Чернова<sup>2</sup>,  
С. А. Жданок<sup>3</sup>, О. Г. Пенязьков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>3</sup>Национальная академия наук Беларуси, г. Минск  
tatiana-susliako@mail.ru

*С помощью газовой хроматографии исследуется количественный анализ побочных продуктов в процессе синтеза углеродных наноматериалов методом низкотемпературного пиролиза пропан-бутановой смеси. Обнаружено, что помимо наноматериалов образуются водород, метан и ароматические углеводороды.*

**Введение.** Перспективным методом получения углеродных наноматериалов (УНМ) является низкотемпературный пиролиз пропан-бутановой смеси ввиду низкой стоимости используемых углеводородов и производство УНМ в относительно несложных по конструкции установках. Известно, что помимо целевого продукта при синтезе образуется смесь побочных газообразных веществ, химический состав и количество которых следует контролировать, особенно в условиях постоянного увеличения промышленного производства углеродных наноматериалов.

Из научных источников известно, что при синтезе УНМ образуются водород, смесь предельных и непредельных легких углеводородов (метан, этилен и другие). Следует отметить, что вопрос образования в таких процессах токсичных органических соединений – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые образуются в результате пиролиза или неполного сгорания углеводородного сырья, практически не изучен. Состав конечных продуктов процесса зависит от состава исходного газа, температуры и времени температурного воздействия на смесь веществ, подвергаемых пиролизу.

Целью настоящей работы является исследование количественного состава отходящих газов в процессе синтеза углеродных наноматериалов при каталитическом низкотемпературном пиролизе пропан-бутановой смеси для оценки количества образующихся токсичных веществ. Актуальность работы обусловлена тем, что полученные данные позволят не только оптимизировать работу установок, обеспечивая наибольшую производительность реакторов при максимальной степени конверсии исходного сырья, но и контролировать эмиссию вредных веществ, которые при промышленных масштабах производства могут значительно ухудшать экологическую обстановку и наносить вред окружающей среде [1].

**Материалы и методы.** В работе исследовался процесс пиролиза, реализованный на установке «Термо 10», которая предназначена для синтеза углеродных наноматериалов со средней производительностью 12–15 г/ч. Перед проведением процесса синтеза внутренняя поверхность реактора обрабатывается особым образом для придания ей каталитических свойств. При этом на ней создаются активные центры роста – мельчайшие частицы металла, так называемые «нанокაпили» – с характерными размерами 10–50 нм. Параметры технологического процесса указаны в табл. 1.

Таблица 1

Стадии и параметры технологического процесса

Стадия	Длительность, мин	Газ	Расход, л/мин	Температура, °С
Нагрев	30	–	–	до 750
Окисление	50	Воздух	14	до 820
Продувка	2	Азот	5	750
Восстановление	20	ПБ	0,2	750
Синтез	50	ПБ	0,8	750
Продувка	2	Азот	5	750

Для выполнения хроматографических измерений использовали газовый хроматограф Agilent 7890А.

Качественную идентификацию и количественное определение газообразных веществ, входящих в состав анализируемых образцов,

осуществляли, основываясь на временах удерживания и величинах отклика относительно калибровки по государственным стандартным образцам газовой смеси, аттестованным в соответствии с методикой СТБ ИСО 6142-2003.

Отбор полициклических ароматических углеводородов из отходящих газов проводили в соответствии со стандартной методикой СТБ 17.13.05-03-2008/ISO 11338-1:2003 «Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах». Методом газовой хромато-масс-спектрометрии проводили количественный анализ 16 индивидуальных полициклических углеводородов (нафталин, аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(г,х,и)перилен, бензо(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(а,х)антрацен, индено(1,2,3-с,д)пирен, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен).

**Результаты.** Измерения состава отходящих газов работающей установки (табл. 2) показали, что основными компонентами являются водород и метан. Наибольшее содержание водорода наблюдается на начальном этапе синтеза (73%), а затем снижается до 51%. Содержание метана, напротив, возрастает к окончанию синтеза почти в 2 раза. В отходящих газах практически не содержится ацетилен, а содержание этилена и этана к моменту окончания синтеза увеличивается примерно в 40 и 6 раз по сравнению с начальными значениями соответственно. Содержание пропилена в процессе работы установки увеличивается более чем в 10 раз, а величины значений содержания пропана, изобутана и бутана по окончании процесса синтеза наноматериалов снижаются практически до нулевого значения.

Таблица 2

Результаты определения количественного состава газовой среды в начале и конце синтеза углеродных наноматериалов

Время синтеза	Вещество (об. %)							
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Начало	74,5	28,8	0,35	1,38	0,03	0,04	1,38	0
Конец	51,4	34,7	3,9	2,5	0,2	0,2	0,04	0,04

Количественный анализ ароматических углеводородов показал, что в отходящих газах установки получения УНМ наибольшее значение концентраций имеют следующие ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенантрен, и флуорен (рис. 1).

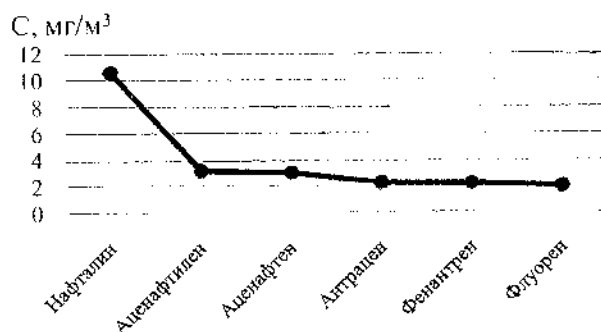


Рис. 1. ПАУ с наибольшими значениями концентраций

Полициклические ароматические углеводороды относятся к токсичным и канцерогенным химическим соединениям, степень токсичности которых зависит от структуры вещества. Наиболее опасными из этих веществ являются бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен. Канцерогенной активностью обладают и многие производные ПАУ с различными функциональными группами. На рис. 2 представлены результаты количественного анализа многокольчатых ПАУ.

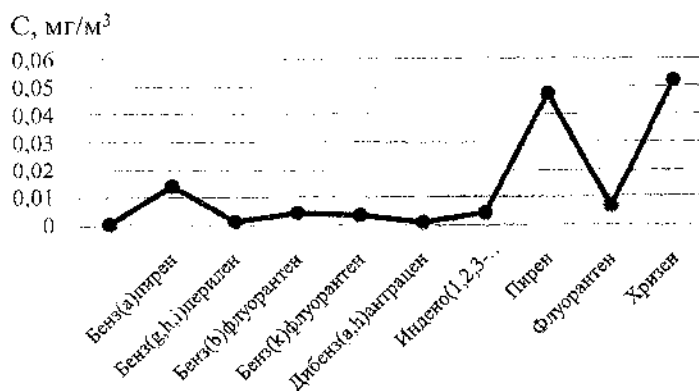


Рис. 2. ПАУ с наименьшими значениями концентраций



Поэтому, несмотря на отсутствие данных о воздействии некоторых полициклических ароматических углеводородов (например, флуорен или бенз(к)флуорантен) на здоровье человека, или их недостаточность, тем не менее следует измерять и оценивать содержание этих веществ [2, 3].

**Закключение.** Изменения состава отходящих газов в процессе пиролиза легких углеводородов обусловлены процессом дезактивации каталитической поверхности осаждения углеродных наноматериалов. Проведенные эксперименты показали, что при пиролизе пропан-бутановой смеси помимо углеродных наноматериалов и неконденсируемых газообразных продуктов образуются полициклические ароматические углеводороды. Обнаружено, что наибольшее значение концентраций имеют следующие ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенафрен, и флуорен. Таким образом, при синтезе УНМ следует использовать соответствующие устройства для утилизации образующихся высокотоксичных ПАУ.

### Литература

1. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / Nazly E. Sánchez, Jesús Salafranca, Alicia Callejas [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253.
2. Грушевский, В. В. Мониторинг полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / В. В. Грушевский // *Биология и химия*. – 2013. – № 12. – С. 61–68.
3. Комплексный характер влияния полициклических ароматических углеводородов на метаболические процессы как важный фактор, определяющий особенности их канцерогенной активации / А. Г. Сыса, О. В. Панибрат, А. С. Бабенко [и др.] // *Докл. НАН Беларуси*. – 2014. – № 1(58). – С. 53–56.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ  
МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ**

**Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>, А. И. Дудник<sup>1,2</sup>, Н. А. Дрокин<sup>1</sup>, Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>,  
Е. В. Томашевич<sup>1</sup>, С. В. Бондарев<sup>1</sup>, В. И. Елесина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский  
научный центр Сибирского отделения РАН»,  
<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»  
г. Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru

*Представлены результаты исследования пленок на основе гидроксилированных эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) с Y. Показано, что полученные пленки являются ионными проводниками и могут проявлять свойства сегнетоэлектриков.*

Молекулы ЭМФ имеют некоторые особенности в структуре расположения атомов. Как и в обычных фуллеренах, атомы углерода располагаются на квазисферической поверхности и имеют обобщенную  $\pi$ -систему электронов. При этом имеется атом-гость, который находится внутри каркаса и располагается вблизи поверхности. Обычно два или три валентных электрона этого атома (или молекулы) также принадлежат обобщенной  $\pi$ -системе.

Вещества на основе ЭМФ интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1–4]. В литературе обширно представлены результаты исследований возможностей применения модифицированных фуллеренов, например, в качестве твердого электролита, контрастного агента для магнитно-резонансной томографии или прекурсоров для получения препаратов с противовирусной и противораковой направленностью [5–7].

В отличие от молекул фуллеренов с пустым каркасом, электрические свойства модифицированных ЭМФ недостаточно хорошо исследованы [8, 9]. Это связано со сложностью их получения и выделения в достаточных для проведения экспериментов количествах. Нами разработана методика получения углеродного конденсата (УК) в ВЧ ду-

говом разряде с высоким содержанием ЭМФ с Y [10,11]. Применяя эту методику и современные методы выделения ЭМФ, мы получили композит эндодральных металлофуллеренов  $Y@C_{82}$ ,  $Y_2@C_{82}$  с небольшими примесями  $Y_2C_2@C_{82}$  и высших фуллеренов в достаточных количествах. Обогащение ЭМФ осуществлялось по методике, основанной на применении кислоты Льюиса  $TiCl_4$  [12]. Полученный образец фуллереновой смеси был аттестован методом масс-спектрометрии (MALDI-TOF Bruker BIFLEX TM III) (рис. 1).

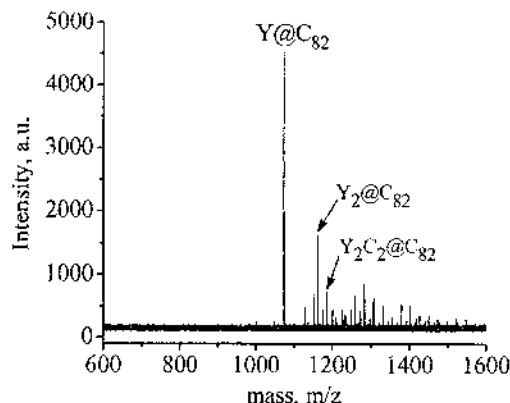


Рис. 1. Масс-спектр в положительных ионах хроматографической фракции

Полученные ЭМФ были модифицированы методом кипячения в концентрированной  $HNO_3$  [13]. В результате получены гидроксильированные ЭМФ с Y. Раствор прокапывался на измерительный датчик в виде плоской встречно-штыревой металлизированной структуры на подложке из поликора. В результате на датчике образовалась пленка.

Электрофизические характеристики ЭМФ определялись методом импедансной спектроскопии при помощи измерительного датчика, который через специальные электроды подключался к анализатору импеданса (Agilent Technologies E5061B). Анализатором импеданса регистрировалась частотная зависимость модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\varphi$  в диапазоне 0,5 Гц–100 МГц. Величина переменного напряжения, подаваемого на измерительную ячейку, не превышала 0,25 В.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был определен элементный состав пленки: углерод – 75,09 ат.%, кисло-

род – 24,78 ат.%, итрий – 0,13 ат.%. Энергии связей углерода определены по линии C 1s. Анализ РФЭС линии C 1s показал, что в состав пленки входят гидроксिलированные ЭМФ и высшие фуллерены.

Измерения частотной зависимости модуля импеданса  $|Z(f)|$  и фазы  $\varphi(f)$  проводились при комнатной температуре. Полученные данные позволили рассчитать действительную  $Z'(f) = |Z(f)|\cos\varphi(f)$  и мнимую  $Z''(f) = |Z(f)|\sin\varphi(f)$  компоненты импеданса, определить эффективную емкость  $C_{\text{eff}}(f) = Z''(f)/(\omega Z'(f)R_{\text{eff}}(f))$  и эффективное сопротивление пленки  $R_{\text{eff}}(f) = Z'(f)(1 + Z''^2(f)/Z'^2(f))$  [14]. Далее с учетом проведенной калибровки измерительного датчика были вычислены дисперсия действительной и мнимой компонент (ДП) ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) [15] и проводимости  $Y' = Z'(f)/|Z(f)|$ ,  $Y'' = Z''(f)/|Z(f)|$ , которые приведены на рис. 2, а, б соответственно.

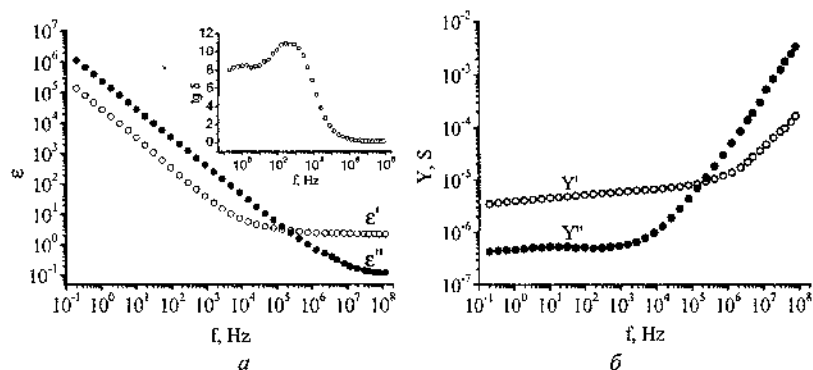


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты: а – действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент ДП (на вставке  $\text{tg}\delta(f)$ ); б – действительной ( $Y'$ ) и мнимой ( $Y''$ ) компонент проводимости

Как видно на рис. 2, а, в пленке отчетливо наблюдается возрастание как действительной ( $\epsilon'$ ), так и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент ДП в области низких частот, что указывает на существование процессов движения и накопления электрических зарядов, в данном случае протонов [16]. Величина проводимости и ее частотные зависимости, приведенные на рис. 2, б, показывают, что образец обладает заметной действительной компонентой проводимости –  $Y'$ , которая в области низких частот имеет величину  $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ , а с ростом частоты возрастает до значений  $\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ . Возрастание мнимой компоненты проводимости

$Y''(f)$  на высоких частотах в основном определяется величиной эффективной емкости  $Y''(f) = 2\pi f C_{\text{eff}}(f)$ .

Частотно-зависимое сопротивление образца, скорее всего, связано с прыжковым механизмом проводимости, что подтверждается возрастанием активной компоненты проводимости  $Y'$  на высоких частотах [17]; действительная компонента проводимости мало меняется с частотой (до 1 МГц), а затем возрастает (рис. 2, б). Это характерно для многих неоднородных по структуре материалов, обладающих прыжковой или поляронной проводимостью.

Малое изменение  $Y''$  с ростом частоты до  $10^3$  Гц связано с перемещением носителей заряда между электродами и в объеме проводника. На низкой частоте носители заряда успевают перемещаться вслед за изменением поля и  $Y''$  имеет минимальное, а ДП максимальное значение. С ростом частоты заряды перемещаются на меньшее расстояние, потери уменьшаются,  $Y''$  – растет. Вблизи частоты  $10^5$  Гц заряды колеблются вблизи некоторой небольшой области и тогда  $Y''$  растет линейно, прямо пропорционально частоте. Частоту, на которой  $Y''$  начинает линейно расти с увеличением частоты, обычно считают началом низкочастотной области, где носители заряда могут перемещаться между электродами.

Удельную проводимость исследуемой пленки мы оцениваем в  $5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. В соответствии с вышесказанным, данный образец пленки следует рассматривать как пространственно неоднородную структуру, которая в переменном электрическом поле может сильно поляризоваться, что приводит к возникновению аномально больших внутренних емкостей и проводимостей.

Сегнетоэлектрические свойства пленки мы исследовали методом PUND (Positive Up Negative Down) [18]. Исследования показали, что наблюдается остаточная поляризация, значение которой 0,136 мкК. С учетом толщины пленки величина  $P_r \sim 0,75$  мкК/см<sup>2</sup>.

Исследование импедансных характеристик пленки, полученной на основе гидроксिलированных ЭМФ с Y, показало, что вещество обладает  $\epsilon'$ , достигающей величины  $10^4$  и  $\epsilon'' \sim 10^5$  на частотах вблизи 10 Гц. Удельную проводимость исследуемой пленки усреднено можно оценить величиной  $5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см. Измерения показали, что пленка на основе ЭМФ с Y – сегнетоэлектрик с величиной остаточной поляризации  $P_r \approx 0,75$  мкК/см<sup>2</sup>. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что такие важные параметры изделий на основе гидро-

ксилированных ЭМФ с  $\gamma$  как величина ионной проводимости и сегнетоэлектрические свойства зависят от количества физически связанной воды в веществе, т. е. от способа получения изделия и от состояния окружающей среды, в которой изделие эксплуатируется.

### Литература

1. Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices / R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi [et al.] // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8. – P. 208–212.
2. Harneit, W. Fullerene-based electron-spin quantum computer / W. Harneit // *Phys. Rev. A*. – 2002. – Vol. 65(3). – P. 032322-1–032322-6.
3. Keshri, S. Thermodynamics of hydration of fullerols [C60(OH) $n$ ] and hydrogen bond dynamics in their hydration shells / S. Keshri, B. L. Tembe // *J. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 146. – P. 074501-1–074501-14.
4. Dorn, H. C. Endohedral metallofullerenes: applications of a new class of carbonaceous nanomaterials / H. C. Dorn, P. P. Fatouros // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2010. – Vol. 2 (2). – P. 65–72.
5. Chen, Z. Fullerenes for Cancer Diagnosis and Therapy: Preparation, Biological and Clinical Perspectives / Z. Chen, R. Mao, Y. Liu // *Current Drug Metabolism*. – 2012. – Vol. 13. – P. 1035–1045.
6. Endohedral Metallofullerenes – Filled Fullerene Derivatives towards Multifunctional Reaction Center Mimics / M. Rudolf, S. Wolfrum, D. Guldi [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 5136–5148.
7. Molecular films based on polythiophene and fullerol: theoretical and experimental studies / M. E. Rincón, R. A. Guirado-López, J. G. Rodríguez-Zavala [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2005. – Vol. 87 (1–4). – P. 33–47.
8. Исследование пленок фторированного фуллерена методами электронной спектроскопии / А. Л. Шахмин, С. В. Мурашов, Н. В. Баранов, М. А. Ходорковский // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 1. – С. 168–172.
9. Gunnarsson, O. Superconductivity in fullerides / O. Gunnarsson // *Reviews of Modern Physics*. – 1997. – Vol. 69. – No. 2. – P. 575–606.
10. Controlled Synthesis of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes in High Frequency Arc Discharge / G. Churilov, A. Popov, N. Vnu-kova [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2016. – Vol. 24. – No. 11. – P. 675–678.

11. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure / G. Churilov, W. Kratschmer, I. V. Osipova [et al.] // *Carbon*. – 2013. – Vol. 62. – P. 389–392.
12. Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with  $TiCl_4$  Lewis Acid / K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi [et al.] // *J. of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – P. 9762–9767.
13. Evidence of hemiketals incorporated in the structure of fullerenes derived from aqueous acid chemistry / L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – P. 5453–5457.
14. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, And Applications: Second Edition / Ed. by Barsoukov E., Macdonald J. R. – Hoboken, New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 595 p.
15. Pradhan, D. K. Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes / D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. K. Samantaray // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – Vol. 3. – P. 597–608.
16. Hinokuma, K. Proton conduction in polyhydroxy hydrogensulfated fullerenes / K. Hinokuma, M. Ata // *J. of the electrochemical society*. – 2003. – Vol. 150 (1). – P. A112–A116.
17. Neumark, G. F. Analysis of the pretransition range of the metal-insulator transition in doped semiconductors / G. F. Neumark // *Phys. Rev. B*. – 1979. – Vol. 20 (4). – P. 1519–1526.
18. A new technique based on current measurement for nanoscale ferroelectricity assessment: Nano-positive up negative down / S. Martin, N. Baboux, D. Albertini [et al.] // *Review of Scientific Instruments*.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ю. М. Шульга

Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва, Россия  
yshulga@gmail.com

Целью работы нашей лаборатории в течение ряда последних лет является разработка научно-технических основ получения и диагностики графеновых материалов и композитов на их основе для создания высокоэффективных суперконденсаторов (СК). Основными задачами являются получение графенового материала (ГМ) с высокой удельной поверхностью и высокой проводимостью, получение композитов на основе графеновых материалов, комплексная диагностика физико-химических свойств получаемых материалов, изготовление электродов суперконденсаторов из полученных материалов, сборка лабораторных образцов СК по схеме с двумя одинаковыми электродами и измерение эксплуатационных характеристик СК (удельная емкость, циклическая стабильность, кулоновская эффективность).

В работе [1] было впервые показано, что пленка глубоко окисленного оксида графена (ОГ) может быть использована в качестве сепаратора СК, а далее были опубликованы данные о работе СК с электродами из оксида графита, восстановленного в процессе микроволновой эксфолиации (МВЭОГ), и сепаратором из оксида графена [2]. В качестве следующего этапа возникла задача изготовления токосъемника из материала, который бы не корродировал в кислотном электролите. Ниже продемонстрируем возможность изготовления токосъемника СК методом послойного наплавления с помощью 3D-принтера. Для СК, собранного из элементов, изготовленных печатными технологиями, проведены электрохимические испытания, в том числе протестирована его циклическая устойчивость вплоть до 1000 циклов.

Сравнительный анализ зависимости изменения выходных параметров экспериментальных образцов СК от химического состава материала электрода показал, что оптимальное сочетание удельной ем-



кости, циклической стабильности и кулоновской эффективности продемонстрировали экспериментальные образцы СК, выполненные на электродах из композитов полианилина (ПАНИ) с углеродными наноматериалами. В первых своих работах в качестве углеродного наноматериала мы использовали чистый ОГ, который, как было установлено [3], восстанавливается в процессе полимеризации анилина *in situ*. Далее была изучена система ПАНИ-ОГ, полученная методом жидкофазной интеркаляции предварительно синтезированного ПАНИ нанолитами ОГ, которая по некоторым параметрам (например, по удельной емкости при больших плотностях тока) превосходит первую систему.

Большая работа была проделана по системе ПАНИ-МВЭОГ. Для изготовления композитов ПАНИ-МВЭОГ использовали методику синтеза, основанную на принципе полимеризации анилина *in situ* в присутствии графеновых структур. Были получены композиты с различным отношением масс ПАНИ/МВЭОГ: 85/15 (К85), 75/25 (К75) и 50/50 (К50). Зависимости удельной емкости электродов, изготовленных из композитов К85, К75, и К50, а также из отдельных компонент (ПАНИ и МВЭОГ) от плотности тока показаны на рис. 1. Максимальные значения удельной емкости получены на электроде из ПАНИ ~800 Ф/г при низких плотностях тока. Однако увеличение плотности тока приводит к резкому падению емкости ПАНИ – уменьшение составило 50% при 3 А/г.

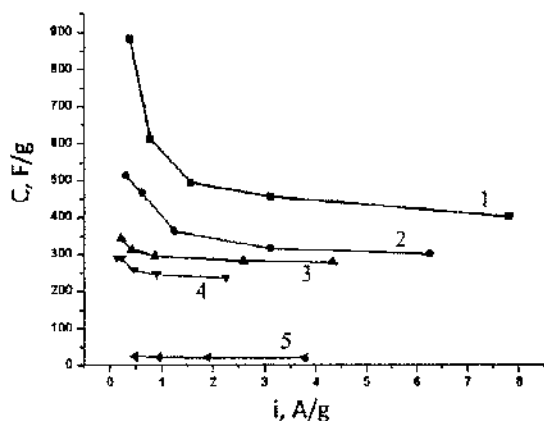


Рис. 1. Зависимости удельной емкости электродов от плотности тока: 1 – ПАНИ, 2 – К85, 3 – К75, 4 – К50, 5 – ОГ/МВ

Перспективными следует также считать полимеры, легированные графеновыми материалами. Такие композиты можно использовать для

создания гибких токосъемников для СК, работающих с кислотными электролитами, поскольку они не корродируют в кислотах. Нами методом послойного наплавления с помощью 3D-принтера из промышленно выпускаемого филамента, содержащего графеновый компонент, изготовлены токосъемники для СК. Для СК с такими токосъемниками проведены электрохимические испытания, в том числе протестирована его циклическая устойчивость вплоть до 1000 циклов [4].

Нами было показано также [5], что введение гуминовой кислоты (ГК) в суспензии оксида графена предотвращает агрегацию графеноподобных наночастиц, которые образуются при восстановлении ОГ. Основываясь на этом наблюдении, мы разработали способ изготовления сухого порошка композита восстановленного ОГ (ВОГ) и ГК. Было установлено, что композитный порошок подходит для приготовления чернил для 2D-принтера путем добавления водного раствора аммиака (рис. 2). Сухой порошок характеризовали методами рентгеновской фотоэлектронной, ИК и КР спектроскопии. Площадь удельной поверхности сухого порошка измеряли с использованием методов БЭТ и стандартной контактной порометрии (СКП) с октаном в качестве смачивающей жидкости. Оказалось, что удельная площадь поверхности порошка, измеренная с использованием метода БЭТ ( $6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), была намного меньше, чем таковая, измеренная с использованием метода СКП ( $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это связано с тем, что рабочая жидкость (октан) при комнатной температуре увеличивает межслоевое расстояние в композите ВОГ-ГК, обеспечивая доступ к большинству пор, тогда как в методе БЭТ большая часть пор остается закрытой для газообразного азота при температуре около 77 К.



Рис. 2. Чернила для 2D-принтера на основе композита ВОГ-ГК

Полученные чернила ВОГ-ГК использовались для печати пленок различной толщины. Тонкие пленки, образующиеся при высыхании чернил, имеют островковый характер. Электроды, изготовленные с использованием этих чернил путем 2D-печати, были использованы в сборке микро-СК с электролитом на основе серной кислоты. Форма CV-кривых СК была характерной для углеродных материалов. Конкретная емкость собранного СК несколько уменьшилась после выполнения 350 циклов зарядки-разрядки; однако всегда оставалась выше 82 Ф/г.

В качестве электродного материала промышленно выпускаемых суперконденсаторов, как правило, используют активированный уголь (activated carbon или сокращенно AC). Для сравнительного исследования характеристик разработанных в нашей лаборатории материалов и AC были проведены испытания на фирме Nesscap в Южной Корее. Для испытаний были переданы два материала: МВЭОГ и композит ПАНИ-МВЭОГ.

МВЭОГ не прошел испытаний в технологической цепочке фирмы NESSCAP. Второй материал прошел испытания. Результаты испытаний композита ПАНИ-МВЭОГ с органическим электролитом фирмы Nesscap и результаты идентичных испытаний AC приведены в таблице.

Характеристики тестовых ячеек (напряжение 2.7 В)

Материал электрода	Характеристики электродов			Характеристики ячейки				
	Площадь, см <sup>2</sup>	Толщина, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Емкость, Ф	Удельная емкость, Ф/г	Сопротивление, МОм	Удельная мощность, кВт/кг	Удельная энергия, Вт ч/кг
АС	3x3	139	0,7	3,1	27,6	266	36,8	27,9
ПАНИ-МВЭОГ	3x3	139	1,1	10,7	38,4	444	11,8	38,9

Удельная емкость и плотность энергии ячеек из электродов ПАНИ-МВЭОГ: 38,4 Ф/г и 38,9 Вт ч/кг оказались выше, чем для аналога: 27,6 Ф/г и 27,9 Вт ч/кг, что свидетельствует о преимуществе испытуемого материала. При этом была получена более низкая плотность

мощности, что связано с большей толщиной покрытия из композита, чем из АС, и что обусловлено трудностями его изготовления в рамках используемой Nesscap технологии.

### Литература

1. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Smirnov V. A., Shulga N. Y., Belay K. G., Gutsev G. L. Graphene Oxide Films as Separators of Polyaniline-Based Supercapacitors // *J. of Power Sources*. 2014. Vol. 245. P. 33–36.
2. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Baskakova Y. V., Volkovich Y. M., Shulga N. Y., Skryleva E. A., Parkhomenko Y. N., Belay K. G., Gutsev G. L., Rychagov A. Y., Sosenkin V. E., Kovalev I. D. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes // *J. of Power Sources*. 2015. Vol. 279. P. 722–730.
3. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo-Rojas L., Moreno L.A., Cabañas-Moreno J. G., Vasilets V. N. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets // *J. of Power Sources*. 2013. Vol. 224. P. 195–201.
4. Баскаков С. А., Баскакова Ю. В., Лысков Н. В., Дрёмова Н. Н., Шульга Ю. М. Изготовление методом 3D-печати несодержащих металлов токосъемников для суперконденсатора на основе графеновых материалов // *ЖФХ*. 2017. Т. 91, № 10. С. 1748–1752.
5. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Baskakova Y. V., Lobach A. S., Kabachkov E. N., Volkovich Y. M., Sosenkin V. E., Shulga N. Y., Nefedkin S. I., Kumar Y., Michtchenko A. Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors // *J. of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 730. P. 88–95.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВУХ МЕТОДОВ  
ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ:  
МЕХАНОАКТИВАЦИОННОГО И ЭКСТРАКЦИИ  
ПО МЕТОДУ СОКСЛЕТА**

**В. И. Елесина<sup>1,2</sup>, А. И. Дудник<sup>1,2</sup>,  
Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>, И. В. Осипова<sup>1</sup>, Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский  
научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»  
г. Красноярск, Россия; churilov@iph.krasn.ru

*Представлены результаты применения механоактивационного метода, позволяющего существенно экономить время и растворитель, а также дополнительно выделять еще несколько вес.%. ФС с высоким содержанием высших пустых фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ).*

Наиболее динамично развивающееся направление современной науки – углеродные наноматериалы (фуллерены). Это объясняется тем, что фуллерены (единственная растворимая форма углерода) представляют собой уникальные объекты с особым электронным строением, физическими и химическими свойствами. Исследования ЭМФ с фундаментальной точки зрения, прежде всего, связаны со структурой молекулы. С прикладной точки зрения ЭМФ незаменимы при решении медико-биологических задач, в электронике, оптике, также показана возможность их использования в качестве фотодиодов в фотовольтаических элементах, описано применение их в качестве оптических ячеек памяти. Фуллерены – основа для разработки новых высокотехнологичных материалов (фуллеренсодержащих полимеров и др.). Исследование ЭМФ поможет ответить на многие фундаментальные вопросы и решить многие прикладные задачи [1–3].

Эффективный способ получения фуллеренов – их синтез методом распыления графитовых стержней в дуговом разряде [4, 5]. Образовавшийся углеродный конденсат (УК) содержит около 10 вес.% различных фуллеренов [6].

Для получения ЭМФ наиболее важен этап их выделения из УК. Анализ литературы показывает, что существенным препятствием на пути применения ЭМФ для решения социально значимых задач является отсутствие эффективных методов их выделения. Основные методы выделения основаны на растворимости фуллеренов в органических растворителях [6, 7]. Кластерная природа растворимости фуллеренов затрудняет их выделение из УК [8]. Если кластеры  $C_{60}$  имеют размеры десятки нанометров, то ЭМФ – сотни [8, 9]. Стандартные методы выделения ЭМФ имеют недостатки. Например, наиболее распространен метод выделения фуллеренов из УК методом соклетной экстракции (СЭ) [10–12], для которого характерна значительная продолжительность процесса, неполная экстракция, потеря растворителя. Поиск эффективных методов выделения фуллеренов, по-прежнему, актуален. С этой целью нами разработан механоактивационный метод выделения фуллеренов, другими словами – метод механического экстрагирования (МЭ), альтернативный методу СЭ. В рамках этой работы мы представили результаты, показывающие возможность его использования в качестве дополнительного к методу СЭ.

Достигнутые нами экспериментальные результаты не только позволили разработать и апробировать эффективный метод выделения фуллеренов, но и разработать и изготовить устройство лабораторного варианта экстрактора, реализующего этот метод (рис. 1). Устройство состоит из цилиндрического корпуса 1 и вращающегося внутри него вала с лопастями 2. Между вращающимся валом и внутренней стенкой корпуса неподвижно установлена фильтровальная гильза 3. Суспензия из УК и растворителя подается снаружи в зазор между валом с лопастями и фильтрующей гильзой, перемешивается и через внутреннюю стенку фильтровальной гильзы вытекает в виде раствора фуллеренов в приемный сосуд 4.

Эффективность работы устройства обеспечивается тем, что лопасти, расположенные на вращающемся вале, растирают и перемешивают твердую компоненту суспензии, а также сообщают ей вращательное движение. Суспензия под действием центробежной силы разделяется на раствор фуллеренов и твердую компоненту суспензии, оставшуюся внутри фильтрующей гильзы.

В этой работе мы выделили фуллерены методом МЭ из УК, из которого уже были выделены фуллерены методом СЭ. Для этого нами был синтезирован УК методом распыления графитовых электродов

(диаметр 6 мм, длина 100 мм) с добавлением  $Y_2O_3$  на установке описанной ранее [5]. Для проведения экстракции выбран  $CS_2$ , как наиболее эффективный растворитель для экстракции ЭМФ. Сначала УК был экстрагирован методом СЭ, далее он же – методом МЭ, в результате экстракций были выделены растворы каждого вещества – фуллереновые смеси (ФС1 и ФС2 соответственно). Процесс выделения методом СЭ занял 18 ч, а методом МЭ – 15 мин. Растворы тщательно фильтровались, после чего на роторном испарителе отгонялся растворитель.

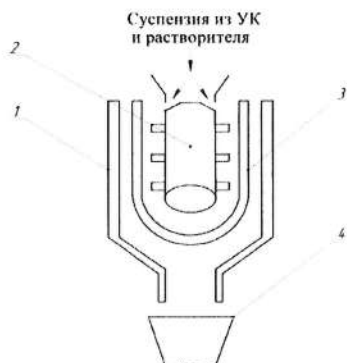


Рис. 1. Изображение устройства лабораторного варианта экстрактора

Полученные образцы ФС охарактеризованы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. Для ВЭЖХ использовался хроматограф Agilent 1200 Series с колонкой Вискупрег-М (10 мм×250 мм). Масс-спектры образцов получены на масс-спектрометре Bruker Autoflex с лазерной десорбцией. Результаты исследования ФС методом ВЭЖХ представлены на рис. 2.

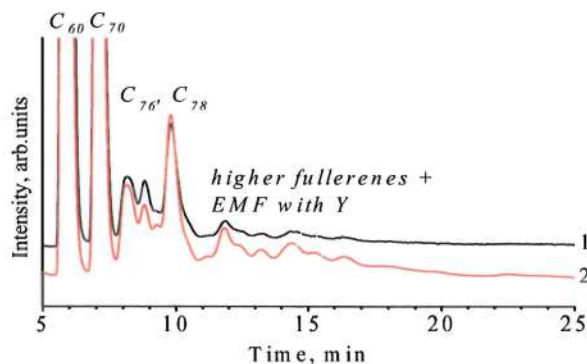


Рис. 2. Хроматограммы образцов ФС1 (1), ФС2 (2)

Рис. 3 демонстрирует масс-спектры полученных ФС. Процентное соотношение относительного содержания различных фуллеренов в этих фракциях, полученное методами ВЭЖХ и взвешивания, представлено в таблице.

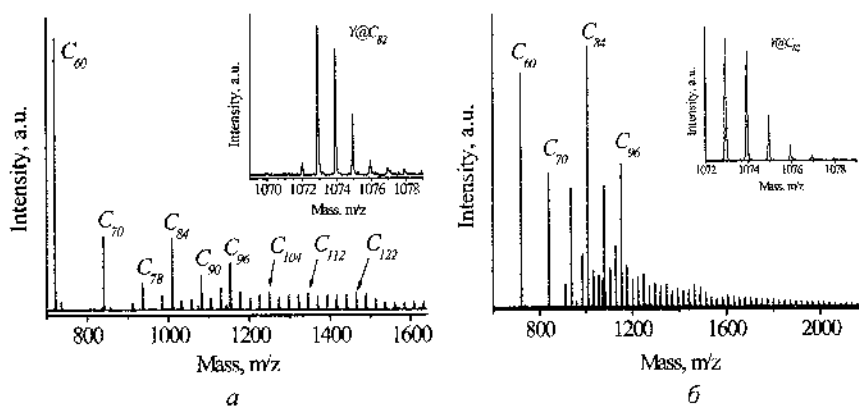


Рис. 3. Масс-спектры ФС1 (а), ФС2 (б)

Относительное содержание фуллеренов разного вида в ФС1 и ФС2, вес. %

Метод выделения ФС	Относительное содержание ФС в УК	Относительное содержание фуллеренов разного вида в ФС				Относительное содержание Y@C <sub>82</sub> в ФС
		C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	Высшие фуллерены и ЭМФ		
				C <sub>n</sub> , 76 ≤ n < 80	C <sub>n</sub> , n ≥ 80	
СЭ (ФС1)	2,8	69	19	12		4,17
				8,5	3,5	
МЭ (ФС2)	5	52	23	25		1,54
				7,5	17,5	

Исследования показали, что относительно веса исходного УК, процентное содержание выделенных ФС1 и ФС2 составило 2,8 и 5 вес. % соответственно. Использование одного только метода СЭ при выделении фуллеренов из УК, полученного в установке для синтеза фуллеренов, не обеспечивает полного экстрагирования.



Состав ФС, выделенной методом СЭ, существенно отличается от состава, выделенного методом МЭ после СЭ. Применение метода МЭ позволило из УК, после выделения из него фуллеренов аппаратом Сокслета, дополнительно выделить еще несколько вес.% ФС с высоким содержанием высших пустых фуллеренов и ЭМФ, которое может достигать 25 вес.%. Относительное содержание  $Y@C_{82}$  в ФС, выделенной методом СЭ, составило 4,17 вес.%, а методом МЭ после СЭ – 1,54 вес.%.

Таким образом, после СЭ, можно, применяя метод МЭ, выделить ФС в количестве 27 вес.% дополнительно к уже выделенным 73 вес.%, если общее количество выделенных фуллеренов СЭ и МЭ принято за 100 вес.%, что показывает эффективность применения метода МЭ. Кроме того, предложенный нами метод позволяет существенно экономить время и растворитель.

### Литература

1. Popov, A. A. Endohedral Fullerenes / A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch // *Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 113 (8). – P. 5989–6113.
2. Dorn, H. C. Endohedral metallofullerenes: applications of a new class of carbonaceous nanomaterials / H. C. Dorn, P. P. Fatouros // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. – 2010. – Vol. 2 (2). – P. 65–72.
3. Chen, Z. Fullerenes for Cancer Diagnosis and Therapy: Preparation, Biological and Clinical Perspectives / Z. Chen, R. Mao, Y. Liu // *Current Drug Metabolism*. – 2012. – Vol. 13. – P. 1035–1045.
4. Solid C60: a new form of carbon / W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos [et al.] // *Nature (London)*. – 1990. – Vol. 347. – P. 354–358.
5. Churilov, G. N. Plasma Synthesis of Fullerenes / G. N. Churilov // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2000. – Vol. 43 (1). – P. 1–10.
6. Елецкий, А. В. Эндоздральные структуры / А. В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113–142.
7. Kozlov, V. S. Synthesis, Extraction, and Chromatographic Purification of Higher Empty Fullerenes and Endohedral Gadolinium Metallofullerenes / V. S. Kozlov, M. V. Suyasova, V. T. Lebedev // *Russian J. of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87 (2). – P. 121–127.
8. Bezmelnitsyn, V. N. Fullerenes in solutions / V. N. Bezmelnitsyn, A. V. Eletsii, M. V. Okun // *Physics-Uspekhi*. – 1998. – Vol. 41 (11). – P. 1091–1114.

9. Chemical redox recovery of giant, small-gap and other fullerenes / J. W. Raebiger, J. M. Alford, R. D. Bolskar [et al.] // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49 (1). – P. 37–46.
10. Jensen, W. B. The Origin of the Soxhlet Extractor / W. B. Jensen // *J. of Chemical Education*. – 2007. – Vol. 84 (12). – P. 1913–1914.
11. Catalytic carbon nanotube and fullerene synthesis under reduced pressure in a batch reactor / K. Hernadi, A. Gaspar, J. Won Seo [et al.] // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42 (8-9). – P. 1599–1607.
12. Huang, H. Toward Efficient Synthesis of Endohedral Metallofullerenes by Arc Discharge of Carbon Rods Containing Encapsulated Rare Earth Carbides and Ultrasonic Soxhlet Extraction / H. Huang, S. Yang // *Chemistry Materials*. – 2000. – Vol. 12 (9). – P. 2715–2720.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ОБЛУЧЕНИИ 4 МэВ ЭЛЕКТРОНАМИ

Э. М. Ибрагимова, М. А. Муссаева

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,  
г. Ташкент, Центр высоких технологий  
ibragimova@inp.uz, mussaeva@inp.uz

*Экспериментально обнаружено фазовое преобразование аморфной непроводящей С-пленки в наноструктурную электропроводящую модификацию при воздействии пучка 4 МэВ электронов.*

**Введение.** Получение углеродных нанотрубчатых (УНТ) волокон с низкой плотностью, но с высокой прочностью, теплопроводностью и электропроводностью представляет собой актуальную проблему [1]. Удельная электропроводность многостенных УНТ принимает значения  $10^2$ – $10^5$  С/см при плотностях  $0.2$ – $2$  г/см<sup>3</sup> в зависимости от способа их получения. Тепло- и электропроводность нанотрубок описывается квантовым баллистическим механизмом переноса заряда (электронов) и тепла [2]. Электрическое сопротивление волокна было впервые измерено в поле электронного микроскопа; показано, что  $100$ – $200$  кэВ электроны эффективно сшивают стенки нанотрубок по  $sp^3$  С–С связям и обеспечивают повышение прочности волокна [3, 4].

При облучении графита в электронном микроскопе электронами с энергией  $1.2$  МэВ при давлении  $10^4$  Па и температуре  $>900$  К образуются сначала наноструктуры в виде луковиц, а из них алмазные нанокристаллиты [5]. В работе [6] наоборот, облучение зерен природного алмаза флюенсом нейтронов  $\sim 10^{21}$  см<sup>-2</sup> привело к  $40\%$  уменьшению макроскопической плотности, появлению электронного парамагнитного резонанса с  $g$ -фактором  $2.00006$ , наподобие наблюдаемому в порошке фуллерита  $C_{60}$ , а также электропроводности на постоянном токе с энергией активации  $0.17$  эВ в интервале температур  $30$ – $300$  °С.

Недостаток УНТ – при контакте с воздухом на поверхности образуются карбоксильные группы. Возможно, поэтому количество циклов сорбции/десорбции водорода ограничено  $500$  при обычных темпе-

ратурах (лучшие образцы имеют 5% потерь после 1000 циклов), после чего требуется специальная восстановительная обработка. Нами был получен двукратный рост протонной проводимости ( $\sim 1.8$  мас.% Н) в температурном интервале 200–350 К благодаря нанофазным превращениям при  $\gamma$ -облучении влажной углеродной пленки [7]. Высокоэнергетическое электронное и лазерное облучение технического углерода приводит к образованию мультиморфологических углеродных наноструктур с графитоподобной упаковкой графеновых слоев [8]. Физико-химическими методами анализа исследованы изменения структуры и топологии поверхности многостенных УНТ при воздействии ультразвука, термического отжига и обработки кислотами [9]. На основе ИК-спектроскопии аморфных пленок  $a$ -С:Н была предложена сетчатая модель структуры алмазоподобных пленок, в которой атомы углерода в  $sp^3$ -состоянии гибридизации электронных оболочек расположены в узлах сетки [10].

Цель работы – изучение молекулярного состава, структуры и поверхностной электропроводимости углеродных наноструктур, образующихся при воздействии пучков электронов на аморфные углеродные пленки.

**Объект и методы исследований.** Аморфные углеродные пленки, нанесенные на тонкую папиросную бумагу (карбоксицеллюлоза), облучали на воздухе пучком электронов 4 МэВ на ускорителе «Электроника У003» дозами  $10^{14}$ – $10^{17}$  см<sup>2</sup>, импульсы тока  $4.5 \cdot 10^{-6}$  с, плотности тока пучка 400 нА/см<sup>2</sup> и 3 мкА/см<sup>2</sup>. Микрофотографии необлученных и облученных поверхностей получали на сканирующем электронном микроскопе EVO MA10 (Zeiss) в масштабе 2 мкм и 300 нм/бар. Молекулярный состав изучали на Фурье-спектрометре (iS50 Nicolet, Thermo science) в интервале  $4000$ – $400$  см<sup>-1</sup> в режиме пропускания и внутреннего отражения с анализом ИК спектров по базам данных. Измерение поверхностной электропроводности сухого высокоомного диэлектрика проводилось двухконтактным методом на постоянном токе при напряжении 10 В на установке с пределом измерения порядка  $10^{-11}$  А.

**Результаты исследований.** На рис. 1 показаны снимки поверхности С-пленки до и после облучения. Низкая электропроводность исходной пленки ограничила возможность получения четкого изображения в мкм-шкале (слева). Повышение четкости изображения в наномасштабе (справа) обусловлено повышением ее электропровод-

ности за счет образования наносфер и нанотрубок размерами до 100 нм при облучении. Авторы [11] наблюдали преобразование небольшой чешуйки графена в фуллерен под пучком электронов в микроскопе в атомной шкале. Кинетику преобразования 2D-графена в 3D-фуллерен под электронным пучком изучали с помощью молекулярной динамики и показали, что сворачивание чешуйки графена, состоящей из 100–700 атомов, происходит в течение <30 нс [12, 13].

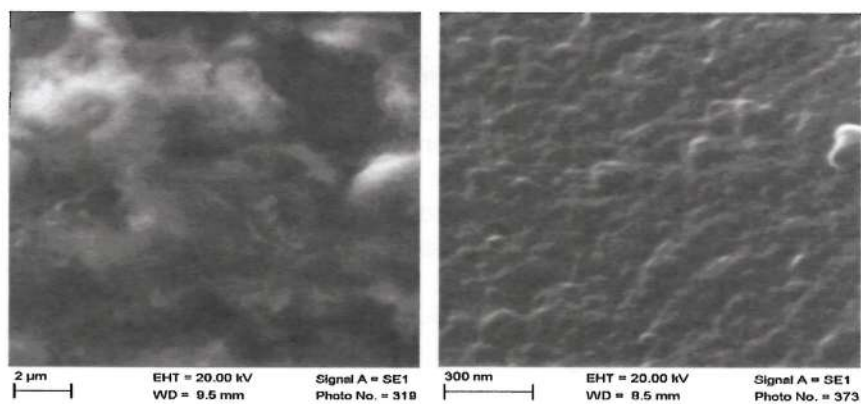


Рис. 1 Микрофотографии С-пленки: слева – необлученной и справа – облученной 4 МэВ электронами, ток 400 нА, доза 40 МР

Спектры ИК поглощения С-пленки приведены на рис. 2.

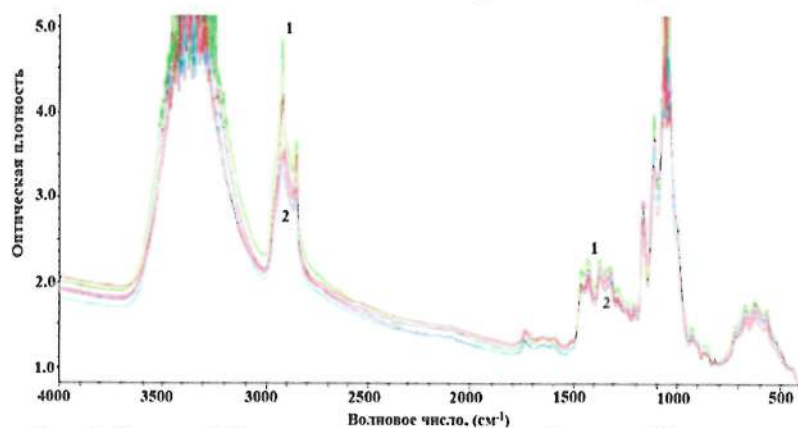


Рис. 2. Спектры ИК поглощения С-пленки до облучения (1) и после облучения 4 МэВ электронами при токе 400 нА дозами 10, 20, 30 и 45 (2) МР

Согласно интерпретации ИК-спектров УНТ [10] широкая полоса около  $3300\text{ см}^{-1}$  приписывается  $\text{CH } sp^1$  C-OH на поверхности УНТ; интенсивный дублет  $2914.35\text{ см}^{-1}$   $-\text{CH } sp^3$  и  $2846.73\text{ см}^{-1}$   $-\text{CH}_2\text{ } sp^3$  ослабляется после облучения; пики  $1705.49$ ,  $1460.19$ ,  $1011.31\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к карбонильной группировке карбоксильных групп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ , появляются в результате окисления поверхности. Радиационно-индуцированное ослабление фона рассеяния свидетельствует о формировании крупных нанотрубок из сферических молекул фуллерена, что подтверждает рис. 1.

На рис. 3 показана поверхностная проводимость C-пленки до и после облучения. Видно, что пиковая электропроводимость необлученной C-пленки после электронного облучения выросла более чем на два порядка, при этом поднялась и температура пика с  $64$  до  $72\text{ }^\circ\text{C}$ , а температура, при которой изменяется механизм электропроводности с электронной при низких температурах до пиковой прыжковой [2], наоборот, падает.

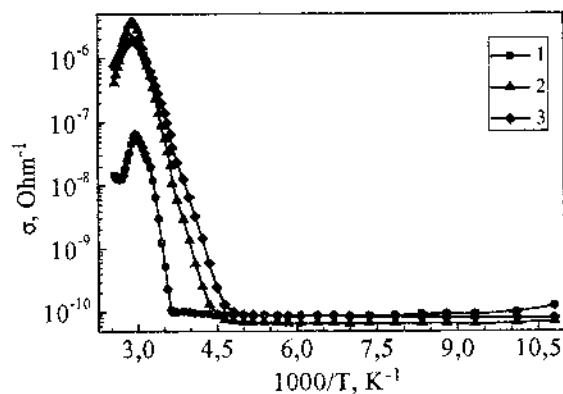


Рис. 3. Электропроводимость C-пленки: необлученной (1), облученной электронами 10 МР (2), 45 МР (3)

**Заключение.** Облучение пучком электронов  $4\text{ МэВ}$  привело к фазовым превращениям аморфной непроводящей C-пленки в наноструктурированную с ростом электропроводности на два порядка.

Работа поддержана грантом ОТ-Ф2-26 по программе фундаментальных исследований Республики Узбекистан; СЭМ и ИК анализы выполнены в Центре передовых технологий Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

## Литература

1. Wu A. S., Chou T.-W. Carbon nanotube fibers for advanced composites // *Materials Today*. 2012. Vol. 15. Iss. 7–8. P. 302–310. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70135-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70135-9).
2. Елецкий А. В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179, № 3. С. 225–242.
3. Solá F. Electrical properties of pristine and electron irradiated carbon nanotube yarns at small length scales // *Modern Chemistry & Applications*. 2014. 2:116 doi:10.4172/2329-6798.1000116.
4. Evora M. C., Hiremath N., Lu X., Kang N.-G., de Andrada e Silva L. G., Bhat G., Mays J. Effecty of electron beam and gamma rays on carbon nanotube yarn structure // *Materials Research*. DOI: <http://dxdoi.org/101590/1980-5373-MR-2017-0102>.
5. Banhart F. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation / F. Banhart, P.M. Ajayan // *Nature*. 1996. Vol. 382. P. 433–435.
6. Поклонский Н. А., Лапчук Т. М., Горбачук Н. И., Николаенко В. А., Бачучин И. В. Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39, вып. 8. С. 931–934.
7. Ибрагимова Э. М., Сандалов В. Н., Каланов М. У., Муссаева М. А., Муминов М. И. Структура и сорбция водорода облученными наноуглеродными пленками // *Intern. Scientific J. for Alternative Energy and Ecology*. 2004. No. 8 (16). С. 9–12.
8. Иващенко О. В., Тренихин М. В., Кряжев Ю. Г., Толочко Б. П., Елисеев В. С., Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Лихолобов В. А. Структурные превращения технического углерода при высокоэнергетическом лазерном и электронном облучении // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10, № 9–10. С. 29–31.
9. Климов Е. С., Исаев А. В., Нишев К. Н., Пыненков А. А., Горин Д. А., Браташов Д. Н., Давыдова О. А., Бузаева М. В., Ваганова Е. С. Изменение структуры многостенных углеродных нанотрубок при физико-химической обработке // *Изв. Самарского научного центра РАН*. 2014. Т. 16, № 4(3). С. 568–571.
10. Коншина Е. А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. СПб: СПб НИУ ИТМО, 2010. – 91 с.

11. Chuvilin A., Kaiser U., Bichoutskaia E., Besley N. A., Khlobystov A. N. Reactions of the inner surface of carbon nanotubes and nanoprotrusion processes imaged at the atomic scale // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2. P. 450–453. DOI:10.1038/NCHEM.11115.
12. Lebedeva I. V., Knizhnik A. A., Bagatur'yants A. A., Potapkin B. V. Atomistic mechanism of carbon nanotube cutting catalyzed by nickel under the electron beam // *Physica E*. 2008. 40. P. 2589–2595.
13. Lebedeva I. V., Knizhnik A. A., Potapkin B. V. The kinetics of carbon nanostructure 2D–3D transformation // *Russian J. of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 1(6). P. 675–684. DOI: 10.1134/S1990793107060255.



**СТРУКТУРА ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА БАББИТА Б83,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
ЧАСТИЦАМИ БОРА**

**И. Е. Калашников<sup>1</sup>, Л. К. Болотова<sup>1</sup>, Л. И. Кобелева<sup>1</sup>,  
А. Г. Колмаков<sup>1</sup>, Р. С. Михеев<sup>2</sup>, М. Л. Хейфец<sup>3</sup>,  
П. А. Витязь<sup>3</sup>, С. А. Чижик<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения  
имени А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
kalash2605@mail.ru

<sup>2</sup>МГТУ имени Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия  
mikheev.roman@mail.ru

<sup>3</sup>Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск,  
mlk-z@mail.ru

*Армирование баббита наночастицами бора позволило измельчить структуру покрытия по сравнению с литым Б83 в 2 раза и в 1,2 раза по сравнению с покрытием, не содержащим армирующих частиц. Полученные результаты проанализированы на основе металлографического анализа структуры покрытий. Модифицирующее влияние армирующих частиц на структуру покрытия определяли по изменению размера интерметаллидных фаз SnSb.*

Для подшипников скольжения широко используется высокоооловянистый баббит Б83. Этот сплав обладает структурными особенностями: в мягкой матрице  $\alpha$ -фазы расположены крупные кристаллы твердой  $\beta$ -фазы (SnSb) и игольчатые частицы  $\gamma$ -фазы (Cu<sub>3</sub>Sn). Эти интерметаллидные соединения оказывают существенное влияние на трибологические свойства баббита: наличие легко выкрашивающихся крупных и остроугольных частиц  $\beta$ -фазы и иглообразных частиц  $\gamma$ -фазы обуславливает невысокую износостойкость сплава [1, 2].

Измельчение структурных составляющих положительно влияет на повышение износостойкости подшипника из баббита [2, 3]. Так в работе [4] показано, что уменьшение размера  $\beta$ -фазы от 150 до 5 мкм приводит к снижению интенсивности износа на 25%. Известно, что в результате измельчения крупных твердых частиц интерметаллидных

фаз в результате жидкой штамповки удалось существенно снизить интенсивность изнашивания баббита Б83 в условиях трения скольжения без смазки [5]. Это согласуется с результатами работ, свидетельствующих, что образование однородной мелкозернистой структуры в виде ультрадисперсных частиц второй фазы позволяет достигать у износостойких цветных сплавов повышенного уровня трибологических и других физико-механических характеристик [6–8].

При изготовлении и ремонте подшипниковых узлов широкое применение находят технологии плазменного напыления и наплавки. Высокие скорости кристаллизации при применении этих технологий приводят к формированию структуры с мелкокристаллической интерметаллидной фазой, равномерно распределенной по всему объёму покрытия [9–11].

Еще одним способом измельчения структуры является модифицирование сплавов субмикронными или наноразмерными добавками [8, 12, 13]. Модификаторы, влияющие на морфологию структурных составляющих при кристаллизации, способствуют значительному их измельчению и, как правило, равномерному распределению по всему объёму. Модификаторы первого рода – поверхностно-активные – избирательно адсорбируются на гранях зародышей, замедляют рост зерен и препятствуют их слиянию. Модификаторы второго рода увеличивают число центров кристаллизации, уменьшая работу образования зародышей [14, 15].

Таким образом, модифицирующая способность субмикронных и нанодобавок основана на их большом энергетическом потенциале и огромной удельной поверхности, позволяющей при незначительных концентрациях частиц перекрыть всю площадь границ раздела в расплаве и служить барьерами на поверхности растущих кристаллов, либо выполнять роль искусственных центров кристаллизации [16, 17].

Цель работы – разработка технологии получения и исследование структуры покрытий на основе сплава баббита Б83, армированного частицами  $V_{\text{нано}}$ .

Для нанесения покрытий были изготовлены наплавочные прутки методом экструзии порошка баббита Б83 (10-12% Sb, 5,5-6,5% Cu, основа – Sn) и порошка баббита с добавлением 0,25 мас.% частиц  $V_{\text{нано}}$  размером менее 100 нм. Порошок баббита изготавливали путем размолва стружки, полученной механической обработкой литой заготовки, а композиционную смесь – путем размолва порошка баббита

Б83 совместно с частицами бора (рис. 1, *а*) в планетарной мельнице "RETSCH-PM100" при скорости вращения 200 об/мин в течение 60 мин.

Порошки баббита и композиционной смеси прессовали в холодную при усилии 320–340 МПа в пресс-форме, которую затем помещали в муфельную печь, нагревали до температуры  $310 \pm 10^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 30 мин, и при этой же температуре экструдировали на механическом прессе ОМА ( $P_{\text{max}} = 15 \text{ т}$ ) при усилии  $320 \pm 5 \text{ МПа}$ . Использовали фильеру диаметром 3 мм для получения прутков, которые являлись расходными электродами в процессе дуговой наплавки.

На рис. 1, *б* представлена структура наплавочного прутка из баббита Б83, содержащего 0,25 мас.%  $\text{В}_{\text{нано}}$ . Видно, что частицы В достаточно равномерно распределены в матрице, в том числе и в виде отдельных конгломератов.

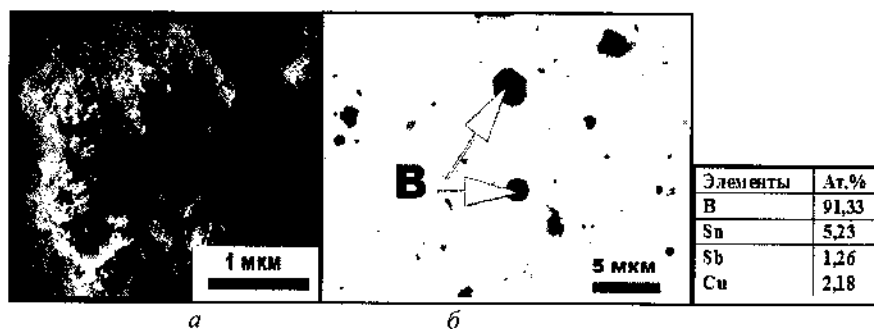


Рис. 1. Внешний вид порошка  $\text{В}_{\text{нано}}$  (*а*), структура и МРСА наплавочного прутка состава Б83 + 0,25мас.%  $\text{В}_{\text{нано}}$  после экструзии (*б*)

Наплавленные слои из полученных прутков наносили на поверхность массивной подложки (толщина 8 мм) из стали марки СтЗсп (ГОСТ 380). Дуговую наплавку производили на переменном токе неплавящимся вольфрамовым электродом в среде аргона на режиме: сварочный ток  $I = (160-170) \text{ А}$ , напряжение на дуге  $U_d = (16-18) \text{ В}$ , скорость наплавки  $V_n = 4,2 \text{ м/ч}$ , расход защитного газа (аргона) 12–14 л/мин. Для сравнения структуры и свойств полученных образцов изучали образец промышленного сплава баббита Б83 в виде шайбы диаметром 20 мм и толщиной 8 мм при тех же режимах.

Структуру наплавленных слоев анализировали на электронных микроскопах LEO 430i и VEGA3 SB, а также на оптическом микро-

скопе Лейка DMILM, оснащенный программой Qwin для анализа изображений. С помощью данного программного обеспечения определяли размеры структурных составляющих КМ. Статистический анализ структуры образцов проводили по пяти отдельно взятым полям.

При анализе структур литого баббита (рис. 2, *а*) и наплавленных покрытий (рис. 2, *б*, *в*) выявлено, что в процессе наплавки прутков состава Б83 и Б83+0,25 мас.% В<sub>нано</sub> произошло измельчение и изменение формы интерметаллидных фаз SnSb и Cu<sub>3</sub>Sn. Особенно существенно изменения проявились в покрытиях содержащих В: интерметаллиды SnSb частично потеряли свою остроугольную форму, а иглы Cu<sub>3</sub>Sn после наплавки стали более округлыми по сравнению с литым баббитом. Металлографический анализ поперечного сечения наплавленных покрытий показал, что можно отметить хорошую адгезию наплавленных слоев с металлической подложкой: линия сплавления является непрерывной и не содержит несплошностей. Отсутствие пористости в наплавленных покрытиях наряду с непрерывной, не содержащей несплошностей линией сплавления, свидетельствует о правильном выборе технологических параметров процессов наплавки.

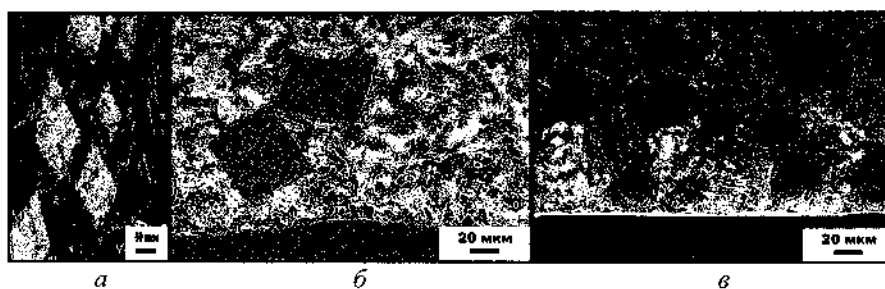


Рис. 2. Структура литого сплава Б83 (*а*) и наплавленных покрытий: Б83 (*б*) и Б83 + 0,25 мас.% В<sub>нано</sub> (*в*)

Результаты измерений средней площади изолированных включений интерметаллидной фазы SnSb, выполненные с использованием программы Qwin для анализа изображений, представлены в таблице. Видно, что в литом баббите не наблюдалось интерметаллидов площадью меньше 1000 мкм<sup>2</sup>. Максимальное количество интерметаллидов обнаружено от 3000 до 8000 мкм<sup>2</sup>. Тогда как для наплавленных слоев Б83 и Б83 + 0,25 мас.% В максимальное количество интерметаллидной фазы SnSb (до 60%) приходится на размер до 2000 мкм<sup>2</sup>. Крупные ин-

терметаллиды в покрытиях не наблюдаются. Особенно это видно для покрытий, содержащих  $V_{\text{нано}}$ .

Процентное содержание изолированных включений интерметаллидной фазы SnSb определенной площади

Площадь интерметаллидов SnSb, $\text{мкм}^2$	Содержание интерметаллидов указанной площади, %		
	Литой Б83	Покрытие Б83	Покрытие Б83 + 0,25% $V_{\text{нано}}$
0–1000	0	56	62
1000–2000	5,4	30	34
2000–3000	4	7,2	3,2
3000–4000	14,8	3,8	1,8
4000–5000	15,4	3	0
5000–6000	19	2	0
6000–7000	11	0	0
7000–8000	9,6	0	0
8000–9000	10,6	0	0
9000–10 000	6,8	0	0
10 000–13 000	3,4	0	0

Измельчение интерметаллидных фаз при наплавке связано быстрыми скоростями охлаждения, а введенный порошок В является дополнительным центром кристаллизации и способствуют более интенсивному зарождению и формированию большего количества мелких интерметаллидных фаз SnSb и  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , одновременно препятствуя образованию их остроугольной и игольчатой формы.

Таким образом, методом дуговой наплавки на стальной основе сформированы покрытия из сплавов Б83 и Б83, содержащих наноразмерные частицы бора. При наплавке использовали прутки, изготовленные методом экструзии из порошка баббита и смеси баббита с 0,25 мас.%  $V_{\text{нано}}$ . Армирование баббита наночастицами бора позволило измельчить структуру покрытия по сравнению с литым Б83 в 2 раза, и в 1,2 раза по сравнению с покрытием, не содержащим армирующих частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-58-00009Бел\_а.

## Литература

1. Хрущев М. М., Курицина А. Д. Исследование изменений в строении рабочей поверхности баббита в процессе трения и изнашивания // Трение и износ в машинах. М.–Л.: АН СССР, 1950. – Т. 5. – С. 76–82.
2. Коршунов Л. Г., Носкова Н. И., Корзников А. В., Черненко Н. Л., Вильданова Н. Ф. Влияние интенсивной пластической деформации на микроструктуру и трибологические свойства баббита Б83 // Прочность и пластичность. – 2009. – Т. 108, № 5. – С. 551–559.
3. Barykin N. P., Sadykov F. A., Aslanyan I. R. Wear and failure of babbit bushes in steam turbine sliding bearings // Materials Engineering and Performance. 2000. – № 2. – P. 127–131.
4. Барыкин Н. П., Садыков Ф. А., Асланян И. Р. Поверхностная обработка вкладыша подшипника скольжения // Трение и износ. – 2000. – Т. 21. – № 6. – С. 634–639.
5. Валеева А. Х., Валеев И. Ш., Фазлыахметов Р. Ф., Пшеничник А. И. Износ баббита Б83 с различной микроструктурой // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 2. – С. 147–151.
6. Носкова Н. И., Коршунов Л. Г., Вильданова Н. Ф., Корзников А. В., Чурбаев Р. В. Структура и трибологические свойства функциональных сплавов Al-Sn, Al-Sn-Pb и Sn-Sb-Cu, подвергнутых интенсивной пластической деформации // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 2 (54). – С. 71–80.
7. Sato A., Mehrabian R. Aluminum Matrix Composites: Fabrication and Properties // Met. Trans. B. – 1976. – Vol. 7B. – P. 443–451.
8. Чернышова Т. А., Калашников И. Е., Болотова Л. К. Трибологические свойства литых алюмоматричных композитов, модифицированных нанопорошками // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 2. – С. 17–22.
9. Христолюбов А. С., Потехин Б. А., Михайлов С. Б., Скворцов А. А. Демпфирующая способность баббитов, полученных различными способами // Вестник ИжГТУ. – 2008. – № 4. – С. 33–35.
10. Ипатов А. Г., Харанжевский Е. В., Матвеева Ю. Ю. Структура и свойства модифицированного антифрикционного покрытия на основе металлической матрицы // Вестн. ИжГТУ. – 2016. – № 2(47). – С. 46–53.
11. Коробов Ю. С., Филиппов М. А., Илюшин В. В., Потехин Б. А. Сравнение трибологических характеристик баббитовых покрытий,

полученных активированной дуговой металлизацией и альтернативными методами // Сварка и диагностика. – 2012. – № 1. – С. 36–39.

12. Стеценко В. Ю., Ривкин А. И. Влияние углеродных нанотрубок на структуру и фрикционную износостойкость литых баббитов // Литейное производство. – 2011. – № 2. – С. 9–10.

13. Соколов Г. Н., Лысак И. В., Трошков А. С., Зорин И. В., Горемыкина С. С., Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 41–47.

14. Палатник Л. С., Папилов И. И. Ориентированная кристаллизация. – Киев: Техника, 1970. – 211 с.

15. Селюченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.

16. Чернышова Т. А., Калашников И. Е., Кобелева Л. И., Болотова Л. К. Влияние тугоплавких наночастиц на структуру литых композиционных материалов // Тр. VII Междунар. науч.-техн. конф. "Современные металлические материалы и технологии" (СММТ 2009), г. Санкт-Петербург, 2009. – С. 205–215.

17. Гадалов В. Н., Емельянов С. Г., Скрипкина Ю. В., Сальников В. Г., Горецкий В. В. Модифицирование – метод управления структурой и свойствами металлов, сплавов и покрытий // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2013. – № 2. – С. 12–15.

**КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**М. В. Клюев, Н. А. Магдалинова**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»,  
г. Иваново, Россия  
klyuev@inbox.ru, mn2408@mail.ru

*Представлены результаты исследования каталитических характеристик (активности, селективности и стабильности) платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (фуллереновой сажи, углеродных нанотрубок и нановолокон, наноалмазов, оксида графита) в реакциях гидрирования органических соединений в мягких условиях.*

Проблема получения новых высокоактивных и эффективных катализаторов весьма актуальна и практически значима, поскольку 90% процессов современной химической промышленности каталитические. Активной частью большинства гетерогенных катализаторов являются металлоцентры, закрепленные на носителе. На них осуществляются адсорбция химических реагентов, сама реакция и десорбция продукта. Поэтому природа, размеры и доступность металлоцентров молекулам превращаемых соединений определяют такие важные характеристики катализатора как активность, селективность и стабильность, которые не должны существенно меняться в течение его использования. Конечно, со временем из-за разного рода нецелевых взаимодействий катализатора с молекулами реакционной массы (блокирование или отравление активных центров каталитическими ядами, закоксовывание, «вымывание» активных компонентов и пр.) активность и селективность падают. Одно из активно разрабатываемых направлений для устранения этих недостатков связано с развитием нанохимии – созданием и применением гетерогенных катализаторов на основе углеродных наноматериалов (УНМ): фуллеренов и фуллереновой сажи, углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), напалоалмазов (НА), графеноподобных материалов.



За последние несколько лет появились тысячи статей и патентов, посвященных получению и исследованию катализаторов на основе УНМ с наноразмерными частицами палладия, платины, рутения и других благородных металлов, а успешное и эффективное их применение практически в 80% химических реакций, связанных с гидрированием, способствует созданию промышленно важных катализаторов нового поколения, которые имеют следующие преимущества перед традиционными катализаторами [1]:

- высокая каталитическая активность (в 10 и более раз) и стабильность в реакционных системах;
- способность к рециркуляции с сохранением высокой активности;
- возможность упрощения технологии процесса, например, получение катализаторов с магнитными свойствами (закрепление частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на носителе), которые можно выделять из реакционной системы с помощью магнита;
- возможность варьирования физических свойств в зависимости от вида носителя (фуллерены, углеродные нанотрубки, наноалмазы, иглы и др.);
- поверхность УНМ может быть модифицирована путем окисления ( $\text{HNO}_3$ , смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  или воздухом) или прививкой органических соединений, содержащих разнообразные функциональные группы;
- нанесенные металлоцентры (кластеры) имеют одинаковую или близкую контролируемую форму и могут играть роль «атомов», из которых можно создавать высокоорганизованные надмолекулярные структуры;
- металлсодержащие УНМ могут быть использованы в качестве каталитических систем, в том числе на основе полимеров и ионных жидкостей.

В докладе представлены результаты исследования каталитических характеристик (активности, селективности и стабильности) платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (фуллереновой сажи, углеродных нанотрубок и нановолокон, наноалмазов, оксида графита) в реакциях гидрирования органических соединений, содержащих нитрогруппу (нитробензол, 4-нитроанилин, 4-нитрофенол, 4-нитробензойная кислота), связь  $>\text{C}=\text{C}<$  (циклогексен, гексен-1, аллиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая и коричная

кислоты) (схема 1), в гидрогенизационном аминировании пропаналя 4-аминобензойной кислотой (схема 2), а также в реакции гидродегалогенирования галогенариллов (хлорбензол, бромбензол, йодбензол, *o*-, *m*-, *p*-дихлорбензолы) (схема 1) в мягких условиях:  $T = 298\text{--}318\text{ K}$ ,  $P_{H_2} = 1\text{ атм}$ , растворитель – этанол.

Схема 1

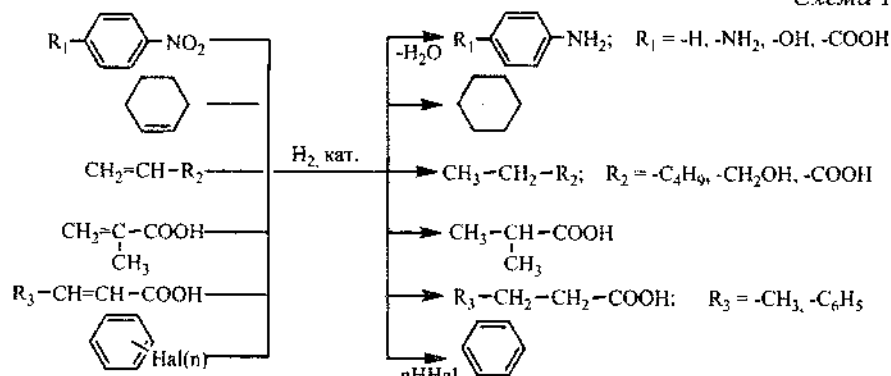
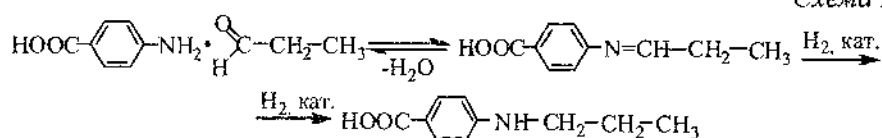


Схема 2



Перед закреплением металла поверхности УНТ и УНВ были модифицированы обработкой смесью  $H_2SO_4\text{--}HNO_3$  (1:1 об.) и  $HNO_3$  соответственно [2]. Оксид графита, полученный модифицированным методом Хаммерса и Оффемана [3], предварительно был функционализирован рядом аминов (этилендиамином (ЭДА), диэтилентриамином (ДЭТА), триэтилентетраамином (ТЭТА)) [4]. Наноалмазы использовали без предварительной обработки. Катализаторы получены методом восстановления металлов на поверхности УНМ из растворов соединений платины ( $H_2PtCl_6$ ) и палладия ( $PdCl_2$ ,  $K_2PdCl_4$ ) формиатом лития [2, 5] или тетрагидроборатом натрия [4, 6]. УНМ и катализаторы на их основе были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (микрорентгеновский анализ (EDX), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод БЭТ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, окислительный термогравиметрический анализ и рентгенофазовый анализ) [2, 6, 7].

С помощью указанных методов было подтверждено равномерное закрепление частиц металла размером 2–8 нм в зависимости от вида УНМ по поверхности носителя. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что палладий и платина находятся в нульвалентном состоянии, обеспечивающем процесс гидрирования.

Поскольку истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно, для сопоставления каталитической активности исследуемых объектов использовали частоту оборотов реакции (TOF, мин<sup>-1</sup>), которая показывает количество субстрата, превращающегося в минуту, в расчете на 1 моль металла (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Гидроаминирование пропаналя 4-аминобензойной кислотой в присутствии платина- и палладийсодержащих катализаторов

Pt-катализаторы	TOF, мин <sup>-1</sup>	Pd-катализаторы	TOF, мин <sup>-1</sup>
15% Pt/HA	0,7	1% Pd/HA	50,0
20% Pt/HA	2,5	3% Pd/HA	14,0
25% Pt/HA	3,9	6% Pd/HA	7,0
4,4% Pt/УНТ	1,7	10% Pd/HA	6,8
22,6% Pt/УНТ	1,1	15% Pd/HA	4,4
19% Pt/УНВ (d = 20–40 нм)	4,1	5% Pd/ФОГ(ЭДА)	4,0
26,6% Pt/УНВ (d = 20–40 нм)	0,6	5% Pd/ФОГ(ДЭТА)	5,0
24,1% Pt/УНВ (d = 100–200 нм)	0,9	5% Pd/ФОГ(ТЭТА)	5,0
20% Pt/C (Е-ТЕК)	1,8	1% Pd/C	5,0

Условия реакции:  $T = 318 \text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ , 30 мг катализатора, 10 мг  $\text{NaBH}_4$ , 25 мл этанола, 2 ммоль пропаналя, 2 ммоль 4-аминобензойной кислоты. Ошибка эксперимента не превышает 5%. ФОГ – функционализированный оксид графита.

Из табл. 1 видно, что катализаторы на основе наноалмазов более активны по сравнению с катализаторами на основе УНТ, УНВ и ФОГ. В присутствии Pt-наноалмазов с ростом содержания платины на каждые 5% наблюдается увеличение скорости реакции почти в 2 раза и в

1,5 раза увеличивается эффективность катализаторов. В случае Pd-содержащих наноалмазов при увеличении содержания палладия с 6 до 10% скорость реакции возрастает в 1,6 раза, но эффективность катализатора при этом не меняется. На катализаторах с 10%-м и 15%-м содержанием металла скорости реакции практически одинаковы, эффективность 15% Pd/НА ниже в 1,6 раза по сравнению с 10% Pd/НА. Сравнивая Pt- и Pd-наноалмазы следует отметить, что палладийсодержащие катализаторы оказались более эффективными в модельной реакции гидроаминирования, чем платиновые.

Таблица 2

Гидродегалогенирование галогенариллов в присутствии катализаторов Pd/НА и Pd/C

Субстрат	$k$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>		TOF, мин <sup>-1</sup>	
	Pd/НА	Pd/C	Pd/НА	Pd/C
Хлорбензол	64,4	65,7	14,6	14,3
Бромбензол	36,3	44,3	9,8	6,2
Йодбензол	11,0	8,1	1,8	1,9
<i>o</i> -Дихлорбензол	8,0	92,9	15,9	1,4
<i>m</i> -Дихлорбензол	6,2	49,6	8,2	1,0
<i>n</i> -Дихлорбензол	11,4	108,6	18,4	1,9

Условия реакции:  $T = 318$  К,  $P_{H_2} = 1$  атм, 30 мг катализатора (0,3–0,32 мг (2,82–3,05·10<sup>-6</sup> моль) Pd), 10 мг NaBH<sub>4</sub>, 15 мл этанола, 1 ммоль галогенарила. Ошибка эксперимента не превышает 5%.

Гидродегалогенирование в присутствии благородных металлов (Pd, Pt) является одним из экологически безопасных и универсальных способов утилизации токсичных хлорсодержащих органических соединений, таких как полихлорбензолы (ПХБ), отработанные трансформаторные масла, содержащие техногенные полихлорбифенилы (ПХБ), отработанные и запрещенные к использованию пестициды [8]. Исследование каталитических свойств Pd/НА в реакции жидкофазного гидродегалогенирования моно- и дигалогенбензолов показало (табл. 2), что скорость реакции гидродегалогенирования уменьшается в ряду хлорбензол, бромбензол >> йодбензол. Примерно с такой же скоростью протекает гидродегалогенирование в случае *n*-дихлорбензола. Несколько хуже гидродегалогенируется *o*-дихлорбензол, однако самая низ-

кая скорость реакции зафиксирована для *m*-дихлорбензола: примерно в 2 раза меньше, чем для *o*- и *n*-дихлорбензолов.

Сопоставление каталитических характеристик металлсодержащих УНМ с коммерческими Pt/C и Pd/C показало (табл. 1 и 2), что катализаторы на основе УНМ значительно превосходят по активности, селективности и стабильности катализаторы на основе активированного угля и представляют существенный интерес для использования в реакциях гидрирования органических соединений.

### Литература

1. Клюев М. В., Магдалинова Н. А., Калмыков П. А. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов. Иваново: Изд. «Иван. гос. ун-т», 2015. – 224 с.
2. Магдалинова Н. А., Клюев М. В., Волкова Т. Г., Вершинин Н. Н., Бакаев В. А., Ефимов О. Н., Коробов И. И. Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы гидрирования и гидрогенизационного аминирования // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2011. № 6. С. 1060–1064.
3. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, No. 6. P. 1339.
4. Арбузов А. А., Клюев М. В., Калмыков П. А., Тарасов Б. П., Магдалинова Н. А., Мурадян В. Е. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения. Пат. РФ № 2551673. 2015.
5. Вершинин Н. Н., Ефимов О. Н. Катализатор и способ его получения. Патент РФ № 2348090. 2009.
6. Клюев М. В., Арбузов А. А., Магдалинова Н. А., Калмыков П. А., Тарасов Б. П. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 9. С. 1331–1335.
7. Калмыков П. А., Клюев М. В. Исследование палладиевых катализаторов гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 1. С. 35–40.
8. Urbano F. J., Marinas J. M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 173. P. 329–345.

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ НОВЫХ ГЕТЕРОФУЛЛЕРИДОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

**В. А. Кульбачинский, Н. С. Ежиков, В. Г. Кытин,  
Р. А. Лунин, Б. М. Булычев**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия; kulb@mig.phys.msu.ru

*Рассмотрены сверхпроводящие свойства новых гетерофуллеридов, полученных различными методами синтеза: посредством обменных реакций в среде органического растворителя, термического разложения гидроксида алюминия, из амальгам и галлам.*

Открытие в 1991 г. сверхпроводящих фуллеридов [1] привело к интенсивным исследованиям данного класса соединений. Было показано, что температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  с увеличением параметра ГЦК решетки фуллерида увеличивается [2, 3] (рис. 1).

В настоящее время наиболее хорошо изучены фуллериды щелочных металлов, среди которых максимальные параметры решетки имеют составы с Cs при  $T_c = 40$  К в  $Cs_3C_{60}$  под высоким давлением [4]. В то же время открывается путь модификации состава и свойств фуллеридов посредством расширения ассортимента внедряемых в решетку фуллерита гетерометаллов. Используя разновалентные металлы с различными типами внешних валентных электронов (s, p, d, f), можно ожидать радикального изменения электронной структуры фуллеридов и, как следствие, изменения их электрофизических свойств.

Известны методы получения фуллеридов через растворы фуллеренов в ароматических углеводородах или металлов в аммиаке, в высококипящих органических растворителях в присутствии конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен) и т. п. В большинстве случаев данные методы приводят к тем же продуктам, что и при газофазном синтезе, так как имеют достаточно узкие рамки применения, связанные с возможностью использования металлов с низкой температурой плавления и испарения, высокой растворимостью в указанных растворителях или реагентах. Первоначально для получения щелочных фуллеридов использовался газофазный метод

синтеза. Кроме того, известны методы синтеза посредством взаимодействия расплава щелочных металлов с фуллеритом [5] и из реакций щелочных металлов с фуллеритом в органическом растворителе [6, 7]. Для получения более сложных фуллеридов был разработан новый метод синтеза на основе гомогенно-гетерогенных окислительно-восстановительных реакций щелочных гомофуллеридов с галогенидами других металлов в органических растворителях (толуол, тетрагидрофуран). Такой метод позволяет получать гетерофуллериды большого числа металлов (соли которых растворимы в этих растворителях) с заданным химическим составом и валентностью (зарядовым состоянием) [6, 8]. Были синтезированы сверхпроводящие гетерометаллические фуллериды состава  $K_2MC_{60}$ , где  $M$  – элементы групп железа и меди, которые покрывают весь спектр металлов с электронной конфигурацией от  $d5$  до  $d10$  [6].

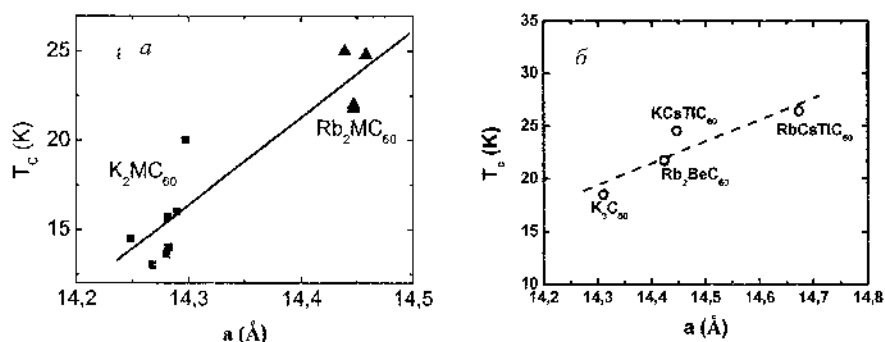


Рис. 1. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от параметра  $a$  ГЦК решетки у гетерофуллеридов  $K_2MC_{60}$ ,  $Rb_2MC_{60}$  ( $M = Be, Mg, Al, Ga$ ) (а) и у гетерофуллеридов с Cs (б)

Образцы исследовались методами рентгеновской дифракции, магнитного резонанса, рамановской и мёссбауэровской спектроскопии, а также низкочастотным индуктивным методом [9]. На рис. 2 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости для фуллеридов  $K_2MC_{60}$  с  $T_c = 13,9$ – $16,5$  К. Обратим внимание на  $K_2Fe^{+3}C_{60}$ . Типичные для  $Fe^0$  и  $Fe^{+3}$  изомерные сдвиги в мёссбауэровском спектре указывают на то, что железо интеркалируется в фуллерид калия с валентностями 0 и +3. Для образца была измерена зависимость магнитного момента от магнитного поля. В сильном магнитном

поле наблюдались кривые намагничивания, характерные для ферромагнетика. Следовательно, в данном фуллериде сосуществуют сверхпроводимость и ферромагнитное упорядочение.

Кроме того, данный метод позволял получить гетерофуллериды состава  $M_2M'C_{60}$ , где  $M = K, Rb$ , а  $M'$  – лантаниды с разной степенью заполнения 4f подоболочки (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu) [7]. Сверхпроводниками оказались образцы с составами  $K_2Yb^{+2}C_{60}$ ,  $K_2Yb^{+3}C_{60}$ ,  $Rb_2Yb^{+2}C_{60}$ ,  $Rb_2Yb^{+3}C_{60}$ ,  $K_2LuC_{60}$  с  $T_c$  16-22 К. Наиболее высокие критические температуры у фуллеридов с элементами с полностью заполненным 4f-подуровнем. Например, у  $K_2LuC_{60}$   $T_c=20$  К.

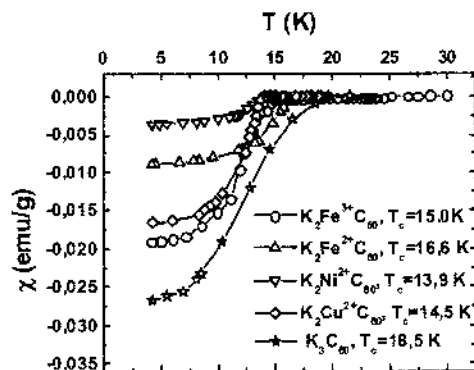


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  образцов состава  $K_2MC_{60}$  ( $M = Fe, Ni, Cu$ ) в сравнении с  $K_3C_{60}$

Для получения фуллеридов без ограничений, связанных с растворимостью солей металлов в органическом растворителе, был разработан новый метод синтеза с использованием амальгам [10]. Реакция между фуллеритом и амальгамой внедряемого металла происходит в среде органического растворителя (толуола). Для изучения особенностей образцов, получаемых с использованием данного метода, были синтезированы фуллериды калия. Измеренная для полученного фуллерида  $K_2Hg_xC_{60}$   $T_c = 22$  К превышает температуру сверхпроводящего перехода в  $K_3C_{60}$  (19 К), хотя хорошо известно, что  $K_2C_{60}$ , полученный газофазным методом или из раствора в толуоле, не проявляет сверхпроводящих свойств и является диэлектриком. Таким образом, ртуть входит в решетку получаемого фуллерида с частичным переносом валентных электронов от ртути к  $C_{60}$ . Аналогичное явление, т. е. внедрение атомов ртути в фуллерид, происходит и при синтезе  $K_3Hg_xC_{60}$  через амальгаму. Образующееся при этом вещество отличается от



обычных триметаллических фуллеридов калия структурой (имеет моноклинную решетку) и отсутствием сверхпроводимости.

С использованием амальгам были синтезированы гетерофуллериды с металлами 13 группы, содержащими по одному электрону на внешней *p*-подоболочке (Al, Ga, In, Tl) [9, 11]. Сверхпроводимость обнаружена в образцах  $K_2AlHg_xC_{60}$ ,  $K_2GaHg_xC_{60}$ ,  $Rb_2AlHg_xC_{60}$ ,  $Rb_2GaHg_xC_{60}$ , а также в ряде образцов с таллием  $K_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$ ,  $K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$ ,  $K_2Tl_{0,75}Hg_xC_{60}$ ,  $K_2TlHg_xC_{60}$ . Температура сверхпроводящего перехода  $T_c = 20$  К в  $K_2GaHg_xC_{60}$  превышает  $T_c$  в гомофуллериде калия  $K_3C_{60}$ . В образцах типа  $K_2Tl_mHg_xC_{60}$  максимальное значение  $T_c = 22$  К было достигнуто на образце с долей таллия  $m = 0,5$ . При увеличении  $m$  до 1 температура перехода  $T_c$  уменьшается до 16,5 К, а образец с  $m = 1,25$  уже не является сверхпроводником. Для сравнения несколько гетерофуллеридов с металлами 13 группы состава  $K_2M^{+3}C_{60}$  ( $M = V, Al, Ga$ ) были получены посредством обменных реакций в ТГФ. Образование таких составов предполагает формальный перенос пяти электронов, что, согласно [9], если и приведет к появлению сверхпроводящего гетерофуллерида, то с более низкой  $T_c$ . Действительно, из всех продуктов обменных реакций гомофуллеридов трикалия и трирубидия с галогенидами металлов 13 группы сверхпроводящими свойствами обладают только вещества, получаемые при взаимодействии  $K_3C_{60}$  с  $AlCl_3$  в ТГФ. Кроме того, для синтеза гетерофуллерида  $K_2AlC_{60}$  был использован новый метод синтеза, основанный на процессе термического разложения суспензии гидроксида алюминия в толуоле при 120 °С [2]. Сравнение полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости для К-Аl гетерофуллеридов представлено на рис. 3.

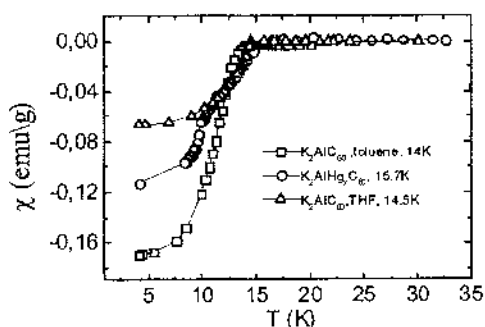


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  фуллеридов  $K_2AlC_{60}$  (полученных в растворителях толуоле и тетрагидрофуране) и  $K_2AlHg_xC_{60}$ , полученного через амальгаму

Температуры сверхпроводящих переходов К-А1 гетерофуллеридов, получаемых всеми тремя способами, как и следовало ожидать, близки друг другу.

Наряду с синтезом из амальгам применялся синтез с использованием жидких сплавов металлов с галлием (галламы). Калиевые фуллериды, полученные с использованием данного метода  $\text{KGa}_x\text{C}_{60}$  и  $\text{K}_2\text{Ga}_x\text{C}_{60}$ , оказались сверхпроводниками с  $T_c = 16,7$  и  $18$  К соответственно. В то же время, хорошо известно, что  $\text{KC}_{60}$  и  $\text{K}_2\text{C}_{60}$  не проявляют сверхпроводящих свойств. Таким образом, галлий, как и ртуть, интеркалируется в решетку фуллерита вместе со щелочным металлом и может трансформировать не сверхпроводящее вещество в сверхпроводник. С использованием галлам были получены также новые типы сверхпроводящих фуллеридов:  $\text{A}_n\text{Ga}_x\text{C}_{60}$ ,  $\text{A}_n\text{Ga}_x\text{Bi}_y\text{C}_{60}$ ,  $\text{A}_n\text{Ga}_x\text{Sn}_y\text{C}_{60}$ ,  $\text{A}_n\text{Ga}_x\text{In}_y\text{C}_{60}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}; n = 1, 2$ ) [3]. Отметим, что фуллерид  $\text{K}_2\text{In}_x\text{Ga}_y\text{C}_{60}$  ( $x, y < 1$ ) представляет собой сверхпроводник с температурой перехода  $T_c = 24,5$  К (самая высокая  $T_c$  среди фуллеридов на основе калия, не включающий атомы других щелочных металлов Rb и Cs). Кроме того, синтезированные образцы  $\text{RbGa}_x\text{C}_{60}$  и  $\text{RbGa}_x\text{In}_y\text{C}_{60}$  с орторомбической кристаллической решеткой являются сверхпроводниками с  $T_c = 9,2$  и  $7$  К соответственно. До этого были известны только два сверхпроводящих фуллериды с орторомбической решеткой, интеркалированной редкоземельными элементами:  $\text{Yb}_{2,75}\text{C}_{60}$  [12] с  $T_c = 6$  К и  $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$  [13] с  $T_c = 8$  К.

Таким образом, можно резюмировать, что применение амальгам и галлам существенно ускоряет получение фуллеридов, однородность состава полученных соединений близка к идеалу, но одновременное внедрение в решетку фуллерита небольших количеств ртути или галлия приводит к изменению составов образующихся фуллеридов, типов решеток и их сверхпроводящих свойств.

#### Литература

1. Superconductivity at 18 K in potassium-doped  $\text{C}_{60}$  / A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon [et al.] // Nature. – 1991. – Vol. 350. – P. 600–601.
2. Superconducting properties of new heterofullerides / V. A. Kulbачinskii, R. A. Lunin, I. P. Kachan [et al.] // Low Temperature Physics. – 2013. – Vol. 39, No. 1. – P. 58–65.

3. Superconductivity of heterofullerides with one or two atoms of the alkali metals and gallium, indium, bismuth or tin / R. A. Lunin, Y. A. Velikodny, B. M. Bulychev, V. A. Kulbachinskii // *Polyhedron*. – 2015. – Vol. 102. – P. 664–667.
4. Superconductivity at 40 K in cesium doped  $C_{60}$  / T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa [et al.] // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 93, No. 4. – P. 327–330.
5. Superconductivity in fullerides / O. Gunnarsson // *Reviews of Modern Physics*. – 1997. – Vol. 69. – P. 575–606.
6. Heterometallic fullerides of Fe and Cu groups with the composition  $K_2MC_{60}$  ( $M=Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+1}, Cu^{+2}, Ag^{+1}$ ) / B. M. Bulychev, R. A. Lunin, A. V. Krechetov [et al.] // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. – 2004. – Vol. 65. – P. 337–342.
7. Fullerides: Heterometallic superconductors with composition  $M_2M'C_{60}$  ( $M=K, Rb; M'=Yb, Lu, Sc$ ) / B. M. Bulychev, R. A. Lunin, V. A. Kulbachinskii [et al.] // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 53, No. 8. – P. 1686–1692.
8. Study of the paramagnetic centers in heterofullerides  $M_nM'_{3-n}C_{60}$  ( $M=K, Rb, Cs; M'=Be, Mg, Ca, Ba; n=1, 2$ ) / V. G. Kytin, B. M. Bulychev, A. V. Krechetov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 53, No. 1. – P. 30–35.
9. Сверхпроводимость и спектроскопия гомо- и гетерофуллеридов щелочных металлов и таллия / В. А. Кульбачинский, Б. М. Булычев, В. Г. Кытин, Р. А. Лунин // *Физика низких температур*. – 2011. – Т. 37, № 3. – С. 313–333.
10. Superconductivity of fullerides  $A_nHg_xC_{60}$  ( $A=K, Rb, Cs; n=2,3$ ) synthesized from amalgams / B. M. Bulychev, V. A. Kulbachinskii, R. A. Lunin [et al.] // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2010. – Vol. 18, No. 4–6. – P. 381–385.
11. Superconductivity of heterofullerides  $A_nB_mHg_xC_{60}$  ( $A=K, Rb, Cs; B=Be, Mg, B, Al, Ga, In; n=1, 2; m=1, 2; x<1$ ) / V. A. Kulbachinskii, B. M. Bulychev, R. A. Lunin, I. P. Kachan // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – Vol. 391. – P. 012173-1–012173-4.
12. Superconductivity and cation-vacancy ordering in the rare-earth fulleride  $Yb_{2.75}C_{60}$  / E. Özdas, A. R. Kortan, N. Kopylov [et al.] // *Nature*. – 1995. – Vol. 375. – P. 126–129.
13. Superconductivity at 8 K in samarium-doped  $C_{60}$  / X. H. Chen, G. Roth // *Phys. Rev. B*. – 1995. – Vol. 52. – P. 15 534–15 536.

**ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК  
НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ  
И ЕГО СПЛАВОВ**

**П. В. Фурсиков<sup>1</sup>, А. М. Фаттахова<sup>1,2</sup>, С. А. Можжухин<sup>1</sup>,  
А. А. Арбузов<sup>1</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия; fpv@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
г. Москва, Россия

*Изучены водородсорбционные свойства порошковых композитов, полученных механохимическим методом, на основе магния и сплава Mg-Ni с добавками графеноподобного материала (ГПМ) и никеля. Обсуждается характер влияния ГПМ, микроструктуры и фазового состава композитов на скорость сорбции и десорбции водорода в зависимости от условий проведения процессов.*

**Введение.** Недостатками магния как материала для компактного, безопасного и обратимого хранения водорода являются медленная кинетика процессов поглощения водорода и его выделения из гидрида, а также высокая энтальпия образования фазы  $MgH_2$  [1]. Имеется большое количество работ, в которых предлагаются комплексные подходы к устранению данных недостатков [2, 3]. Один из таких подходов заключается в создании наноструктурированных сплавов и композитов на основе магния с добавками  $3d$ -переходных металлов, например Ni, и различных углеродных материалов [1, 4–6]. При этом никель является катализатором процессов диссоциации молекулы  $H_2$  на поверхности водород-аккумулирующего материала (ВАМ), а углеродный материал за счет хорошей теплопроводности может улучшать теплоперенос между частицами порошка ВАМ [6–8].

В настоящей работе для увеличения скорости взаимодействия магниевых материалов с водородом исследованы: 1) композиты магния с графеноподобным материалом (ГПМ), 2) композиты магния с никелем и ГПМ, 3) композиты эвтектического сплава Mg–Ni с ГПМ. Ранее было показано, что ГПМ за счет 2D-протяженной структуры,

высокой удельной поверхности и теплопроводности является эффективным носителем катализатора и улучшает теплоперенос в порошке ВМ [6–8], а эвтектические сплавы Mg–Ni, состоящие из фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni, обладают высокодисперсной микроструктурой, топологические особенности которой обеспечивают эффективное расположение зерен фазы Mg<sub>2</sub>Ni в непосредственном контакте с зёрнами магния [4]. Целью работы является исследование влияния добавок ГПМ на процессы обратимой сорбции водорода композитами.

**Методика эксперимента.** Для получения композитов магния были использованы следующие материалы: 1) порошок магния с частицами диаметром 0.5–1 мм; 2) эвтектический сплав Mg(77 мас.%)–Ni (чистота металлов 99,95 и 99,99% соответственно), процедура выплавки сплава детально описана в [4]; 3) ГПМ с удельной поверхностью 620 м<sup>2</sup>/г (состав: 95 мас.% С, остальное – О и Н); 4) полученный механическим смешением композит Ni(60 мас.%) + ГПМ с размером частиц Ni 100–500 нм; 5) полученный одновременным восстановлением оксида графита и ионов Ni<sup>2+</sup> композит Ni/ГПМ с размером частиц Ni 2–15 нм, нанесенных на ГПМ (состав: 63 мас.% Ni, остальное – носитель). Методика синтеза ГПМ и композитов, а также результаты их характеристики детально описаны в [8]. Микроструктура и фазовый состав сплава Mg–Ni были охарактеризованы методами РФА (дифрактометр ДРОН-УМ2, излучение CuK<sub>α</sub>), сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА), проведенного на микроскопе Zeiss LEO SUPRA 35 при значениях ускоряющего напряжения 20 кВ с использованием приставки для регистрации характеристического излучения Oxford Instruments. Согласно полученным результатам сплав преимущественно имеет высокодисперсную эвтектическую микроструктуру и представляет собой смесь фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni. Водородсодержащие композиты были приготовлены механохимическим синтезом при 30 атм Н<sub>2</sub> в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 (массовое отношение добавка/магний или сплав Mg–Ni = 1/9, где добавка ГПМ, Ni+ГПМ, Ni/ГПМ). Микроструктура и фазовый состав композитов исследованы методами РФА, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной микродифракции (электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ). Десорбция водорода проводилась при 1 атм и 340–360 °С, а сорбция водорода – при 10 атм и 290–310 °С.

**Результаты и их обсуждение.** При дегидрировании образца  $MgH_2$  без добавок происходит образование агломератов, вызванное спеканием магниевых частиц, что приводит к значительному уменьшению скорости поглощения водорода при проведении второго и последующих циклов гидрирования (рис. 1, кривая 1). В случае композита ГПМ+Mg слои ГПМ в процессе механохимической обработки покрывают частицы  $MgH_2$ , предотвращая тем самым агломерацию частиц магния в процессе дегидрирования. Поэтому скорость поглощения водорода при проведении второго и последующих циклов гидрирования остается высокой (рис. 1, кривая 2).

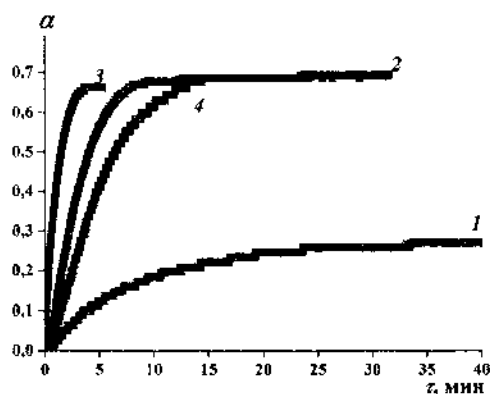


Рис. 1. Зависимость степени превращения  $Mg \rightarrow MgH_2$  от времени при проведении второго гидрирования Mg (1) и композитов, содержащих 10 мас.% ГПМ (2), Ni/ГПМ (3), Ni+ГПМ (4)

Нанесение наноразмерных частиц каталитически активного Ni на поверхность ГПМ увеличивает скорость гидрирования Mg в составе композита Mg+Ni/ГПМ более чем в 2 раза по сравнению с Mg+ГПМ, при этом высокая циклическая стабильность сохраняется (рис. 1, кривая 3). Однако добавка композита Ni+ГПМ, полученного механическим смешением ГПМ и никеля, не приводит к высоким значениям скорости гидрирования, по сравнению с добавкой Ni/ГПМ (рис. 1, кривая 4). Учитывая примерно одинаковое соотношение содержания Ni и ГПМ в таких добавках, а также размер частиц Ni, можно утверждать о более высокой активности никелевого катализатора, закрепленного на поверхности ГПМ, что свидетельствует о синергетическом эффекте Ni и ГПМ на процесс гидрирования магния [7, 8].

В случае композита сплав Mg-Ni + ГПМ в сравнении с образцом без углеродных добавок, положительный эффект теплопроводящего

ГПМ может нивелироваться влиянием, которое оказывает присутствующая в сплаве в количестве 21 мол.% фаза  $Mg_2Ni$ , поскольку в ходе сорбции и десорбции водорода при условиях, указанных выше, в композите присутствует фаза твердого раствора  $Mg_2NiH_{-0,3}$ , которая, как следует из данных работы [9], при температурах выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , в отличие от фазы  $Mg_2NiH_4$ , обладает хорошей теплопроводностью. Благодаря топологическим особенностям микроструктуры композита увеличивается эффект, который оказывает фаза  $Mg_2Ni$  на скорость сорбции и десорбции: согласно механизму, предложенному в литературе (см., например, [10]), она имеет на своей поверхности каталитические центры, облегчающие диссоциацию молекулы  $H_2$  на атомы, и обеспечивает каналы транспорта атомов  $H$  через поверхность раздела фаз  $Mg_2Ni$  и  $Mg$ .

Из результатов математической обработки кинетических кривых десорбции водорода с использованием уравнения Аврами–Ерофеева (пример для одной из них показан на рис. 2) следует, что процесс десорбции при 1 атм и температурах  $340\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$  протекает в кинетическом режиме и здесь добавки ГПМ практически не влияют на скорость дегидрирования.

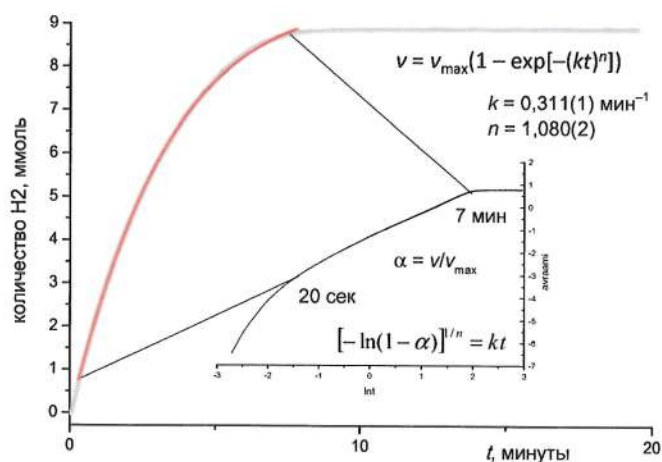


Рис. 2. Кинетическая кривая десорбции водорода из образца гидроида сплава  $Mg-Ni$  без добавок ГПМ (серая линия) и результат ее аппроксимации на указанном временном интервале (красная кривая). На вставках: полученные значения параметров уравнения Аврами–Ерофеева и кривая десорбции, представленная в координатах Аврами

Напротив, в случае сорбции при 10 атм и температурах 290–310 °С, процесс протекает преимущественно в диффузионном режиме, и добавки ГПМ могут вызывать диффузионные затруднения для транспорта водорода в приповерхностной области композита.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0089-2014-0030 и при поддержке РФФИ (проекты № 16-29-06197-офи\_м и № 18-03-01156-а). В работе было задействовано оборудование ФГБУН «Научный центр Российской академии наук в Черноголовке» (просвечивающая электронная микроскопия) и АЦКП ИПХФ РАН.

### Литература

1. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 193–199.
2. de Jongh P. E., Adelhelm P. Nanosizing and nanoconfinement: New strategies towards meeting hydrogen storage goals // ChemSusChem. 2010. Vol. 3, No. 12. P. 1332–1348.
3. Zhang J., Yan S., Qu H. Recent progress in magnesium hydride modified through catalysis and nanoconfinement // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, No. 3. P. 1545–1565.
4. Фурсиков П. В., Борисов Д. Н., Тарасов Б. П. Гидрирование наноструктурированных сплавов и композитов на основе магния // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 9. С. 1816–1824.
5. Borisov D. N., Fursikov P. V., Tarasov B. P. Influence of carbonaceous additives on hydrogen sorption properties of Mg-RE-Ni «pseudoalloys» // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 1. P. 1326–1329.
6. Lototsky M., Sibanyoni J. M., Denys R. V., Williams M., Pollet B. G., Yartys V. A. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // Carbon. 2013. Vol. 57C. P. 146–160.
7. Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В. Композиты с 2D-графеновыми структурами для водородной энергетики и катализа процессов с участием водорода // Журнал структ. химии. 2018. Т. 59, № 4. С. 861–869.
8. Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1893–1901.



9. Blomqvist H., Noréus D. Mechanically reversible conductor–insulator transition in  $Mg_2NiH_4$ . // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, No. 8. P. 5141–5148.

10. Тарасов Б. П., Клямкин С. Н., Фокин В. Н., Борисов Д. Н., Яковлева Н. А., Щур Д. В., Шилкин С. П. Аккумуляция водорода в композитах  $Mg-La(Mn)-Ni + La(Mn)Ni_5$  // Междунар. науч. журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2003. № 1. С. 42.

**АССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ  
В РАСТВОРАХ – ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР**

**А. В. Черняк<sup>1,2</sup>, И. А. Авилова<sup>1,2</sup>, Е. А. Хакина<sup>1</sup>, А. В. Жиленков<sup>1</sup>,  
П. А. Трошин<sup>3,1</sup>, В. И. Волков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

<sup>2</sup>Научный центр РАН в Черноголовке, Россия

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

sasha\_cherniak@mail.ru

*Изучалась самоассоциация производных фуллера в растворе. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля посчитаны коэффициенты диффузии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P. В рамках модели Стокса–Эйнштейна рассчитаны гидродинамические радиусы частиц в растворе. Обнаружено формирование ассоциатов размером около 5–6 нм.*

**Введение.** Известно широкое применение фуллеренов в различных отраслях науки и техники [1]. В частности, водорастворимые производные фуллеренов являются ценными материалами для биомедицинских приложений. Среди производных фуллеренов есть соединения, обладающие выраженной противораковой активностью [2, 3], противовирусные соединения [4, 5], соединения с антибактериальными свойствами [3]. Ряд производных фуллеренов используются в солнечных батареях [6, 7]. Их свойства во многом определяются процессами ассоциации в растворе. В качестве методов исследования ассоциации производных фуллеренов в растворе обычно используют методы динамического светорассеяния (ДРС) [8, 9], просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [8, 10], атомно-силовой микроскопии [9, 10]. Значительно реже используется метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) [11], однако, для данного класса объектов он имеет ряд важных преимуществ. Так, в отличие от ДРС, не требует тщательной и дорогой пробоподготовки для изучения агрегатов в несколько нм. ЯМР с ИГМП позволяет следить за диффузией всех компонент в растворе по затуханию любого сигнала в спектре высокого разрешения. Возможность изменять времена диффузии опе-

ратором позволяет в некоторых случаях оценить времена жизни ассоциатов. Цель работы – изучение процессов ассоциации ряда производных фуллеренов в растворах методом ЯМР с ИГМП в рамках модели Стокса–Эйнштейна.

**Экспериментальная часть.** Коэффициенты самодиффузии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  были измерены на спектрометре Bruker Avance-III – 400 MHz (фирмы «Bruker») с блоком импульсного градиента diff 60, позволяющего получать градиенты с максимальной амплитудой до 30 Тл/м. При проведении экспериментов использовали последовательность «стимулированное эхо» [12]. Длина градиентного импульса составляла  $\delta = 1\text{--}1,5$  мс, времена диффузии варьировали в интервале  $t_d = \Delta - \delta/3 = 10\text{--}1000$  мс.

**Соотношение Стокса–Эйнштейна** Суть изучения агрегации частиц в растворе основана на применении модели Стокса–Эйнштейна [13–15]:

$$D = \frac{kT}{n\pi\eta r_H}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $r_H$  – гидродинамический радиус исследуемой частицы,  $n$  – фактор, зависящий от соотношения размеров молекул растворителя и  $r_H$ ,  $\eta$  – вязкость раствора. Принято ориентировочно считать, что  $n = 4$  для случая «скользящих» (slip) молекул,  $n = 6$  для случая «цепляющихся» (stick) молекул.

Параметр был определен ( $n = 6$ ) по  $D$  фторированного фуллерена  $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ , структура которого установлена ( $d_H = 1,2$  нм) [16].

**Самоассоциация производных фуллерена.** Производный фуллерена I (рис. 1, а) был растворен в различных растворителях: в ДМСО- $d_6$ ; в ацетоне- $d_6$ ; в смеси растворителей ДМСО- $\text{D}_2\text{O}$  с мольным соотношением 3:1, 1:1 или 1:3. Во всех случаях для фуллерена I наблюдается экспоненциальное диффузионное затухание. В таблице представлены полученные результаты по КСД и рассчитанные по (1) размеры частиц производного фуллерена I в растворе.

Согласно полученным данным размер частиц фуллерена I в растворах ДМСО и ацетона составляет 2,3–2,4 нм. Для смеси растворителей ДМСО- $\text{D}_2\text{O}$  наблюдается заметная агрегация частиц. При этом с увеличением доли  $\text{D}_2\text{O}$  в смеси размер частиц увеличивается от 5,4 до 9,6 нм. Ввиду того, что производный фуллерена I обладает гидрофоб-

ными свойствами, стоит полагать, что молекулы воды, отталкивая от себя молекулы фуллерена, заставляет их объединяться в ассоциаты. Скорее всего, в растворе присутствуют одновременно ассоциаты разных размеров, но из-за их короткого времени жизни за время диффузионного эксперимента  $t_d$  они успевают много раз распасться. В результате рассчитанный из  $D_s$  размер ассоциатов представляет собой некую усредненную величину.

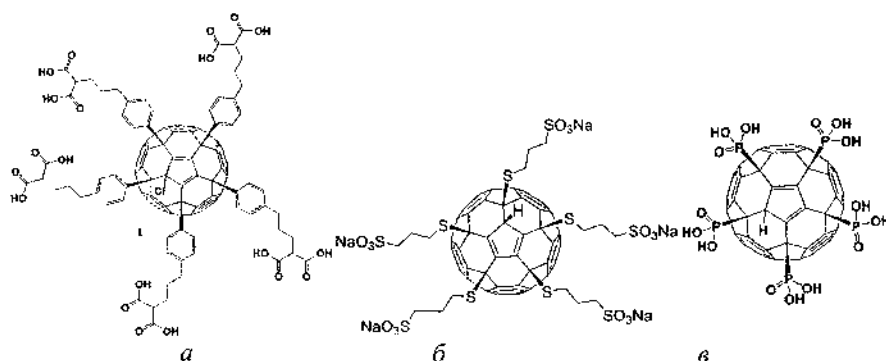


Рис. 1. Структурные формулы производных фуллеренов: а – I, б – II, в – III

Коэффициенты самодиффузии  $D_s$  и рассчитанные по формуле (2) диаметры  $d_H = 2r_H$  производного фуллерена I ( $T = 24^\circ\text{C}$ , конц. 8 мг/мл)

Растворитель	Вязкость, мПа·с	$D_s$ , м <sup>2</sup> /с	$d_H$ , нм
ацетон-d6	0,324	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \pm 0,2$
DMCO	2,20	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \pm 0,2$
DMSO:D <sub>2</sub> O=3:1	3,85	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$5,4 \pm 0,5$
DMSO:D <sub>2</sub> O=1:1	3,08	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \pm 0,6$
DMSO:D <sub>2</sub> O=1:3	1,98	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \pm 0,9$

Как показали исследования, наибольшей склонностью к ассоциации обладают водорастворимые производные фуллеренов. В настоящей работе были измерены коэффициенты самодиффузии (КСД) натриевой соли II (рис. 1, б). Были приготовлены растворы производного фуллерена II концентраций 10, 15 и 24,4 мг/мл.

Для изучения трансляционной подвижности молекул соединения II в водных растворах были получены диффузионные затухания

на ядрах  $^1\text{H}$  при различных временах диффузии. Диффузионные затухания носят сложный характер и описываются суммой двух экспонент в соответствии с уравнением [17]:

$$A(g) = p_1 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s1}) + p_2 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s2}), \quad (2)$$

где  $p_1$  и  $p_2$ ,  $D_{s1}$  и  $D_{s2}$  – относительные доли молекул (заселенности фаз) и КСД 1-й и 2-й компонент соответственно.

Значения КСД молекул соединения II в водных растворах от времени диффузии не зависят:  $D_{s1} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{s2} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ . В рамках модели Стокса–Эйнштейна были рассчитаны значения частиц  $d_H$ , образованных молекулами соединения II. Установлено, что в растворах существуют изолированные молекулы с  $d_{H2} = (0,9 \pm 0,1) \text{ нм}$  и их ассоциаты с  $d_{H1} = (5,9 \pm 0,6) \text{ нм}$ . Анализ концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии молекул соединения II показал, что с ростом концентрации размеры ассоциатов не изменяются. Относительная доля ассоциатов, образованных молекулами соединения II в водных растворах, возрастает от 0,33 до 0,40 с увеличением концентрации от 10 до 24,4 мг/мл соответственно.

Информацию об обменных процессах в водных растворах соединения II можно получить из анализа зависимости заселенности  $p$  от времени диффузии  $t_d$  [18]. Время жизни  $\tau$  ассоциатов молекул соединения II в водном растворе оценивают, используя уравнение:

$$p(t_d) = p(0) \exp\left(-\frac{t_d}{\tau}\right), \quad (3)$$

где  $p(0)$  – истинная заселенность. Полученные значения времен жизни ассоциатов, образованных молекулами соединения II в водных растворах, составили  $(350 \pm 10)$ ,  $(430 \pm 20)$  и  $(440 \pm 20) \text{ мс}$  при концентрации растворов 10, 15 и 24,4 мг/мл соответственно. Времена жизни ассоциатов были сравнимы с временами диффузии, в результате чего мы наблюдали не экспоненциальное диффузионное затухание.

Для водорастворимого фуллерена III (рис. 1, в), наоборот, из-за короткого времени жизни ассоциатов наблюдалось экспоненциальное диффузионное затухание. Полученные КСД на ядрах  $^{31}\text{P}$  – это усредненные значения, отражающие трансляционную подвижность молекул замещенного фуллерена III, входящих в состав разного размера ассо-

циатов. На рис. 2 показана концентрационная зависимость КСД фуллерена III в D<sub>2</sub>O. Было показано, что при концентрациях <3 мг/мл рассчитанный размер частиц в растворе составляет  $d_H = 1.3$  нм, что соответствует изолированным молекулам фуллерена. Затем по мере увеличения концентрации наблюдается образование ассоциатов. Максимальный рассчитанный  $d_H = 4.5$  нм достигается при концентрации 40 мг/мл. Дальнейшее повышение концентрации не ведет к увеличению  $d_H$ .

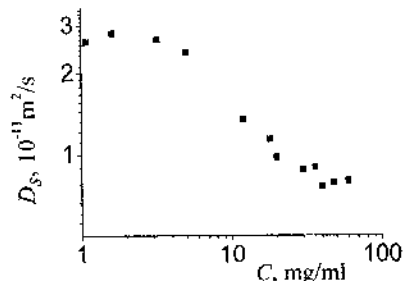


Рис. 2. Концентрационная зависимость КСД фуллерена III в D<sub>2</sub>O

Следует заметить, что полученный  $d_H = 4.5$  нм для III сопоставим по величине с  $d_H = 5.9$  для замещенного фуллерена II. Вероятно, имеет место формирование термодинамически устойчивых ассоциатов замещенных фуллеренов в воде с, возможно, схожей структурой и размером ~5 нм.

Работа поддержана РФФИ, проект № 18-32-00815 мол\_а.

### Литература

1. Langa F., Nierengarten J.-F. Fullerene Principles and Applications – Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2012. – 651 p.
2. Nakajima N., Nishi C., Li F.-M., Ikada Y. Photo-induced cytotoxicity of water-soluble fullerene // Fuller. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 4. – P. 1–19.
3. Mashino T., Nishikawa D., Takanashi K. et al. Antibacterial and antiproliferative activity of cationic fullerene derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2003. – Vol. 13. – P. 4395–4397.
4. Mashino T., Shimotohno K., Ikegami N. et al. Human immunodeficiency virus-reverse transcriptase inhibition and hepatitis C virus RNA-

dependent RNA polymerase inhibition activities of fullerene derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 15. – P. 1107–1109.

5. Bosi S., Ros T. D., Spalluto G. et al. Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2003. – Vol. 13. – P. 4437.

6. Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2017. – T. 161. – C. 102–148.

7. Castro E., Murillo J., Fernandez-Delgado O., Echegoyen L. Progress in fullerene-based hybrid perovskite solar cells // *J. of Materials Chemistry C*. – 2018. – T. 6, № 11. – C. 2635–2651.

8. Nakamura E., Isobe H. Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience // *Accounts of chemical research.* – 2003. – Vol. 36. – P. 807–815.

9. E Y., Bai L., Fan L. et al. Electrochemically generated fluorescent fullerene[60] nanoparticles as a new and viable bioimaging platform // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 819–823.

10. Guanwu W., Guoxia Z., Lifeng Y. Investigation on the aggregation properties of cationic [60]fullerene derivative // *Chinese Science Bulletin.* – 2004. – Vol. 49. – P. 1441–1445.

11. Chernyak A. V., Avilova I. A., Khakina E. A. et al. Supramolecular Self-Organization of Fullerene Derivatives in Solutions Studied by Pulsed Field Gradient NMR Technique // *Applied Magnetic Resonance.* – 2016. – Vol. 47. – Iss. 8. – P. 859–868.

12. Suh Ki-J., Hong Y.-S., et al. Water self-diffusion behavior in yeast cells studied by pulsed field gradient NMR // *Biophysical Chemistry.* – 2003. – Vol. 104. – P. 121–130.

13. Gierer A., Wirtz K. Z. Molekulare Theorie der Mikrorreibung // *Z. Naturforsch. A: Astrophys. Phys. Phys. Chem.* – 1953. – Bd. 8a. – S. 532–538.

14. Conway B. E. *Electrochemical Data.* Elsevier, Amsterdam, 1952. – 254 p.

15. Edward J. T. Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation // *J. Chem. Educ.* – 1970. – Vol. 47 (4). – P. 261–270.

16. Kawasaki S., Aketa T., Touhara H. et al. Crystal Structures of the Fluorinated Fullerenes C<sub>60</sub>F<sub>36</sub> and C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103. – P. 1223–1225.

17. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. Казанского ун-та, 1987. – 225 с.

18. Karger J., Pfeifer H., Heink W. Principles and Application of Self-diffusion Measurements by Nuclear Magnetic Resonance // Adv. Magn. Reson. – 1988. – Vol. 12. – P. 1–89.



**МАКРО-, МИКРО- И НАНОХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПРИРОДНОГО ШУНГИТА**

**Н. А. Захаров<sup>1</sup>, М. А. Орлов<sup>1</sup>, Л. И. Демина<sup>2</sup>, А. Д. Алиев<sup>2</sup>,  
М. Р. Киселёв<sup>2</sup>, В. В. Матвеев<sup>2</sup>, Т. В. Захарова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
РАН, г. Москва; zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва  
Aki\_Aliev@mail.ru

*Приведены некоторые результаты определения макро-, микро- и нанохарактеристик шунгита, полученные с использованием методов химического, рентгенофазового (РФА), термического (ДТГ, ДТА) анализов, колебательной (ИК, рамановской) спектроскопии, просвечивающей и сканирующей (СЭМ, ПЭМ) электронной микроскопии, ЭСХА.*

Шунгит является полиминеральным материалом (породой) осадочного происхождения, с комплексным изучением которого связано появление новых научных направлений в науках о Земле, медицине и создание ряда индустриальных технологий [1]. Содержание углерода, определяющего основные свойства шунгитовых пород, колеблется чаще всего от 1 до 70%, достигая в отдельных жилах 98%.

В последние годы наблюдается всплеск научного интереса к углероду шунгита (ШУ). Первоначально предложенная фуллереновая гипотеза строения ШУ была основана на данных о том, что ШУ – окаменевшее фуллеренсодержащее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации, количество фуллеренов в котором разнится от 0.0001 до 0.001 мас.% [2]. Это предполагает широкий диапазон возможного применения шунгита в металлургии, строительстве, различных отраслях химической промышленности, сельском хозяйстве, фармакологии, медицине, экологии.

По мере развития детальных исследований структуры шунгита первоначально предложенная фуллереновая гипотеза строения ШУ была постепенно заменена более общей ‘sp<sup>2</sup>-электронной’ графеновой

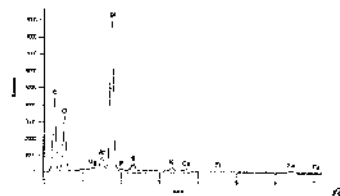
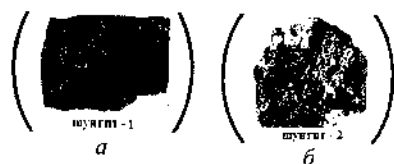
гипотезой структуры ШУ, что совпало по времени с определением новой роли графита в качестве основного сырья для графеновой технологии [3, 4]. Это открыло новые возможности использования шунгита в качестве катализаторов, сорбентов, сырья для приготовления уникальных по своим свойствам строительных, огнеупорных, кислотоупорных материалов. Графеновая гипотеза структуры ШУ получила в последние годы развитие в виде концепции о графеновых квантовых точках [5], позволяющей использовать достижения молекулярной теории графена в поиске ответа на вопрос о происхождении шунгита и причинах его уникальных свойств [6]. Структурная модель образования глобулярных частиц аморфного углерода ШУ предполагает графеновые кластеры как промежуточные элементы, из которых строится собственно углеродный материал, на формирование которого, его структуру и электронное строение важное влияние оказывает вода [7].

Многообразие морфологических форм природного ШУ (глобулярный, пачечный, чешуйчатый, пленочный [8]), отличие шунгитов различных залегающих по типу (алюмосиликатные, кремнистые, карбонатные) и количеству в них ШУ делает актуальной задачу всестороннего исследования шунгита, выделение общих для всех шунгитов физико-химических характеристик и характеристик, характерных для отдельных представителей шунгита, оценки характерных макро-, микро- и нанохарактеристик шунгитов.

Шунгитовая порода (рис. 1, *а, б*) имеет массивную, скрытокристаллическую структуру, с развитыми наложенными текстурами, обусловленными вторичными минералами, меняющееся по объему образца количественное соотношение главных породообразующих минералов (шунгита и кварца). Определенные пробы шунгитовой породы могут формировать минералы, отличающиеся содержанием шунгита и кварца, различным содержанием пирита и его ассоциацией с кварцем, типом и количеством примесных оксидов (алюминия, калия, железа, фосфора, титана, кальция, ванадия, марганца), примесных металлов (медь, никель и др.) (рис. 1, *в, г, д*). Шунгит и кварц в породе тесно сростаются, размер зерен шунгита составляет около 0,074 мкм [9].

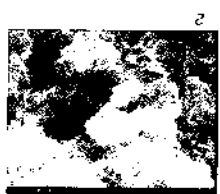
Под микроскопом в тонких шлифах фиксируется несколько разновидностей шунгита, существующих при тесном срастании, но различающихся характером отражения с преобладанием шунгита с более высоким отражением. Катрины СЭМ свидетельствуют о губчатой, глобулярной микроструктурной морфологии поверхности шунгита с

размером отдельных глобул 2–3 мкм и наличием значительного количества макро- и мезопор разного размера и формы, общее количество которых составляет порядка 50% (рис. 1, *е, ж, з*). Скопления кварца, по данным СЭМ, имеют в образце гнездовидный тонкокристаллический характер и неравномерно распределены в породе (рис. 1, *е, ж, з*). Такие элементы как Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe (рис. 1, *д*) являются породообразующими и присутствуют в матрице шунгита в виде индивидуализированных зерен размером порядка 10 мкм. Присутствие других элементов может быть обусловлено адсорбцией или захватом в ходе породообразования.

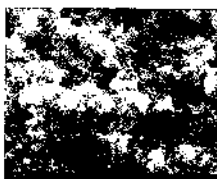


Элемент	Атомные %	Мас. %
Mg	0.11	0.17
Al	0.87	1.5
Si	11.47	20.58
S	0.64	1.30
K	0.33	0.83
Ca	0.22	0.57
Ti	0.06	0.18
Fe	0.54	1.92
C	57.47	44.05
O	28.30	28.90

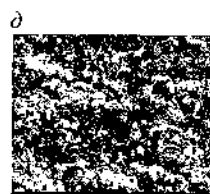
Элемент	Атомные %	Оксид	Мас. %
Mg	0.31	MgO	0.60
Al	2.33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.70
Si	27.86	SiO <sub>2</sub>	80.18
S	1.81	SO	4.16
K	0.89	K <sub>2</sub> O	2.01
Ca	0.59	CaO	1.57
Ti	0.15	TiO <sub>2</sub>	0.57
Fe	1.37	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22



----- 3 μm



----- 9 μm



----- 30 μm

Рис. 1. Фотографии матового (1) (*а*) и блестящего (с большим содержанием кварца) (2) (*б*) образцов шунгита. Спектр ЭСХА матового образца (*в*) и содержание примесных элементов (*г*) и оксидов (*д*) в разных точках пробы матового образца (1) шунгита. Морфология поверхности (*е, ж, з*) образца матового (1) шунгита

Фазой, определяющей наиболее интенсивные рентгеновские отражения дифрактограмм образцов породы шунгита (рис. 2, *a*) является  $\alpha$ -кварц ( $\text{SiO}_2$ ). Влияние второстепенных фаз на картине дифракции сказывается лишь в незначительной степени. Присутствие в незначительных количествах (0.0001–0.001 мас.% [2]) наноразмерных углеродных фаз (фуллеренов  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  (рис. 2, *б*, *в*), оксида графена (рис. 2, *г*), углеродных нанотрубок (рис. 2, *д*)) также незначительно сказывается на фоне сильных дифракционных пиков  $\alpha$ -кварца.

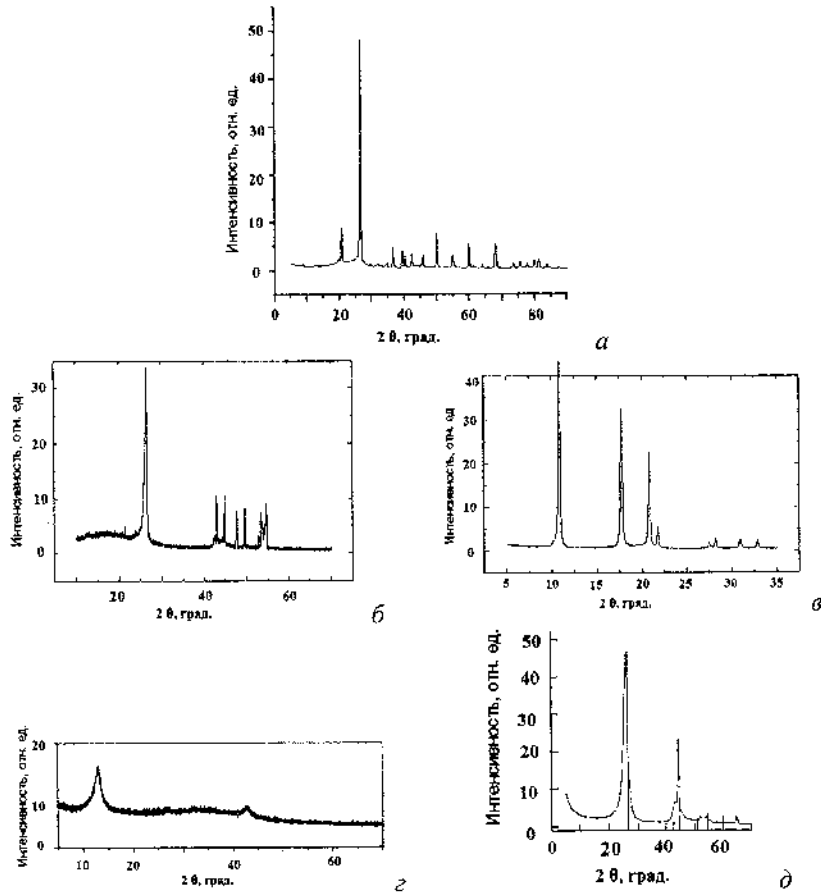


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образца 1 (рис. 1) шунгита (*a*), фуллереносодержащей сажи (*б*), фуллерена  $\text{C}_{60}$  (*в*), оксида графена (*г*); углеродных нанотрубок (*д*)

В силу высокой симметрии молекулы  $C_{60}$  только четыре из ее колебаний проявляются в ИК-спектре ( $1429$ ,  $1183$ ,  $577$  и  $528$   $cm^{-1}$ ) с шириной, изменяющейся в диапазоне  $3-10$   $cm^{-1}$  (рис. 3). Для качественного обнаружения фуллеренов в исследуемом объекте, как правило, используют градуировочный график длинноволновой полосы поглощения  $C_{60}$  при  $528$   $cm^{-1}$  (рис. 3, в).

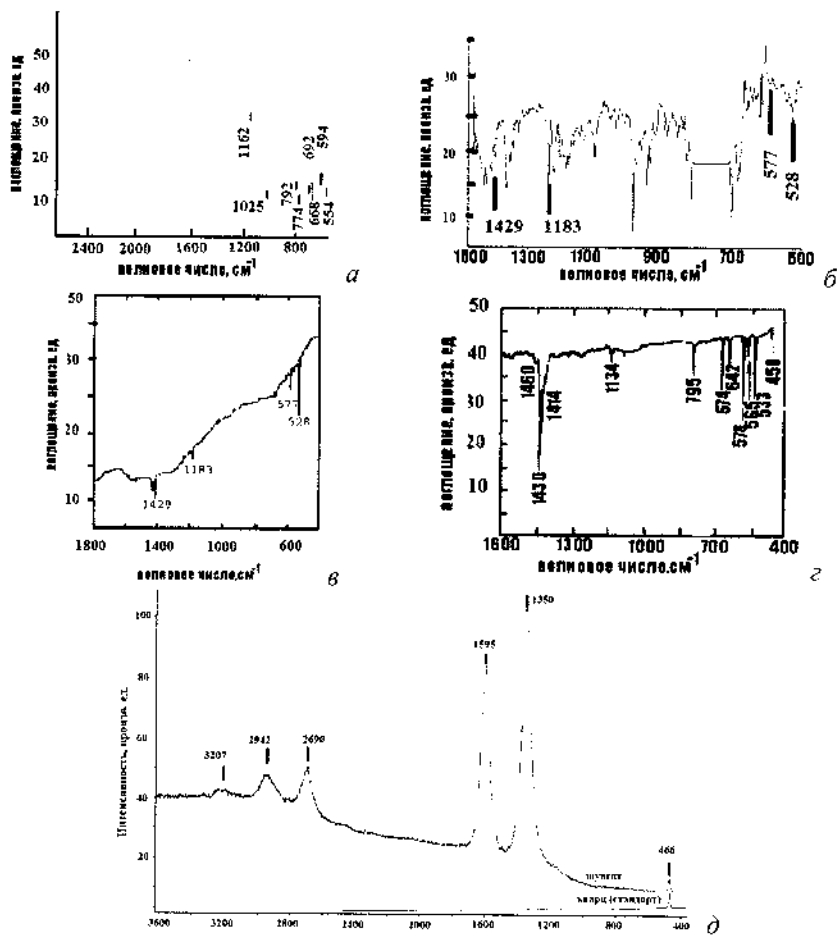


Рис. 3. ИК спектры образца 1 (рис. 1) шунгита (а), экстракта в  $CCl_4$  фуллеренсодержащего продукта каталитического синтеза фуллеренов из каменноугольной смолы (стрелками показаны четыре характеристические полосы поглощения фуллерена  $C_{60}$ ) (б), молекул  $C_{60}$  (в) и  $C_{70}$  (г) и спектр КП образца 1 (рис. 1) шунгита (д)

Однако низкое содержание (0.0001–0.001 мас.% [2]) наноуглеродных объектов в шунгите делает их практически неразличимыми на фоне других полос ИК поглощения и комбинационного рассеяния (рис. 3, а, д).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### Литература

1. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карелия, 2002. – 150 с.
2. Лукин А. Е. О происхождении шунгитов // Геологический журнал. 2005. № 4. С. 28–47.
3. Грайфер Е. Д., Макотченко В. Г., Назаров А. С. и др. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Успехи химии. 2011. № 80 (8). С. 784–804.
4. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3906–3924.
5. Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F. et al. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite // Zh. Exp. Teor. Fiz. 2014. Bd. 145, No. 5.
6. Sheka E. F., Rozhkova N. N. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide // Intern. J. of Smart and Nano Materials. 2014. P. 1–16.
7. Рожкова Н. Н. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. 2012. № 4. С. 240–251.
8. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. Vol. 39, No. 2. P. 243–256.
9. Голуб С. Л., Ульянов А. В., Буряк А. К. и др. Состав и сорбционные свойства шунгитового материала // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, № 5. С. 748–763.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТОРМОЗЯЩЕГО ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛА НА РОСТ ЗЁРЕН

В. Г. Сурсаева

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия  
sursaeva@issp.ac.ru

*Предпринята попытка оценить эффективность тормозящего влияния структурных элементов поликристалла на рост зерна. В качестве меры устойчивости структуры выбрана скорость изменения площади зерна. В данной работе дополнена иерархия эффективности фасетками и зернограничными рёбрами. Этот материал может быть использован в качестве эффективного инженерного инструмента для оценки роли дефектов кристаллов в микроструктурной устойчивости нанокристаллических и мелкозернистых материалов.*

В качестве меры стабильности микроструктуры предложено выбрать скорость изменения площади границы зерна  $dS/dt$ . Отношение скоростей изменения площади зерна для двух механизмов выбрано в качестве меры относительной эффективности тормозящего влияния. Данные о влиянии примеси [1, 2], тройных стыков [1, 3], вакансий [4] и частиц второй фазы [1, 5] приведены в табл. 1.

Известно, что из-за анизотропии зернограничных свойств могут появляться такие микроструктурные детали, которые раньше не рассматривались как тормозящие факторы, например, зернограничные фасетки и зернограничные рёбра. Они образуются, когда поверхностная энергия сильно зависит от пространственной ориентации (зернограничная инклинация  $\psi$ ) границы зерна. Теоретическая основа для изучения влияния фасеток и рёбер была развита недавно [6, 7], рассматривая зернограничную полупетлю с фасетками и рёбрами (рис. 1). Вершина полупетли представляет собой плоский участок-фасетку, ограниченную двумя зернограничными рёбрами А и Б, образованными фасеткой и криволинейными сегментами границы. Самый важный вывод теоретического рассмотрения заключается в том, что длина фасетки  $l$  может меняться в ходе зернограничной миграции в зависимо-

сти от отношения подвижностей ( $m_j/m_f$ ) или ( $m_b/m_r$ ) скруглённого сегмента границы зерна ( $m_b$ ) к подвижности фасетки ( $m_f$ ) или ребра ( $m_r$ )

Таблица 1

Эффективность торможения роста зёрен

Механизм торможения	Мера тормозящего влияния	Численные оценки
Примесью [1, 2]	$\lambda_{imp,b} = \frac{\left(\frac{dS}{dt}\right)_{imp}}{\left(\frac{dS}{dt}\right)_{c=0}} =$ $= \frac{\frac{m_b(c)\gamma_b\pi}{3}(n-6)}{\frac{m_b\gamma_b\pi}{3}(n-6)} = \frac{m_b(c)}{m_b}$	$\lambda_{imp,b} = 1.7 \cdot 10^{-4}$
Тройными стыками [1, 3]	$\lambda_{ij,b} = \frac{dS_{ij}}{dt} / \frac{dS_b}{dt} =$ $= \frac{-m_j\gamma_b\bar{R}n\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right)\left[2\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)-1\right]}{\frac{m_b\gamma\pi}{3}(n-6)} =$ $= \lambda_{ij,b} = \lim_{n \rightarrow 6} \frac{\frac{d}{dn}\left(\frac{dS_{ij}}{dt}\right)}{\frac{d}{dn}\left(\frac{dS_b}{dt}\right)} = \frac{3m_j\bar{R}}{4m_b} = \frac{3}{4}\Lambda$	$\lambda_{ij,b(200^\circ C)} \approx 10^{-12}$ $\lambda_{ij,b(300^\circ C)} \approx 10^{-9}$
Вакансиями [4]	$\lambda_{vac,b} = \frac{m_{beff}\gamma\pi(n-6)/3}{m_b\gamma\pi(n-6)/3} =$ $= \frac{1}{36} \frac{D_{SD}}{A_b} \frac{\bar{R}\gamma}{NkTZ(\beta\delta)^2}$	для $R \approx 10^{-8} \text{ м}$ $\lambda_{vac,b} \approx 10^{-5}$
Частицами второй фазы [1, 5]	$\lambda_{part-b} = \frac{m_{beff}}{m_b} = \frac{m_p(r)}{n} \frac{1}{m_b} =$ $= \frac{2}{3} \frac{\delta}{r^2} \frac{D_s\Omega_a}{kTm_b} \frac{c_\beta - c_A}{c_0 - c_A}$	$\lambda_{part,b} = \frac{10^{-15} \text{ м}^2}{r^2}$



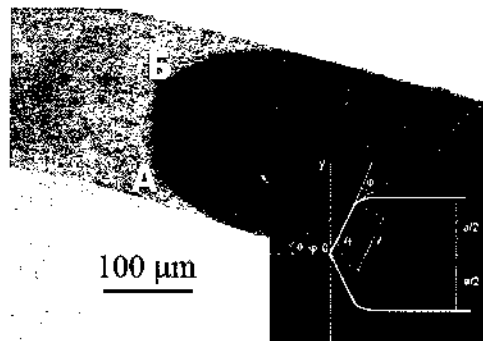


Рис. 1. Форма зернограничной полупетли при  $T = 375^\circ\text{C}$  с фасеткой и рёбрами А и Б. Геометрия зернограничной полупетли с фасеткой и рёбрами

Сложность анализа влияния на рост зёрен фасеток заключается в том, что фасетка всегда ограничена зернограничными рёбрами с двух сторон.

Методика исследования движения границы зерна с фасеткой и рёбрами на плоских бикристаллах в форме полупетли подробно изложена в [6, 7]. Согласно разработанной нами теории из экспериментальных значений длины фасетки и углов в вершине была получена температурная зависимость отношения подвижности фасетки к подвижности криволинейного участка границы,  $(m_b/m_f)$ . В работе [7] нам удалось выделить подвижность собственно фасетки  $m_f = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ . Параметр торможения роста зёрен фасетками  $\Lambda_f = am_f/lm_b$ , где  $a$  – ширина зерна,  $l$  – длина фасетки,  $m_b$  зависит не только от размера фасеток, но и от отношения подвижностей фасеток и свободных от фасеток границ. В работе [8] экспериментально определены значения отношения подвижности фасетки к подвижности скруглённой части границы  $(m_f/m_b)$ . Для границ наклона  $[10\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}0]$  при предплавильных температурах. Сравнение отношения подвижностей фасетки и скруглённой части  $(m_f/m_b)$ . Границы наклона  $[10\bar{1}0]$  и границы наклона  $[11\bar{2}0]$  при температурах 395 и 405 °С показывают, что для обеих температур для границы наклона  $[11\bar{2}0]$  они выше, чем для границ наклона  $[10\bar{1}0]$  (табл. 2). Это означает, что искривлённая часть границы  $[11\bar{2}0]$  менее подвижна, чем границы  $[10\bar{1}0]$ . Поэтому она медленнее принимает стационарную форму и тормозит принятие фасеткой стационарного значения.

Отношение подвижностей фасетки и границы без фасетки

Тип границы	$m_f/m_b$	
	$T = 395 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 405 \text{ }^\circ\text{C}$
$[10\bar{1}0]$	5	3
$[11\bar{2}0]$	9	4.5

Была сделана попытка с помощью компьютерного моделирования показать влияние подвижности фасеток на рост зёрен. Для компьютерного моделирования использовали сетчатую модель, так как в ней есть возможность рассмотреть зависимость энергии границы от положения границы. Детали можно посмотреть в работах [9]. Очевидно, что равновесная форма движущейся полупетли меняется для различных значений ( $m_f/m_b$ ) (рис. 2). Скорость уменьшения площади внутреннего зерна сильно зависит от подвижности фасетки (рис. 3). Очевидно, что растущая подвижность фасетки влияет на движение границы зерна меньше, чем растущая подвижность скруглённого участка границы. Эффективность влияния фасетки снижается более медленно с увеличением ( $m_b/m_f$ ), чем это имеет место при росте ( $m_f/m_b$ ).

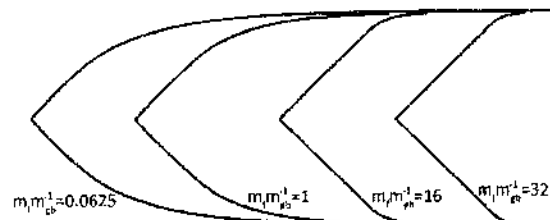


Рис. 2. Равновесная форма движущейся границы зерна для различных отношений подвижностей  $m_f/m_b$ , полученная при компьютерном моделировании

Фасетки, как правило, ограничены с обеих сторон зернограничными рёбрами. Рёбра, как показано в работе [10, 11] остаются в материале и после исчезновения фасеток. В работе [10] впервые экспериментально определена подвижность зернограничного ребра на индивидуальной границе наклона  $[11\bar{2}0]$ . Показано, что наличие зернограничного ребра на границе снижает подвижность зернограничной сис-

темы на два порядка. Параметр торможения зернограничным ребром составляет 1.35–1.89. В работе [11] экспериментально определена подвижность зернограничного ребра на индивидуальной границе наклона  $[10\bar{1}0]$ . Показано, что наличие зернограничного ребра на границе снижает подвижность зернограничной системы на порядок. Впервые продемонстрировано, что параметр торможения зависит от формы составляющих ребро границ. Параметр для ребра искривлённая граница – фасетированная (3.6–2.4) выше, чем для ребра, состоящего из искривлённых сегментов (1.8–1.3). Это означает, что в первом случае ребро меньше тормозит, чем во втором (табл. 3). Присутствие фасетки как составляющей ребра снижает торможение ребром.

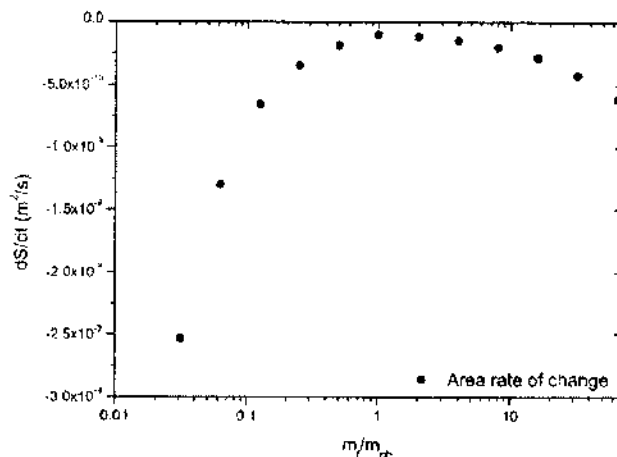


Рис. 3. Скорость изменения площади внутреннего зерна от отношения подвижностей  $m_i/m_b$

Таблица 3

Эффективность торможения фасетками и рёбрами

Механизм торможения	Мера тормозящего влияния, параметр торможения	Численные оценки, при 395–405 °С
Фасетками [8]	$\Lambda_f = \frac{m_f a}{m_b \ell}$	$\Lambda_f = 1-9$
Зернограничными рёбрами [11]	$\Lambda_r = \frac{\theta}{\cos \theta} = \frac{m_r a}{m_b}$	$\Lambda_r = 1-3.6$

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00248).

Автор благодарит L. A. Barrales-Mora (<sup>3</sup>Institut für Metallkunde und Metallphysik, RWTH Aachen, Germany) за проведение компьютерного моделирования процесса влияния фасеток и рёбер на рост зёрен.

### Литература

1. Shvindlerman L. S., Gottstein G. Efficiency of Drag Mechanisms for Inhibition of Grain Growth in Nanocrystalline Materials // *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004. Vol. 95, No. 4. P. 239–241.
2. Molodov D. A., Czubyko U., Gottstein G., Shvindlerman L. S. On the effect of purity and orientation on grain boundary motion // *Acta Materialia*. 1998. Vol. 46, No. 2. P. 553–564.
3. Protasova S. G., Gottstein G., Molodov D. A. Sursaeva V. G. Shvindlerman L. S. Triple Junction Motion in Aluminum Tricrystals // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 2519–2525.
4. Estrin Y., Gottstein G., Rabkin E., Shvindlerman L. S. On the kinetics of grain growth inhibited by vacancy generation // *Scripta mater.* – 2000. Vol. 43. P. 141–147.
5. Gottstein G., Shvindlerman L. S. Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. Boca Raton: CRC Press; 1999.
6. Sursaeva V. G., Straumal B. B., Gornakova A. S., Shvindlerman L. S., Gottstein G. Effect of faceting on grain boundary motion // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. C. 2728–2734.
7. Sursaeva V. G., Gottstein G., Shvindlerman L. S. Effect of the First Order Ridge on Grain Boundary Motion in Zn // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 41. C. 7725–7729.
8. Сурсаева В. Г., Прокофьев С. И. Фасетирование движущейся границы зерна и его влияние на кинетические свойства границы // *Изв. РАН. Серия физ.* 2017. № 11. С. 1534–1537.
9. Barrales Mora L. A., Mohles V., Gottstein G., Shvindlerman L. S. Network and Vertex Models for Grain Growth / Eds. D. U. Furrer, S. L. Semiatin // *Fundamentals of Modeling for Metals Processing*, ASM Handbook. Ohio: ASM International. 2009. T. 22.

10. Сурсаева В. Г., Страумал А. Б. Термодинамические и кинетические свойства зернограничного ребра на границе наклона  $[11\bar{2}0]$  в цинке // Изв. РАН. Серия физ. 2018. № 9. С. 5–9.

11. Sursaeva Vera, Gornakova Alena, Muktepavela Faina. Grain boundary ridges slow dawn grain boundary motion: In-situ observation // Materials Letters. 2014. No. 124. С. 24–27.

## НАНОСТРУКТУРНОЕ АНОДИРОВАНИЕ СПЕЧЕННОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИДА ТИТАНА

К. В. Степанова<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1</sup>, Х. Петтерссон<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Университет г. Хальмстад, Швеция  
lady.cristin4ik@yandex.ru

*Работа посвящена анодированию сплава TiAl во фторсодержащих электролитах. Полученные результаты исследований нанопористых оксидных пленок гетерогенного состава, сформированных анодированием жаропрочного порошкового TiAl, свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения анодированного порошка алюминид титана.*

Алюминид титана  $\gamma$ -TiAl (33 до 46 вес.% Al) обладает жаропрочностью и жаростойкостью, сравнимой с никелевыми суперсплавами [1], а предварительное нанесение на поверхность защитных покрытий увеличивает температурный интервал эксплуатации до 1073–1173 К [1]. Учитывая сложность предлагаемых технологий нанесения защитных покрытий, разработка более простых методов является актуальной проблемой для реализации высокотемпературных применений  $\gamma$ -TiAl. Известно [2, 3], что с помощью электрохимического анодирования во фторсодержащем растворе 10% $H_2SO_4$  + 0,15% $HF$  возможно получение самоорганизованных оксидов с нанопористой или нанотрубчатой мезоструктурой на поверхности алюминид титана. Показано [2], что на поверхности TiAl (36 вес.% Al) образуется пористая пленка, состоящая из оксидов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в примерно равном соотношении.

Весьма перспективно использование образцов из спеченных порошков алюминид титана. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность, а соответственно, улучшить биосовместимость, каталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала.

Изучение закономерностей роста самоорганизованных наноструктурированных анодно-оксидных пленок (АОП) на порошковом TiAl является весьма актуальной задачей, поскольку открывает перспективы создания новых фотокаталитически активных наноматериалов.

Известно, что нанокристаллический TiO<sub>2</sub> проявляет фотокаталитическую активность [4] под действием УФ-облучения. Приоритетным направлением последних лет является поиск путей создания оксидов титана с фотокаталитической активностью не только в УФ, но и видимом, и даже инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения [5]. Перспективным является также получение нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку при этом возможны дополнительные межзонные переходы, уменьшающие оптическую ширину запрещенной зоны (E<sub>g</sub>) и сдвигающую диапазон фотокаталитической активности в видимую область спектра [6]. Поскольку при анодировании алюминидов титана формируются нанопористые АОП гетерогенного состава, содержащие наряду с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также и TiO<sub>2</sub> [2], то актуальность изучения закономерностей формирования нанопористых оксидных пленок при анодировании алюминидов титана, их структуры на атомном и мезоскопическом уровнях, не подлежит сомнению.

Объектами исследования являлись нанопористые АОП, сформированные анодированием плоских (группа I) и прессованных порошковых образцов с удельной поверхностью 1600 см<sup>2</sup>/г (группа II) сплава Ti-40 вес.% Al в растворах 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15% HF и в C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> + 0,25% NH<sub>4</sub>F. Изучено влияние параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ . Особенности процесса оксидирования образцов группы I подробно описаны в [7, 8], а порошкового TiAl – в [9]. Анализ кинетических зависимостей для различных режимов анодирования позволил определить оптимальные условия (значение плотности тока или напряжения), при которых ход кривых соответствовал типичным зависимостям, наблюдаемым при формировании нанопористых анодных оксидов. Исследование кинетики роста дополнялось изучением строения поверхности полученных оксидных пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JEOL JSM-6480LV и FIB/SEM FEI Nova NanoLab 600 (г. Хальмстад, Швеция). Параллельно оценивался химический состав образцов с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА). Толщина оксидных пленок группы II определялась по СЭМ-

изображениям сломов образцов. Для образцов группы I толщина оценивалась по степени поглощения рентгеновских лучей (РСА).

На основе зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ , полученных при различных условиях процесса были установлены оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию нанопористых оксидных пленок на  $\gamma$ -TiAl. Так, было показано, что анодирование в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$  при напряжении  $U_a = 20$  В, а в  $C_2O_2H_6 + 0,25\%NH_4F$  при  $U_a = 28$  В формирует на поверхности Ti-40вес.% Al рентгеноаморфные самоорганизованные оксидные пленки со слабоупорядоченной («аморфной») мезоструктурой пористого слоя (рис. 1).

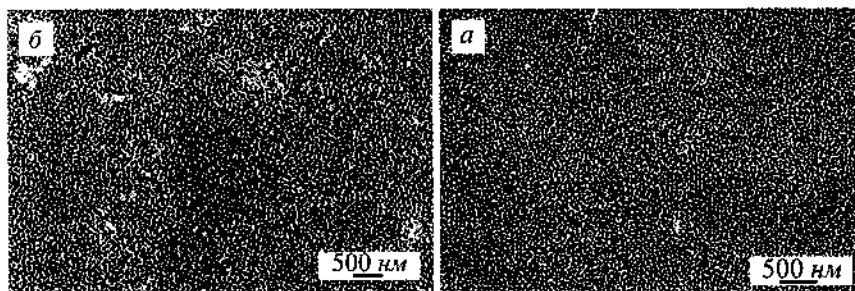


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пористого слоя АОП, сформированной анодированием Ti-40вес.% Al в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ ,  $U_a = 20$  В, 20 мин (а) и в  $C_2O_2H_6 + 0,25\%NH_4F$ ,  $U_a = 28$  В в течение 6 ч (б)

При оптимальных условиях в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$  образуется нанопористая АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром  $\langle d_n \rangle \cong (50 \pm 10)$  нм (рис. 1, а). Тогда как (рис. 1, б) анодирование в  $C_2O_2H_6 + 0,25\%NH_4F$  в течение 6 ч приводит к росту нанопористого оксидного слоя  $\delta \sim 20$  мкм и величиной  $\langle d_n \rangle = (65 \pm 15)$  нм. При этом необходимо отметить, что кратковременное (20 мин) анодирование в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$  позволяет создать на поверхности образцов Ti-40вес.% Al АОП толщиной до  $\delta \sim 500$  нм с открытыми наноразмерными порами, тогда как на отдельных участках поверхности регулярно-пористого слоя оксидных пленок, сформированных в  $C_2O_2H_6 + 0,25\%NH_4F$ , присутствует дополнительный, «дефектный» слой оксида, который ранее был выявлен при анодировании титана в том же электролите [8]. Данные ЭДСА свидетельствуют, что элементный состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, количественно соответствующих совокупности  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в примерно



равном соотношении, что согласуется с данными [2, 3]. Дополнительно обнаружено присутствие F.

Таким образом, при анодировании в оптимальных условиях образцов  $\gamma$ -TiAl (группа I) формируются нанопористая АОП гетерогенного состава. Более технологичным является анодирование в водном электролите поскольку оно позволяет в течение малого промежутка времени создать на поверхности сплава рентгеноаморфную АОП с открытыми наноразмерными порами.

Далее были изучены особенности формирования АОП при анодировании образцов группы II во фторсодержащих электролитах. Установлено, что для получения кинетических зависимостей, типичных для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ , оптимальным является анодирование в вольтстатическом режиме при значении напряжения  $U_a(t) = 15$  В и гальваностатическом режиме при величине плотности тока  $j_a(t) = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>.

Методом СЭМ показано, что размер частиц исследованных порошков находится в диапазоне от 1 до 20 мкм, при преобладании мелкодисперсной фазы (рис. 2, а). После анодирования в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$  на поверхности частиц порошка четко проявляется нанопористый рельеф оксида (рис. 2, б) толщиной  $\delta \cong 300-350$  нм. Статистический анализ дает величину эффективного диаметра пор  $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$  нм. Отсюда следует, что в результате анодирования площадь поверхности образцов порошкового сплава Ti-40вес.%Al увеличивается примерно в 20 раз.

Из-за высокой вязкости раствора при анодировании образцов группы II в органических фторсодержащих электролитах формирование АОП происходит лишь в тонком поверхностном слое порошковых образцов. Необходимо отметить, что для АОП характерно присутствие неоднородного поверхностного слоя (толщиной до 500 нм), в трещинах которого четко наблюдается регулярно-пористый рельеф оксида с размерами пор 40–80 нм.

Данные ЭДСА свидетельствуют, что оксидные пленки, сформированные в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ , в основном состоят также из  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в соотношении 1:1. Следует отметить, что в АОП, сформированных в  $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ , обнаружено незначительное содержание серы, а для АОП в  $C_2O_2H_6 + 0,25\%NH_4F$  – присутствие фтора. Наличие в составе пленки данных элементов может быть обсуждено с

точки зрения встраивания анионов электролита в АОП при анодировании образцов группы II.

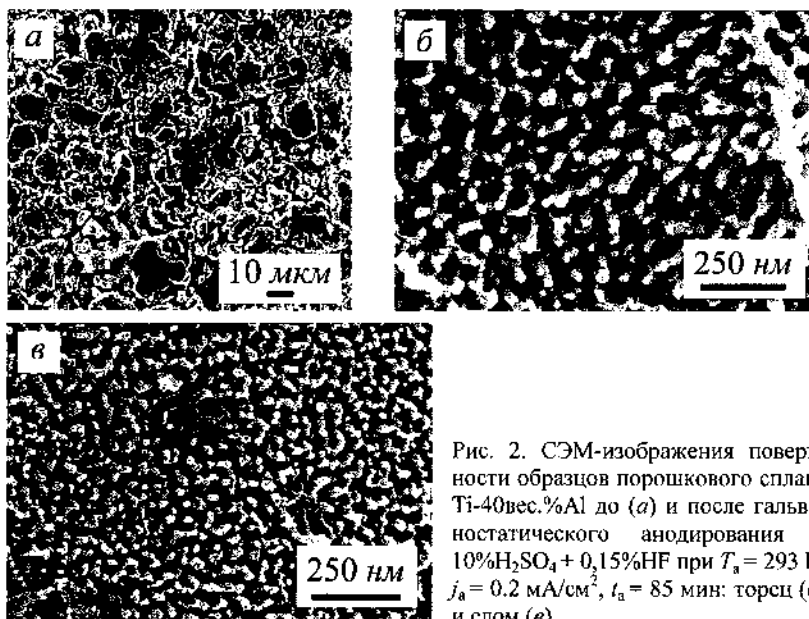


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40вес.%Al до (а) и после гальваностатического анодирования в 10% $H_2SO_4$  + 0,15%HF при  $T_a = 293$  К,  $j_a = 0.2$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_a = 85$  мин: торца (б) и слом (в)

Таким образом, анодирование в 10% $H_2SO_4$  + 0,15%HF в гальваностатическом режиме при  $j_a = 0.2$  мА/см<sup>2</sup>, а также вольтстатическом режиме при  $U_a = 60$  В в  $C_2O_2H_6$  + 0,25% $NH_4F$  приводит к росту на поверхности порошкового  $\gamma$ -TiAl рентгеноаморфной оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной от 0.3 до 1 мкм.

Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего изучения анодированного порошка алюминид титана.

### Литература

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
2. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys // *Electrochem. Comm.* – 2007. – Vol. 9. – P. 2397–2402.

3. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from Nanopores to Nanotubes: Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium/Aluminides // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 3245–3247.
4. Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 9385–9454.
5. Chen X., Liu L., Liu Z., Marcus M. A., Wang W.-C., Oyler N. A., Grass M. E., Mao B., Glans P.-A., Yu P. Y., Guo J., Mao S. S. Properties of Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles through Hydrogenation // *Scientific Reports.* – 2013. – Vol. 3, No. 1510. – P. 1–7.
6. Li F., Zhao Y., Hao Y., Wang X., Liu R., Zhao D., Chen D. N-doped P25 TiO<sub>2</sub>-amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity // *J. of Hazardous Materials.* – 2012. – Vol. 239–240. – P. 118–127.
7. Степанова К. В. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве титан-алюминий. Дис. ... канд. тех. наук. Петрозаводск, 2016. – 162 с.
8. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 6–27.
9. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al // *Уч. зап. ПетрГУ. Серия Естественные и технические науки.* – 2015. – Т. 147, № 2. – С. 81–86.

## ОБЪЕМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЗАЩИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В. И. Папушой<sup>1</sup>, В. А. Карпович<sup>1</sup>, В. Б. Оджаев<sup>2</sup>, В. А. Бородуля<sup>3</sup>,  
О. С. Рабинович<sup>3</sup>, И. И. Азарко<sup>2</sup>, Н. В. Любецкий<sup>2</sup>, В. Н. Родионова<sup>1</sup>,  
Г. И. Волынец<sup>2</sup>, В. С. Шляхтенюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «АЛЕВКУРП», г. Минск, Республика Беларусь  
info@alevkurp.by

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный университет», г. Минск

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

*Представлены характеристики первых отечественных объемных материалов электромагнитной защиты на основе наноструктурированного углерода. Разработанные радиопоглощающие наноуглеродные композитные материалы относятся к новому классу дешевых радиопоглощающих материалов с высокими техническими параметрами, технология изготовления которых полностью готова для внедрения и выпуска на предприятиях Республики Беларусь, ближнего и дальнего зарубежья.*

Научно-технический прогресс, обусловленный эффективным использованием достижений электроники, радиотехники, вычислительной техники, во многом оказался возможным благодаря уровню и темпам исследований в области создания материалов для этих отраслей техники. Так, например, разработка новых материалов для решения проблемы уменьшения помех и электромагнитной совместимости устройств становится весьма актуальной в связи с развитием и увеличением мощности устройств СВЧ-радиоэлектроники, приводящих к тому, что возникающее при их работе электромагнитное излучение на частотах высших типов гармоник создает значительные помехи радиоэлектронной аппаратуре. Важную роль в этих областях приобретают материалы, эффективно поглощающие сверхвысокочастотные (СВЧ) электромагнитные излучения [1–3]. Радиопоглощающие материалы (РПМ) СВЧ-диапазона являются также незаменимыми в радиолокации и специальной технике [4–6]. За рубежом интенсивно ведутся

работы по созданию военной техники с противорадиолокационными покрытиями, в частности, в США по программе «Стелс» [7, 8]. Существенное снижение взаимных помех в передающих и приемных трактах устройств, работающих в диапазоне 8–78 ГГц, возможно за счет применения углеродных наноматериалов нового поколения, обеспечивающих расширение функциональных и тактико-технических возможностей электронных средств спецтехники. Радиопоглощающие материалы (РПМ) – это материалы, состав и структура которых обеспечивает эффективное поглощение (при незначительном отражении) электромагнитной энергии (ЭМИ) в определенном диапазоне длин радиоволн. При взаимодействии электромагнитного поля с РПМ проявляются эффекты поглощения, рассеяния и интерференции радиоволн.

Спектр применения радиопоглощающих материалов довольно широк. РПМ используют для:

- уменьшения эффективной отражающей поверхности наземных, морских, летательных и других объектов с целью противолокационной маскировки;
- оборудования испытательных камер в области антенной техники, в радиотехнической аппаратуре, в антенно-фидерных трактах, в защитных конструкциях и устройствах, препятствующих проникновению электромагнитного поля;
- решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств;
- защиты компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа;
- защиты биологических объектов от электромагнитного излучения (биологическая безопасность).

Объемные материалы электромагнитной защиты представляют собой многокомпонентные композиционные материалы, в состав которых входят неметаллическая матрица и мелкодисперсные порошкообразные или дискретные проводящие наполнители или их сочетание (углеродосодержащие составляющие, ферромагнитные наночастицы, наночастицы металлов и др.). Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками. В качестве полимерного связующего практически всегда используют различные низковязкие реактопласты невысокой

молекулярной массы (эпоксидные, фенолформальдегидные, кремний-органические, полиэфирные и др.), которые после формования изделия отверждаются химическим путем. Таким образом, технологический процесс получения объемных материалов электромагнитной защиты на основе композиционных полимерных материалов делится на два этапа: получение заготовки заданной конфигурации и формование заготовки. Полимерные композиционные материалы после отверждения являются твердыми телами. Характеристики готового изделия (такие как габаритные размеры, форма, объемы выпуска) обуславливают выбор состава композиции, способа ее получения и формования.

Ранее наиболее распространенными поглощающими компонентами являлись: углерод технический (сажа), графит, карбонильное железо, а в качестве связующей основы – диэлектрические материалы. Существующие радиопоглощающие материалы на основе карбонильного железа и диэлектрических материалов, например типа ХВ-3, 2; ПМ-3, 2 и т. д., выполняются с определенными значениями диэлектрической и магнитной проницаемостями. Эти материалы тяжелы и обладают невысокими поглощающими характеристиками. Известны, например, клинообразные, конические и пирамидальные объемные поглотители электромагнитных волн, в которых поглотитель выполняется из пенопласта с наполнителями. Из пенопласта вырезают фасонные элементы (поглощающие пластины, которые состоят из пластины-основания с квадратной поверхностью и возвышающимися над основанием клинообразными, коническими или пирамидальными поглощающими элементами). Поглощающие пластины погружают в смесь лаков с наполнителем (графитом или сажой), кроме того, в поглотитель входят клеящие вещества, служащие для связывания наполнителя, и противовспениватель. Недостатком данных поглотителей является то, что они имеют большой удельный вес из-за дополнительно вводимых смеси лака и клеящих веществ, а также нестабильность характеристик, зависящих от качества пропитки.

На протяжении более 40 лет в измерителях флюктуаций сигналов, а также в другой радиоизмерительной аппаратуре применяются серийно выпускаемые поглотители электромагнитных волн (ПЭВ) марки ПМ-1, 2, 2У, 3, содержащие карбонильное железо Р-10. Недостатком данных поглотителей является нестабильность коэффициента отражения, разброс по толщине пластин, поставляемых в готовом виде, (например, от 1,83 до 2,03 мм для ПМ-3,2 – фактические данные по

анализу готовой продукции), потери материала вследствие механической обработки пластин, а также большая трудоемкость изготовления изделий [9, 10].

Из разрабатываемых в России РПМ основная масса не эффективна в диапазоне от единиц до нескольких сотен ГГц. Материал ВРБ-1 (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, <http://www.viam.ru>), работающий в диапазоне 0,025–37,5 ГГц, имеет большой вес и цену на уровне импортных аналогов. Поглощение – 12 дБ. Толщина покрытия 350 мм. Вес 42 кг/м<sup>2</sup>. Ведущим производителем РПМ на мировом рынке является фирма TDK (Япония) (<http://www.tdkrfsolutions.com>). Она выпускает широкую номенклатуру РПМ, в том числе, на основе наноуглеродных порошков. Класс выпускаемого изделия – IS, IP, IB, ICT, IJ, IR и другие определяется материалом-основой данного РПМ. Например, класс материалов IP, выполненный на основе пенополистирола, градиентного типа и имеет поглощение не менее 10 дБ на частотах 0,5–40 ГГц. Отличается высокими ценой и массогабаритными характеристиками: толщина 450–945 мм, вес 12–22 кг/м<sup>2</sup>. Стоимость до 5 тысяч долларов за 1 м<sup>2</sup>. Стоимость российских РПМ в настоящее время составляет от 60 000 до 100 000 руб. за 1 м<sup>2</sup> в зависимости от изготовителя и технических и эксплуатационных характеристик РПМ. Стоимость разработанного нами отечественного РПМ на основе углеродных наноматериалов в 3 раза дешевле.

При изготовлении объемных материалов электромагнитной защиты на основе наноструктурированных материалов и полимерных связующих мы использовали технологию контактного формования. Данная технология обладает оптимальным соотношением возможности получения заказной продукции (возможность изменения свойств получаемых полимерных композиционных материалов, прочностью изделия, повторяемостью продукции), характеристик технологического процесса (производительность, продолжительность отверждения), отсутствием многостадийности технологического процесса, невысокой стоимостью оборудования, отсутствием жестких требований к квалификации персонала по сравнению с методами формования под давлением в закрытой форме, намоткой, пултрузией и др. Стоимость объемных материалов электромагнитной защиты, изготовленных по разработанной технологии, определяется, главным образом, стоимостью материалов и сложностью конечного изделия с точки зрения как технических, так и конструктивно-эксплуатационных требований.

Первоначально были исследованы электрофизические характеристики в диапазоне частот от 8 до 78 ГГц трех экспериментальных партий углеродных наноматериалов, изготовленных в Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Углеродный наноматериал (УНМ) является наноструктурированным компонентом изготовления объемных материалов электромагнитной защиты. Введение УНМ в композиционные материалы дает повышение их поглощающей способности по отношению к высокочастотному электромагнитному излучению, увеличение прочности, тепло- и электропроводности композитов. Углеродный наноматериал, предназначенный для изготовления материалов электромагнитной защиты представляет собой высокоструктурированный материал с высоким показателем дисперсности и имеет следующие характеристики: насыпная плотность 0,05–0,12 г/см<sup>3</sup>; поглощение электромагнитной энергии в диапазоне частот от 8 до 78 ГГц – не менее 40 дБ.

Электронно-микроскопические фотографии экспериментальных партий углеродных наноматериалов приведены на рис. 1. С использованием данного УНМ были изготовлены экспериментальные образцы объемных поглотителей электромагнитной энергии, представленные на рис. 2.

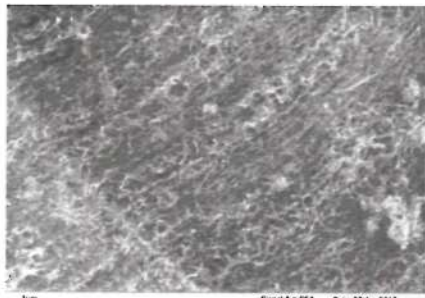
Первоначальными электрофизическими параметрами, характеризующими радиоматериалы, с точки зрения практического использования их в сверхвысокочастотном диапазоне, являются коэффициент отражения и ослабление. Результаты исследовательских испытаний электрофизических характеристик экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты:

1. Ослабление электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 8,0–12,05 ГГц превышает 20,0 дБ (минимальное значение 22,1 дБ, максимальное 25,9 дБ).

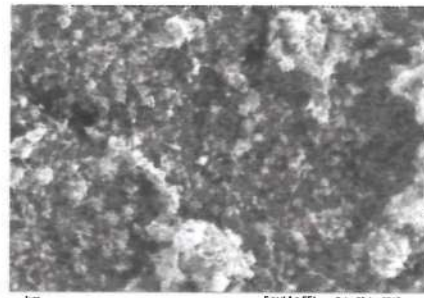
2. Коэффициент отражения электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 8,0–12,05 ГГц не превышает 10,0 дБ (минимальное значение 10,1 дБ, максимальное 11,2 дБ).

3. Ослабление электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 12,05–17,44 ГГц превышает 20,0 дБ (минимальное значение 21,8 дБ, максимальное 24,4 дБ).





№ 1



№ 2

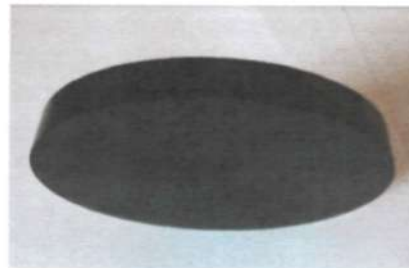


№ 3

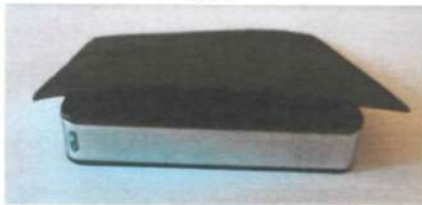
Рис. 1. Электронные микрофотографии экспериментальных партий №№ 1–3 углеродных наноматериалов



№ 1



№ 2



№ 3

Рис. 2. Образцы объемных поглотителей: № 1 – диаметр 60 мм, высота 18 мм, вес 56 г, содержание УНМ 7%; № 2 – 82 мм, 8 мм, 49 г, 7%; № 3 – размер 60x55 мм, 1 мм, 3 г, 8%

4. Коэффициент отражения электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 12,05–17,44 ГГц не превышает –10,0 дБ (минимальное значение –10,2 дБ, максимальное –10,4 дБ).

5. Ослабление электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 17,44–25,95 ГГц превышает 20,0 дБ (минимальное значение 20,7 дБ, максимальное 22,1 дБ).

6. Коэффициент отражения электромагнитного излучения экспериментальных образцов объемных материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот 17,44–25,95 ГГц не превышает –10,0 дБ (минимальное значение –10,3 дБ, максимальное –10,6 дБ).

Установлена взаимосвязь микроструктуры углеродных наноматериалов с характеристиками ослабления электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне, которая позволила сформулировать требования по микроструктуре углеродного наноматериала, применяемого в качестве компонента материалов электромагнитной защиты в диапазоне частот от 8 до 78 ГГц. Предложены оптимальные соотношения компонентов при изготовлении объемных материалов электромагнитной защиты. Созданы первые отечественные объемные материалы электромагнитной защиты на основе наноструктурированного углерода, которые представляют собой новый класс дешевых радиопоглощающих материалов с высокими техническими параметрами,

Работа выполнена в рамках научно-технической программы Союзного государства «Разработка комплексных технологий создания материалов, устройств и ключевых элементов космических средств и перспективной продукции других отраслей» («Технология-СГ»).

#### **Литература**

1. Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение. М.: Наука, 1982. – 163 с.
2. Милованов О. С., Собенин Н. П. Техника сверхвысоких частот. М.: Атомиздат, 1980. – 464 с.
3. Побочные колебания в электронных приборах СВЧ / Под ред. М. Б. Цейтлина. М.: Радио и связь, 1984 г. – 152 с.
4. Шнейдерман А. Я. Радиопоглощающие материалы: обзор // За рубежом радиотехника. 1965. № 4. С. 115–135.

5. Шнейдерман А. Я. Радиопоглощающие материалы: обзор // Зарубежная радиозлектроника. 1975. № 2. С. 93–114.
6. Шнейдерман А. Я. Радиопоглощающие материалы: обзор // Зарубежная радиозлектроника. 1975. № 3. С. 71–93.
7. Фоксвел Д., Джаксен Д. Подход к обеспечению скрытности: создание малоэlementных кораблей. Jane's IDR (International Defense Review). September 1998. Vol. 31. P. 43–45, 47–48.
8. Truker S. Revolution on the surface of sea Jane's NAVY International, July/August 1998. Vol. 103, No. 6.
9. ГОСТ 4 ГО.054.102. Поглотители высокочастотной энергии объемные. Типовые технологические процессы.
10. ГОСТ Р 50011-92. Поглотители электромагнитных волн для экранированных камер. Общие технические условия. М.: Госстандарт, 1995.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ  
И МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

**А. В. Звягинцева**

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия  
zvygincevaav@mail.ru

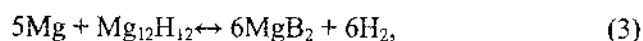
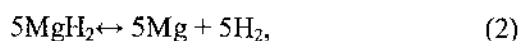
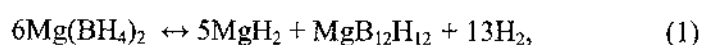
*Исследован вариант водородного аккумулятора на основе электрохимических систем. Электрохимическим методом синтезированы композиты  $Ni_x-B_y-H(D)_z$  в которых при увеличении содержания бора происходит улучшение растворимости включаемого водорода. Исследования проведены в диапазоне изменения концентраций атомарного бора в никеле от 5 ат.% до 10 ат.%, при этом зафиксировано содержание водорода около  $600 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  при сохранении монокристаллической структуры образца (без перехода к порошковому состоянию). Бор, как примесная ловушка для атомов водорода, обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для атомов водорода, уменьшающих водородную проницаемость металла. Изучены спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного различными дозами ионов при  $T \sim 100 \text{ К}$  в образцы электрохимической системы Ni-B.*

**Введение.** В течение последних десятилетий были изучены многие современные материалы, такие как сложные гидриды металлов [1], гидриды металлов [2], металлоорганические структуры (МОС) [3] и модифицированные углеродные наноструктуры для разработки эффективного хранения водорода [4], но ни один из них не может удовлетворить всем требованиям [5]. Комплексные гидриды металлов (например,  $NaAlH_4$ ,  $LiAlH_4$ ,  $LiBH_4$ ,  $Mg(BH_4)_2$ ,  $LiNH_2$ ) в настоящее время считаются одним из перспективных материалов для хранения водорода главным образом потому, что они имеют высокую водородную емкость и несложны в производстве накопителей водорода, представлены в таблице. Типичная структура сложных гидридов металлов содержит катион (щелочной металл ( $Me^{n+}$ )) и анион гидриды ( $AlH_4^-$ ,  $BH_4^-$ ,  $NH_2^-$ ) с электронной структурой с закрытой оболочкой.

Доступные технологии хранения водорода и соответствующие  
рабочие температуры

Состояние	Температура, °С
Жидкий водород	-253
Сжатый водород	25
Металлоорганические структуры материала	-200
Наноструктурированные материалы	25
Гидриды металлов	330
Комплексные или сложные гидриды металлов	>185

Препятствием для использования сложных металлгидридов в качестве бортовых материалов для хранения водорода является их относительно высокая температура десорбции водорода, низкая кинетическая скорость адсорбции десорбции и водорода, а также низкая циклическая устойчивость (фактически – время эксплуатации). Возьмем в качестве примера:  $Mg(BH_4)_2$ . Возможный процесс десорбции водорода из  $Mg(BH_4)_2 - MgB_2$  изображается следующими уравнениями [6]:

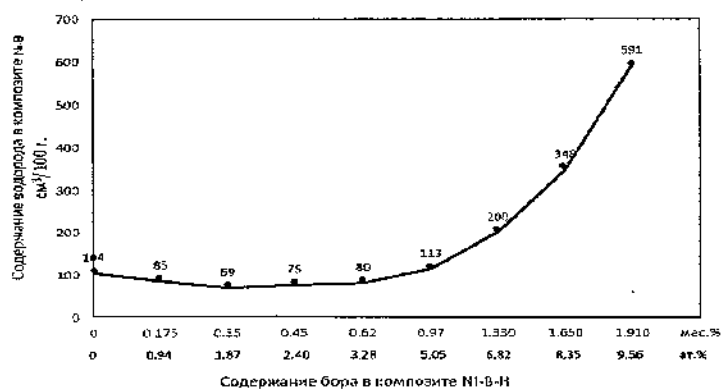


На первой стадии (уравнение (1)) с энтальпией и энтропией 39 кДж/моль образуются два термодинамически стабильных интермедиата:  $MgH_2$  и  $Mg(B_{12}H_{12})$ . Реакции десорбции водорода (уравнения (2) и (3)) имеют эндотермичность 75 и 87 кДж/моль  $H_2$ . Поэтому эти уравнения реализуются только при высокой температуре 572 К (уравнение (2)) и 643 К (уравнение (3)). Кроме того, стабильное промежуточное соединение обычно приводит к термодинамической ловушке, в которую попадает большое количество водорода. Дженсен и другие обнаружили, что в режиме (~400 °С и ~950 бар) по уравнениям (2), (3) также осуществляются реакции выделения/поглощения водорода [7]. Однако для практического применения эти условия неприемлемы.

Целью работы является исследование способности электрохимических систем Ni-B к окклюзии водорода за счет изменения их структуры (создания структурных и примесных ловушек).

**Экспериментальная часть. Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим формирование материалов на основе никеля в качестве накопителей энергии. Поскольку для стационарных установок использование легких конструкционных материалов не является обязательным, то для хранения водорода предпочтительнее использовать металлы, не обладающие высокой стоимостью, но достаточно хорошо распространенные в природе. Кроме того, обязательным условием является сохранение в металлах устойчивых дефектов структур, при изменении температуры экстракции водорода в довольно широких пределах, например, от 150 до 250 °С. По этим признакам наиболее предпочтительно использовать металлы и сплавы на основе никеля, поскольку этот металл устойчив в водных щелочных растворах, что необходимо при процессах электролитического аккумулирования водорода. В то же время, сплавы никеля обладают достаточно хорошим магнитострикционным эффектом, а это позволит при соответствующих конструкторских доработках увеличить эффективность зарядных устройств, повысить скорость и степень аккумулирования водорода.

В работе исследовались образцы композитов Ni-B в форме плёнок, синтезированных электрохимическим методом и обладающих повышенной степенью дефектности, синтез осуществлен по методике, описанной в работе [8]. На рисунке показана зависимость содержания водорода в электрохимических композитах Ni-B-H от концентрации бора, определенного методом вакуумной экстракции.



Зависимость содержания водорода в электрохимических композитах Ni-B-H от концентрации бора. Режимы электролиза:  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ ;  $t_{\text{эл-та}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,0$ ;  $d = 4 \text{ мкм}$ ; основа – медь марки М-1

Видно, что при добавлении в Ni малых количеств бора до 2,1 ат.%, объемное количество водорода в металле уменьшается [9, 10], а при увеличении концентрации бора более 4 ат.%, содержание водорода возрастает [12, 13]. При относительно малой концентрации бора до 2–3 ат.%, бор, внедряясь в ГЦК решетку никеля, концентрируется по границам кристаллитов и дефектам решетки никеля, блокирует их, и это тормозит включение водорода. При концентрации бора более 7 ат.% наблюдается переход от кристаллической структуры к аморфной, возникают дополнительные дефекты в ГЦК решетке никеля, которые являются основой для включения водорода, достигающего при содержании бора 9 ат.% порядка  $600 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Увеличение содержания водорода в Ni–B связано с захватом водорода в окружение бора и их большим взаимодействием, чем с никелем, и, как результат, – с последующим образованием комплексов [14, 15]. Бор является примесной ловушкой для атомов водорода, моделирование процессов диффузии проведено в монографиях [15, 16].

Проведенные исследования согласуются с литературными данными: при поглощении водорода никелем происходит образование гидроксида, распадающегося при низкой температуре  $46 \text{ }^\circ\text{C}$  с выделением водорода:  $3\text{NiH}_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NiH} + 2\text{H}_2$  [17].

Кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов никеля и композита никель–бор с содержанием бора 1 мас.% (5 атом.%) в зависимости от дозы имплантированного дейтерия исследовалась с использованием метода термодесорбционной масс-спектрометрии в работе [13]. Установлено, что структура спектра термодесорбции дейтерия из образцов никеля и никель–бор, предварительно имплантированных различными дозами ионов дейтерия при  $T \sim 100 \text{ K}$ , является функцией имплантационной дозы. Для композита никель–бор спектр термодесорбции имеет сильно размытый пик при температуре  $325 \text{ K}$  и наблюдается широкая область десорбции дейтерия в диапазоне температур  $250\text{--}500 \text{ K}$ . Содержание дейтерия для никеля соответствует соотношению Ni:D = 1:1, а для композита Ni–B количество удерживаемого дейтерия на 25% больше. Водородный пик смещается в область низких температур.

Поскольку одним из компонентов нашей электрохимической системы является бор, то в целом система рассматривается как трехкомпонентная Ni–B–H. Влияние бора теоретически можно оценить, используя температурную зависимость внутреннего трения для чистого

бора, приведенного в работе [18]. Исследование температурной зависимости внутреннего трения для бора в интервале температур от комнатной до 850 °С показало, что при ~250 °С возникает ярко выраженный пик внутреннего трения необычно большой высоты [18]. Энергия активации, рассчитанная по температурному смещению пика, равна  $83,8 \pm 8,38$  кДж/моль. Сопоставляя характер температурной зависимости внутреннего трения для бора и температурной зависимости экстракции водорода из электрохимического композита Ni–B–H, можно объяснить причину свободного течения водорода из данной системы при комнатной температуре [11, 13, 14]. Удаление водорода при относительно низких температурах из образца, по-видимому, связано с проявлением ярко выраженных релаксационных процессов в электрохимической системе Ni–B–H в условиях комнатных температур. Интервал температур экстракции водорода будет зависеть от концентрации бора в исследуемом композите Ni–B–H [15, 16].

**Заключение.** Повышение концентрации легирующего компонента бора в никеле увеличивает дисперсность, выравнивает микропрофиль поверхности и способствует формированию структур наноразмерного диапазона. В качестве примесных ловушек следует рассматривать атомы бора. К структурным ловушкам можно отнести краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновые дисклинации [14–16].

### Литература

1. Jain I. P., Jain P., Jain A. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides // *J. Alloys. Compd.* 2010. Vol. 503, No. 2. P. 303–339.
2. Graetz J. New approaches to hydrogen storage // *Chem. Soc Rev.* 2009. Vol. 38. P. 73–82.
3. El-Kaderi H. M., Hunt J. R., Mendoza-Cortes J. L., Cote A. P., Taylor R. E., O’Keeffe M., et al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks // *Science.* 2007. Vol. 316. P. 268–272.
4. Berseth P. A., Harter A. G., Zidan R., Blomquist A., Araujo C. M., Scheicher R. H., et al. Carbon Nanomaterials as Catalysts for Hydrogen Uptake and Release in NaAlH<sub>4</sub> // *Nano. Lett.* 2009. Vol. 9, No. 4. P. 1501–1505.
5. Felderhoff M., Weidenthaler C., von Helmolt R., Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, No. 21. P. 2643–2653.



6. Li H. W., Yan Y. G., Orimo S., Zuttel A., Jensen C. M. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // *Energies*. 2011. Vol. 4, No. 1. P. 185–214.
7. Matsunaga T., Buchter F., Mauron P., Bielman A., Nakamori Y., Orimo S., et al. Hydrogen storage properties of  $Mg(BH_4)_2$  // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 459, No. 1-2. P. 583–588.
8. Li H. W., Kikuchi K., Nakamori Y., Ohba N., Miwa K., Towata S., et al. Dehydriding and rehydriding processes of well-crystallized  $Mg(BH_4)_2$  accompanying with formation of intermediate compounds // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56, No. 6. P. 1342–1347.
9. Severa G., Ronnebro E., Jensen C. M. Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: demonstration of >11 weight percent reversible hydrogen storage // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, No. 3. P. 421–423.
10. Звягинцева А. В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007. Т. 15, № 1. С. 16–22.
11. Zvyagintseva A. V. Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. 2008. P. 437–442.
12. Звягинцева А. В. Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода // *Альтернативная энергетика и экология*. Саров: Изд-во «Научно-технический центр «ТАТА», 2015. № 21(185). С. 150–155.
13. Zvyagintseva A. V. Hydrogen permeability of nanostructured materials based on nickel, synthesized by electrochemical method // *Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> Intern. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*. IEEE Catalog Number: CFP17F65-ART. Part 2. 02NTF41-1-02NTF41-5.
14. Звягинцева А. В. Гибридные функциональные материалы, формирующие металлические структуры с оптимальной дефектностью для хранения водорода в гидридной форме // *Альтернативная энергетика и экология*. Саров: Изд-во «Научно-технический центр «ТАТА», 2017. № 16–18 (228–230). С. 89–103.
15. Звягинцева А. В. Структурные и примесные ловушки для точечных дефектов. Воронеж: ВГТУ, 2017. – 216 с.

16. Власов Н. М., Звягинцева А. В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов Воронеж: ВГТУ, 2012. – 247 с.
17. Шрейдер А. В. Водород в металлах. М.: Знание, 1979. – 63 с.
18. Тавадзе Ф. Н., Цагарейшвили Г. В. Исследование внутреннего трения в кристаллическом боре // Релаксационные явления в твердых телах (обзоры). М.: Металлургия, 1968. – С. 363–364.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА  
ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

**А. В. Звягинцева**

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия  
zvygincevaav@mail.ru

*Рассмотрены физико-химические основы реализации систем безопасного хранения водорода в виде гидридов алюминия. С целью увеличения энергетической емкости металлических систем для хранения водорода в твердофазном состоянии рассмотрен механизм формирования металлических структур гидридов алюминия. Главное преимущество предлагаемой 3D технологии хранения водорода – это его аккумуляция в объеме по трем направлениям (x, y, z) атомной структуры, в отличие от планарной технологии (2D) суперконденсатора, в котором накопление энергии сосредоточено только по поверхности структуры. Показана особенность взаимодействия оксида алюминия с водородом в водном растворе с учетом эффекта Сорэ. Рассмотрен механизм формирования металлических структур (электродов) для электрохимического получения гидридов алюминия. В работе показано, что процесс формирования гидридов алюминия наиболее вероятен по дефектам структуры металлов. Поступление водорода в накопитель осуществляется путем электрохимического разряда протона водорода на катоде с образованием атомарного водорода, который в дальнейшем образует с атомом металла гидридные соединения.*

**Введение.** С точки зрения эффективности способы хранения водорода можно расположить в ряд по степени возрастания баллонное – криостатное – металлгидридное. По энергетической эффективности в пересчете на единицу полезного веса характер изменится: металлгидридное – баллонное – криостатное.

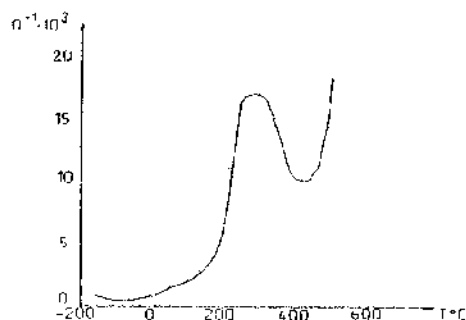
Цель проводимых исследований – сформировать такой состав, который бы удерживал необходимое для конкретного технического

приложения количество водорода с высокой плотностью и с минимальными затратами выделялся из него. Основное внимание уделяется комплексным гидридам металлов на основе Al, Ni и В с целью повышения удельной емкости накопителей водорода, формируются дефекты структуры, которые являются «ловушками» водорода. Состав сплава подбирается таким образом, чтобы получилась надлежащая упругость диссоциации водорода [1, 2].

**Экспериментальная часть. Результаты и их обсуждение.** В числе требований, которые предъявляются для накопителей водорода необходимо указать на предпочтение к структурам, которые имеют относительно небольшие толщины металлов (сплошные среды) с максимально развитой поверхностью. В этом случае уменьшается вероятность образования закрытых камер, из которых невозможна экстракция водорода, и в тоже время сохраняются редуционные свойства таких систем, заключающихся в том, что время движения молекул водорода до поверхности имеет определенные конечные значения. В качестве такого материала может быть использована алюминиевая фольга, технология изготовления которой приведена в [3]. Нами синтезируются материалы, имеющие монокристаллическое состояние и обладающие пористостью структуры с развитой поверхностью.

Исследовано электролитическое наводороживание алюминиевых образцов с целью определения возможности взаимодействия алюминия с водородом. На рисунке представлена зависимость  $Q^{-1} = f(T)$  для Al фольги толщиной 16 мкм и отожженной при 400 °С. На кривой температурной зависимости внутреннего трения при температуре 300 °С наблюдается зернограничный пик (частота колебаний образца 100 Гц). Фон внутреннего трения  $5 \cdot 10^{-4}$ . Анализ данных, представленных в работе [4], показывает, что для массивных образцов фон внутреннего трения составляет  $10^{-3}$  и пик наблюдается в диапазоне температур 250–350 °С. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с нашими данными, если принять во внимание, что температура зернограничного пика алюминия чувствительна к размеру зерна, чистоте металла, термической обработке. В данном случае на основании рисунка можно считать, что их наличие в структуре металла допустимо до температуры  $\sim +350$  °С, и по этим дефектам возможно образование связи Al–H, что детально рассмотрено в работе [5]. Было установлено, что вероятность образования связи Me–H увеличивается при изменении энергии связи между отдельными атомами или группами атомов

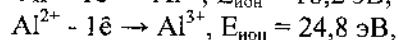
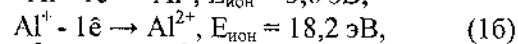
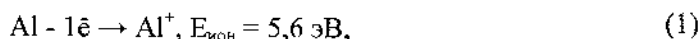
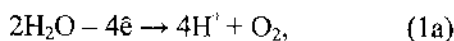
(возникновение дефектов структуры) показано в ряде работ для различных материалов [1, 2, 6, 7], а математическое моделирование водородной проницаемости металлов показано в [8].



Температурная зависимость внутреннего трения алюминиевой фольги, отожженной при 400 °С

Для обеспечения технологической возможности аккумулярования и экстракции водорода предполагается использовать известные технологии электрохимического получения пор, которые уже апробированы в производстве электролитических конденсаторов [3, 9, 10]. Анодная обработка – это получение пор методом анодного растворения, которое осуществляется в водных растворах NaCl с концентрацией 15–18%,  $i_a = 15\text{--}20 \text{ А/дм}^2$  (ток анодной обработки);  $\tau_{\text{эксп}} = 2 \text{ мин}$  (время экспозиции);  $t_{\text{эл-та}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Технология получения пор может быть представлена следующим образом. В процессе анодной обработки в растворе NaCl на аноде протекают одновременно два сопряженных процесса: разложение воды и окисление алюминия, которые протекают в три стадии, по схеме



где  $E_{\text{ион}}$  – энергия ионизации алюминия, эВ [11].

На катоде протекает процесс восстановления воды по схеме



Электрохимические процессы на аноде осложнены действием эффектов тепловыделения на гидродинамику процесса. Влияние теп-

ловых эффектов существенно, и в конечном итоге именно они определяют кинетику и механизм анодного образования пор для получения развитой поверхности. В процессе анодной обработки Al фольги формируются поры, диаметр которых колеблется от 3 до 15 мкм [3, 10], в то время как толщина оксидного слоя составляет порядка 0,4 нм. Анализ химического состава электролита дает все основания предполагать, что именно ионы  $H^+$  на аноде растворяют оксидную пленку  $Al_2O_3$ . За счет проявления термогравитационного эффекта Сорэ [12] концентрация ионов водорода на поверхности электрода становится максимальной.

На катоде в двойном электрическом слое протекает процесс дегидратации катиона гидроксония по схеме



Далее осуществляется взаимодействие атомарного водорода со свободным атомом металла:



с образованием гидрида металла. Свободный протон  $H^+$  имеет весьма ограниченные размеры ( $10^{-5} \text{ \AA}$ ) [11], поэтому его проникновение через оксидный слой осуществляется беспрепятственно. Катодные реакции (3)–(5) осуществляются в электролитах разбавленной серной кислоты с добавкой КАФ (катионноактивных веществ) время образования гидрида алюминия определяется по началу выделения газообразного  $H_2$  на катоде, температура раствора  $H_2SO_4$ ,  $t = 20\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Одним из необходимых условий высокой эффективности систем аккумуляции является формирование электродной системы с высокой степенью развития поверхности, обеспечивающей высокую доступность электролита к электроду. Основным способом при этом является электрохимическая технология формирования пор. Главная особенность этой технологии – отсутствие непосредственного контакта металлического алюминия с водным раствором электролита.

Вопрос о механизме растворения оксида алюминия носит дискуссионный характер. За основу была взята уже предложенная модель формирования поры на алюминиевой фольге [10]. По этой версии именно ионы водорода под действием эффекта Сорэ [12] взаимодей-

ствуют с кислородом оксида  $Al_2O_3$  и разрушают оксидную пленку из оксида  $Al_2O_3$ . В то же время атомы алюминия пограничных с электролитом слоев должны переходить в окисленное состояние. Активным окислителем атомов алюминия может быть кислород, образующийся на аноде при разложении воды. Специфика такого взаимодействия определяется высокой склонностью к пассивации металлического алюминия, более подробно рассмотрено в [13]. Однозначно можно прогнозировать, несмотря на существующий у некоторых авторов скептицизм, хранение водорода в форме гидридов алюминия – это технологии будущего.

**Заключение.** В процессе работы были достигнуты следующие основные результаты:

1. Методом внутреннего трения на основании зависимости  $Q^{-1} = f(T)$  для Al фольги при температуре 300 °С зафиксирован зернограничный пик (частота колебаний образца 100 Гц), свидетельствующий о возможности образования водородных соединений алюминия, его гидридов. Природа водородного пика, его величина и смещение по оси температур зависит от концентрации включенного водорода. Максимум пика внутреннего трения  $Q^{-1}$  в случае релаксации тем больше, чем выше концентрация диффундирующих внедренных атомов и чем сильнее каждый внедренный атом искажает кристаллическую решетку металла.

2. Показаны преимущества анодной обработки алюминиевой фольги для образования развитой пористой структуры поверхности, которая обеспечивает: равнодоступность электролита к различным участкам электрода; редуцирующий эффект при экстракции водорода при образовании гидридов алюминия, температура экстракции которых составляет  $t_{\text{экстр}} \sim 140$  °С.

### Литература

1. Zvyagintseva A. V., Shalimov Yu. N. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 6. P. 466–477.

2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. – 328 с.

3. Шалимов Ю. Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. Дис. ... д-ра техн. наук. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – 354 с.

4. Блантер М. С., Пигузов Ю. В. и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. М.: Metallurgy. 1991. – 248 с.
5. Mirsaidov U. Synthesis, Properties, and Assimilation Methods of Aluminium Hydride (англ.) // Ed. by T. Nejat Veziroğlu, Svetlana Yu Zaginaichenko, Dmitry V. Schur, Bogdan Baranowski, Anatoliy P. Shpak Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: NATO Science for Peace and Security Series // NATO Science for Peace and Security Series A. Springer, 2007. P. 77–85.
6. Zvyagintseva A. V. Hydrogen permeability of nanostructured materials based on nickel, synthesized by electrochemical method // Proceedings of the 2017 IEEE 7<sup>th</sup> Intern. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Pt 2. 02NTF41-1-02NTF41-5.
7. Звягинцева А. В. Гибридные функциональные материалы, формирующие металлические структуры с оптимальной дефектностью для хранения водорода в гидридной форме // Альтернативная энергетика и экология. Саров: Изд-во «Научно-технический центр «ТАТА», 2017. № 16–18. С. 89–103.
8. Власов Н. М., Звягинцева А. В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Воронеж: ВГТУ, 2012. – 247 с.
9. Закгейм Л. Н. Электролитические конденсаторы: 2-е изд., перераб. и доп. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 284 с.
10. Литвинов Ю. В. Применение нестационарного электролиза в технологии анодной обработки алюминиевой фольги. Дис. ... канд. техн. наук. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. – 150 с.
11. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. – 266 с.
12. Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: ГИТТЛ, 1956. – 277 с.
13. Звягинцева А. В. Перспективы использования гидридов на основе никеля, алюминия в качестве накопителей водорода для альтернативной энергетики // Химия, физика и механика материалов. ФГБОУ ВО «ВГТУ», 2018. № 1(16). С. 85–117.



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНОДИРОВАНИЯ НА ТРУБЧАТУЮ СТРУКТУРУ ОКСИДОВ ТИТАНА

Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, К. В. Степанова, М. Н. Соляной

Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия  
nmyakov@gmail.com

*Показано, что анодирование в смеси этиленгликоля, глицерина с добавкой фтористого аммония и 50 об.% воды вызывает формирование нанотрубчатой пленки  $TiO_2$  с хорошей адгезией к подложке, перспективной для использования в нанофильтрах.*

Нанотрубчатый анодный оксид титана (НТАОТ) вызывает большой интерес не только благодаря уникальной самоорганизованной мезоструктуре с потенциальной возможностью управления ее размерными параметрами, но и широкому спектру применений, в частности, в газовых сенсорах, солнечных элементах, фотокаталитических устройствах, биосовместимых покрытиях [1]. Исследование формирования НТАОТ продолжают около 20 лет. Показано, что в зависимости от условий процесса, прежде всего, от состава электролита, могут быть сформированы нанотрубчатые пленки  $TiO_2$  толщиной до 1000 мкм с диаметрами трубок от 20 до 200 нм. Для многих применений необходимо получать НТАОТ с открытой трубчатой структурой, тогда как обычно на поверхности трубчатого слоя присутствует дополнительный, «дефектный», слой, закрывающий выходы нанотрубок.

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования нанотрубчатых анодных оксидов титана в органических фторсодержащих электролитах для выявления условий получения НТАОТ с открытыми трубками достаточной толщины и с хорошей адгезией к подложке.

Объектами исследования являлись анодные оксидные пленки (АОП), полученные анодированием титана марки ВТ-1.0. Перед анодированием титановая подложка механически полировалась, затем последовательно очищалась в ультразвуковой ванне в ацетоне и эти-

ловом спирте с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе. Анодирование осуществлялось в трехэлектродной ячейке с помощью электронного самописца ЭРБИИ 7115, сопряженного с компьютером. Использовались органические фторсодержащие электролиты следующего состава: (1)  $C_2H_4(OH)_2 + 0,25\% NH_4F$ , (2)  $C_2H_4(OH)_2 + 0,2M NH_4F + 0,7\% H_2O$ , (3)  $C_2H_4(OH)_2 : C_3H_8O_3 = 1:1$  с добавлением  $H_2O$  (50 об.%) и 0,5%  $NH_4F$ . Анодирование осуществлялось при комнатной температуре электролита в вольтстатическом режиме (ВСТ) при напряжении  $U_a = 20$  и 60 В в течение 6 и 9 ч. Оценка толщины отделенных от подложки АОП проводилась с помощью оптического стереомикроскопа MOTIC SMZ 168. Морфология поверхности АОП, отделенных от металлической подложки, исследовалась с помощью метода АСМ на СЗМ «Солвер некст» в полуконтактном режиме с применением высокоразрешающих зондов марки NSG10 DLC. Область сканирования изменялась от 2 до 100 мкм<sup>2</sup>. Качественная обработка и количественный анализ АСМ изображений проводился с помощью программного обеспечения Image analysis P9.

Было установлено, что кинетические зависимости тока от времени, полученные при проведении вольтстатического анодирования во всех электролитах, достаточно хорошо соответствовали зависимостям, типичным для анодирования титана во фторсодержащих электролитах [1]. После анодирования в электролитах 1 ( $U_a = 60$  В) и 2 ( $U_a = 20$  В) произошло самопроизвольное отделение оксидной пленки, что позволило оценить ее толщину. Значение толщины АОП, сформированной в электролите 1, оказалось порядка 16 мкм, тогда как для электролита 2 ее величина заметно меньше ~5 мкм. По всей видимости, уменьшение толщины АОП, полученной в электролите 2, обусловлено снижением напряжения процесса в три раза.

Как следует из АСМ изображений поверхности трубчатого (рис. 1, а) и барьерного (рис. 1, б) слоя свободной АОП, сформированной в электролите 1, на поверхности трубчатого слоя наблюдается достаточно неоднородный дефектный слой, представляющий остатки барьерного слоя на стадии зарождения трубок [2]. Размеры пор/трубок в этом слое порядка 40 нм. Размеры слабоупорядоченных ячеек на поверхности барьерного слоя порядка 170 нм. Таким образом, использование безводного органического фторсодержащего электролита 1 не позволяет сформировать открытые трубки, причем адгезия нанотрубчатого анодного оксида титана (НТАОТ) к подложке крайне низкая.

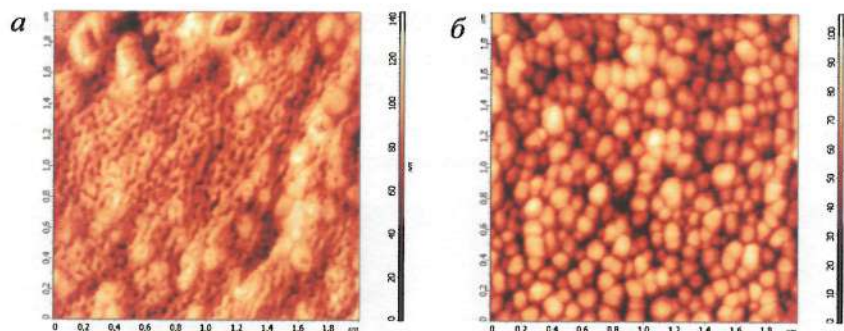


Рис. 1. АСМ-изображения образца после анодирования в электролите 1 (отделенный оксид) со стороны: *а* – трубчатого слоя, *б* – барьерного слоя.  $U_a = 60$  В, время анодирования 6 ч

При анодировании образцов в электролите 2 анодные оксидные пленки также характеризуются присутствием крайне неоднородного поверхностного слоя, ниже которого находится основной массив трубок (рис. 2, *а*). По этой причине оценить размерные характеристики трубчатого слоя не представляется возможным. В то же время строение барьерного слоя демонстрирует достаточно упорядоченную ячеистую структуру с размерами ячеек около 40 нм (рис. 2, *б*), что в несколько раз меньше соответствующего значения для электролита 1 и коррелирует с уменьшением  $U_a$  до 20 В.

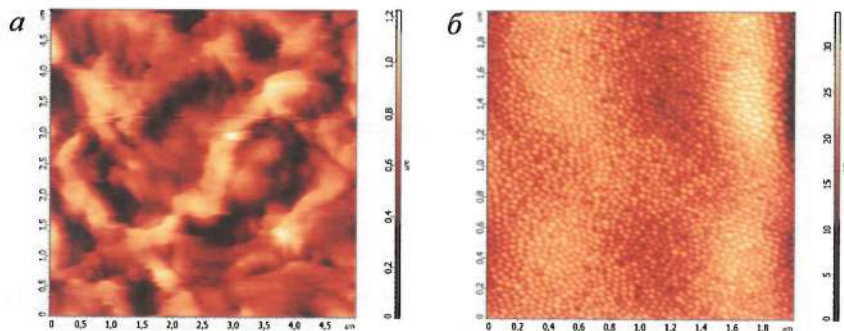


Рис. 2. АСМ-изображения образца после анодирования в электролите 2 (отделенный оксид) со стороны: *а* – трубчатого слоя, *б* – барьерного слоя.  $U_a = 20$  В, время анодирования 6 ч

При использовании электролита 3, в составе которого присутствует большое количество воды, отделения образовавшейся пленки не

произошло. Сформированный НТАОТ характеризуется присутствием открытых трубок (рис. 3) с внешним и внутренним диаметрами:  $d_{\text{Т ВН}} \sim 79.7 \pm 4.7$  нм и  $d_{\text{Т ВНЕШ}} \sim 121.3 \pm 4.4$  нм. Полученные значения хорошо соответствуют данным работы [3], в которой был предложен такой состав электролита для анодирования титана.

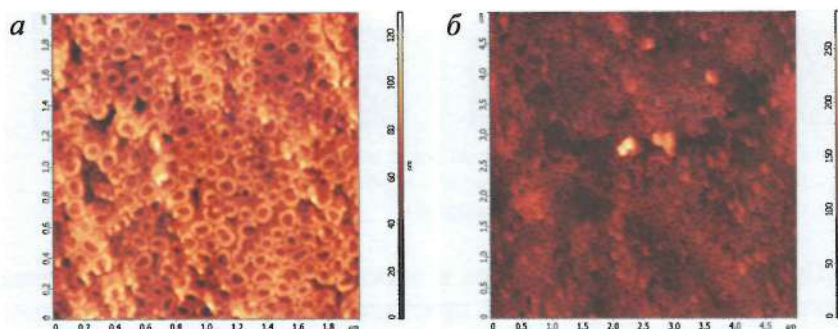


Рис. 3. АСМ-изображения образца после анодирования в электролите 3 (отделенный оксид) со стороны трубок для разного размера областей сканирования.  $U_a = 20$  В, время анодирования 6 ч

Таким образом, проведенное изучение кинетики роста и строения НТАОТ, полученных в различных фторсодержащих органических электролитах, показало, что использование электролитов 1 и 2 на основе этиленгликоля приводит к формированию закрытых нанотрубок и характеризуется плохой адгезией к титановой подложке. Установлено, что для получения НТАОТ с хорошей адгезией к подложке и открытыми нанотрубками необходимо использовать электролит 3 на основе смеси этиленгликоля и глицерина с большим количеством воды (50 об.%).

### Литература

1. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 1. – С. 6–27.
2. Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation,

properties and applications // *Solid State and Materials Science*. – 2007. – Vol. 11. – P. 3–18.

3. Lim Y. C., Zulkarnain Z., Siti S. I. Electrochemical synthesis of ordered titania nanotubes in mixture of ethylene glycol and glycerol electrolyte // *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. -- 2016. – Vol. 20, No. 2. – P. 373–381.

## СДВИГОВЫЕ СВОЙСТВА НАНОСУСПЕНЗИЙ

Баир Б. Дамдинов

Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия  
Институт физического материаловедения Сибирского отделения  
РАН, г. Улан-Удэ, Россия  
dababa@rambler.ru

*Работа посвящена исследованию комплексного модуля сдвига наносуспензий с помощью акустического резонансного метода. Предложена кластерная модель наносуспензий. Показано, что механические вязкоупругие свойства жидкостей зависят от амплитуды сдвиговой деформации.*

**Введение.** В настоящее время деформационная технология является одной из инновационных концепций материаловедения, способной адаптировать функциональные свойства материалов при механических, тепловых, оптических возмущениях. Это может способствовать усилению реакции SERS, изменению энергетического ландшафта в каталитических системах, повышению эффективности сбора энергии и т. д. Хотя структурная зависимость деформационного напряжения является ключом к механическим свойствам твердого тела и довольно широко изучается, его применение к жидкому состоянию в значительной степени не было изучено. Данное исследование – попытка пролить свет на давний фундаментальный вопрос: имеет ли жидкое состояние молекулярное упорядочение и структуру. Известно, что поведение вязкоупругих жидкостей вблизи границ очень близко к поведению коллоидных частиц или гранулированных материалов. Эта работа продолжает наше исследование сдвиговых вязкоупругих свойств различных жидкостей. Несколько экспериментальных установок были разработаны для использования акустического резонансного метода на частотах ниже 100 кГц.

**Резонансный метод.** Широко признано, что жидкость не демонстрирует сдвиговую упругость при механическом возмущении. Согласно теории релаксации Максвелла и тепловому движению частиц

жидкости, проявлять сдвиговую упругость жидкости могут только на частотах, превышающих время жизни молекулы. Время жизни отдельных молекул обычных жидкостей с низкой вязкостью может быть оценено от  $10^{-11}$  до  $10^{-12}$  с (соответственно частоты  $10^{10}$ – $10^{11}$  Гц). Однако в работах Базарона и др. [1, 2] показано, что сдвиговая упругость жидкости может наблюдаться на относительно низких частотах порядка 100 кГц. Нами продолжено изучение комплексного модуля сдвига жидкостей с использованием динамического метода с применением кварцевого резонатора [3–5]. Образец исследуемой жидкости помещают в зазор между осциллирующим пьезоэлектрическим кварцем и сплошной кварцевой накладкой (рис. 1).

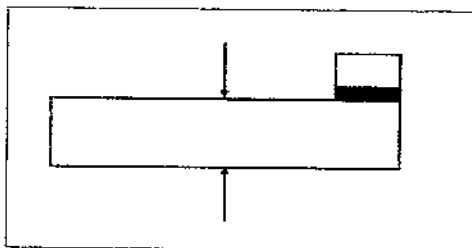


Рис. 1. Схема акустического резонансного метода

Было показано, что при малых углах сдвиговой деформации наблюдается область линейной упругости, когда напряжение в прослойке жидкости пропорционально деформации. Модуль сдвига жидкостей уменьшается с увеличением угла деформации. Максвелл предложил простейшую реологическую модель вязкоупругой жидкости, которая состоит из последовательно соединенной пружины и демпфера. В этой модели упругие свойства определяются пружиной; вязкое трение определяется демпфером. В такой модели полная деформация  $\gamma$  представляет собой сумму деформаций упругой составляющей, которая подчиняется закону Гука, и вязкой составляющей, которая подчиняется закону Ньютона. Сразу после приложения силы пружина упруго деформируется, и при действии силы развивается вязкий поток; он производит часть напряжения, которое не исчезает после прекращения действия силы. Если гармоническое напряжение накладывается на тело Максвелла  $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$ , где  $t$  – время,  $\omega = 2\pi f$  – частота цикла,  $\sigma_0$  – амплитуда, деформация также изменяется гармонически:  $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \theta)$ , где  $\gamma_0$  – амплитуда деформации и  $\theta$  – сдвиг фазы между напряжением

и деформацией. Комплексный модуль сдвига  $G^* = G' + iG''$ .  $G'(\omega)$  – динамический модуль упругости (для частоты  $\omega$ ), а  $G''/\omega = \eta(\omega)$  – динамическая вязкость; максвелловская вязкоупругая среда ведет себя как обычная вязкая жидкость на низких частотах ( $\omega\tau < 1$ ) и ведет себя как упругое тело на высоких частотах ( $\omega\tau > 1$ ).

**Экспериментальные результаты.** Из теории резонансного метода комплексный модуль сдвига жидкостей, в случае, когда толщина жидкой прослойки много меньше длины сдвиговой волны, определяется следующим образом [2]:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_0^2 \Delta f^* H}{S} \quad (1)$$

Видно, что как действительный, так и мнимый сдвиг частот должны быть обратно пропорциональны толщине прослойки.

Для нашего исследования были выбраны суспензии наночастиц. На рис. 2 показана зависимость  $G'$  и  $G''$  от угла сдвиговой деформации для суспензии наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости [6]. Видно, что структура жидкости остается постоянной при малых деформациях сдвига и модуль сдвига (действительный сдвиг резонансной частоты кварца) уменьшается с увеличением угла деформации. Более подробно с результатами наших исследований можно ознакомиться в работах [3–6, 8]. Был исследован ряд органических жидкостей, полимерных жидкостей, пропиточных растворов, жидких углеводородов, буровых растворов. Исследования показали, что жидкости обладают комплексным модулем сдвига на относительно низких частотах порядка 70–100 кГц.

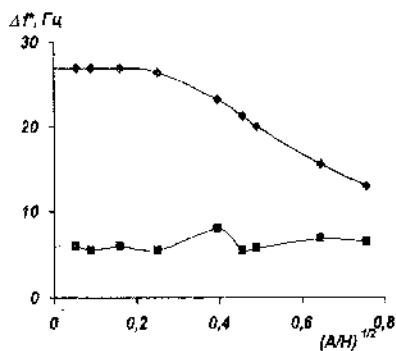


Рис. 2. Зависимости действительных (верхняя кривая) и мнимых (нижняя кривая) сдвигов частоты по амплитуде сдвиговой деформации для наносуспензии SiO<sub>2</sub>/PES-2



Здесь ограничились примером наносуспензий. В связи с интересом практического применения суспензий наночастиц различного размера и концентраций нами было высказано предположение о существовании молекулярного упорядочения в условиях, близких к покою, особенно вблизи твердой поверхности кварца. Можно предположить, что жидкость имеет некоторую структуру при малой амплитуде сдвиговой деформации. Эта структура, вероятно, связанная с кластерами, разрушается с увеличением деформации.

**Кластерная модель.** Релаксационная спектроскопия основана на дискретности жидкостей и твердых структур и, следовательно, дискретности релаксационных процессов. Эти процессы связаны с различными формами теплового движения структурных элементов в подсистемах, т. е. с дискретным спектром молекулярной подвижности. Характерное время релаксации  $\tau$  в дискретном спектре каждого релаксационного процесса зависит от температуры, согласно известному уравнению Больцмана–Аррениуса [7]. Энергия активации  $U$  характеризует когезионные силы между кинетическими единицами и их взаимодействиями. Для простых кинетических единиц (атом и молекула) коэффициент  $B$  считается временем одной попытки частицы преодолеть потенциальный барьер при тепловых колебаниях. Время одной попытки равно периоду колебаний  $\tau_0$  кинетической единицы; следовательно,  $B \approx \tau_0 \approx 10^{-12}$  с. Спектры могут быть измерены с использованием как квазистатических (релаксация напряжений), так и динамических (механических и диэлектрических потерь). Дискретный спектр и вклады отдельных релаксационных переходов в общий процесс либо вычисляются из изотерм релаксации напряжений, либо определяются положением максимумов на непрерывном спектре времен релаксации. В физике полимеров процесс  $\alpha$ -релаксации рассматривается как переход от высокой эластичности к стекловидному упруготвердому состоянию при внешнем механическом воздействии на разных частотах [7]. На частотах  $\nu = 10^9$ – $10^{11}$  Гц наблюдаются переход обычных жидкостей в упругое состояние. Этот процесс высокочастотной релаксации в жидкостях можно рассматривать как процесс  $\alpha$ -релаксации по аналогии с полимерами, который протекает во время образования стекла. Наряду с ним в полимерах существует так называемый  $\lambda$ -переход или группа  $\lambda$ -переходов. Этот процесс релаксации не сопровождается изменениями в химической структуре (без разрушения С-С и других химических связей). Характер процесса  $\lambda$ -релаксации

связан с разрушением и восстановлением физической единицы микрообъема молекулярной сети. Мы предполагаем, что динамическая структурная микронеоднородность является особенностью как полимеров, так и жидкостей. Причем не только очень вязких, но и обычных, менее вязких жидкостей [8]. По нашему мнению, нет принципиальной разницы между вязкими и обычными жидкостями. Существует только количественное различие; т. е. время жизни кластеров в обычных низковязких жидкостях значительно меньше, чем в высоковязких жидкостях. В рамках кластерной модели низкочастотная вязкоупругая релаксация жидкостей обусловлена разрушением относительно долгоживущих кластеров (временные упорядоченные микрообласти структуры). Характер этих кластеров меняется: они формируются и разрушаются со временем.

**Заключение.** Обнаружено, что изученные наносuspензии обладают постоянным модулем сдвига при малых углах сдвиговой деформации, затем с увеличением угла деформации уменьшается модуль сдвига. Процесс низкочастотной релаксации в наносuspензиях относится к низкоэнергетическим процессам и объясняется взаимодействием больших групп молекул (кластеров). Предложенный акустический резонансный метод предлагается как наиболее удобный и точный метод определения комплексного модуля сдвига жидкостей.

Исследования были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №18-02-00523, №15-42-04319), а также Министерством образования и науки РФ, темплан БГУ (грант № 16.8168.2017/Б).

### Литература

1. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166, № 3. С. 639–646.
2. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Будаев О. Р. Измерение комплексного модуля сдвига жидкостей // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205, № 6. С. 1324–1327.
3. Damdinov B. B., Dembelova T. S., Badmaev B. B. The acoustical research of shear viscoelastic properties of nanoparticles suspensions // J. Acoust. Soc. Am. 2003. Vol. 123. P. 3843.

4. Badmaev B., Budaev O., Dembelova T., Damdinov B. Shear elasticity of fluids at low-frequent shear influence // *Ultrasonics*. 2006. Vol. 44. P. 1491–1494.
5. Badmaev B. B., Damdinov B. B., Dembelova T. S. et al. Study of shear properties of nanoparticle suspensions // *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10. P. 2–6.
6. Tuyana Dembelova, Yuri Baloshin, Yuri Barnakov, Vitalii Petronovskii, Bair Damdinov, Mechanical Properties of Viscous Liquids and Nanosuspensions // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 271. P. 119–123.
7. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
8. Дамдинов Б. Б. Вязкоупругая релаксация в жидкостях при низких частотах: дис... докт. физ.-мат. наук / Б. Б. Дамдинов; Улан-Удэ, ИФМ СО РАН, 2012. – 185 с.

**ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК–УГЛЕРОДНЫЕ  
НАНОТРУБКИ**

**В. Н. Целуйкин, А. А. Корешкова, А. В. Яковлев,  
Н. С. Шуйшкалиева**

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический  
университет им. Ю. А. Гагарина, Россия  
Энгельсский технологический институт (филиал),  
г. Энгельс, Россия  
tseluikin@mail.ru

*Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) цинк–углеродные нанотрубки из щелочного (цинкатного) электролита. Исследован процесс осаждения КЭП в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Изучены функциональные свойства (коэффициент трения, защитная способность) композиционных покрытий.*

Электрохимическое цинкование используется для защиты стальных изделий от коррозии. Около половины мирового потребления цинка приходится на долю защитных покрытий. Модифицировать гальванические цинковые осадки можно путем включения в их состав различных дисперсных частиц. Для этого из электролитов-суспензий осаждают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [1–3]. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы. Это связано как с появлением новых материалов, так и с возможностью улучшения функциональных свойств покрытий при включении наночастиц в металлическую матрицу.

Одним из перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в цилиндры графитовые плоскости диаметром от одного до нескольких десятков нанометров [4, 5].

Цель настоящей работы – получить КЭП цинк–УНТ, исследовать процесс их электроосаждения в потенциодинамическом и гальвано-

статическом режимах, а также трибологические и коррозионные свойства.

Для получения КЭП на основе цинка использовали щелочной электролит следующего состава, г/л: ZnO 10; NaOH 100; полиэтиленполиамин 5; УНТ 0.05. Электроосаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием раствора. Чистый цинк осаждали из электролита приведенного состава без дисперсной фазы. Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале.

Определение коррозионной стойкости цинковых покрытий проводилось путем снятия анодных потенциодинамических кривых в 3%-м растворе NaCl.

Коэффициент трения скольжения исследуемых покрытий определяли по формуле

$$f = \frac{F_{тр}}{P} = \operatorname{tg} \alpha,$$

где  $F_{тр}$  – сила трения скольжения;  $P$  – сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

Цинковые покрытия осаждают из различных электролитов, которые условно можно разделить на следующие группы: кислые, нейтральные и слабощелочные, щелочные. К последнему типу относятся цинкаты электролиты, которые просты по составу, устойчивы и позволяют достичь высокого выхода по току. При введении частиц УНТ в состав щелочного цинкатного электролита наблюдается смещение потенциалов на поляризационных кривых в область более отрицательных значений. Токи при электроосаждении КЭП цинк–УНТ уменьшаются по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы. Можно предположить, что частицы УНТ продвигаются к поверхности катода и встраиваются в кристаллическую решетку осадка не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов цинка. Адсорбированные на поверхности УНТ ионы участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию [1, 2].

При осаждении цинковых покрытий в гальваностатическом режиме потенциалы сдвигаются в отрицательную сторону с введением

частиц УНТ в электролит, что подтверждает заключение, сделанное при анализе потенциодинамических кривых.

По данным гальваностатических исследований была рассчитана поляризационная ёмкость процесса электроосаждения с помощью выражения

$$C = \frac{i}{\partial E / \partial t}, \quad (1)$$

где  $i$  – катодная плотность тока,  $A \cdot cm^{-2}$ ;  $E$  – потенциал, В;  $t$  – время, с.

Значения поляризационной ёмкости снижаются при переходе от цинковых покрытий к КЭП цинк–УНТ (табл. 1). Вероятно, этот эффект связан с влиянием дисперсной фазы, включающейся в электролитический осадок.

Таблица 1

Значения поляризационной ёмкости  $C \cdot 10^3$ , Ф/см<sup>2</sup>,  
при осаждении цинка и КЭП цинк–УНТ

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	Цинк	КЭП цинк–УНТ
2	19.1	16.7
2.5	25.0	22.7
3	27.3	25.0
3.5	29.3	26.9
4	34.8	28.6
4.5	37.5	32.1
5	43.7	35.7

При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы к КЭП цинк–УНТ микротопография поверхности электролитических осадков меняется. Композиционное покрытие имеет крупнозернистую поверхность, микровыступы которой, очевидно, образуются при зарастании дисперсной фазы металлом. Следовательно, дисперсные частицы УНТ, встраиваясь в осадок, определяют его дальнейший рост. При этом с ростом толщины КЭП цинк–УНТ его разрыхления не происходит. Не ухудшается и адгезия покрытий к основе.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из наиболее важных в практическом отношении характеристик металлических поверхнос-

тей является коэффициент трения скольжения  $f$ . Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае КЭП цинк-УНТ коэффициент трения скольжения уменьшается в полтора раза по сравнению с цинковыми осадками без дисперсной фазы (табл. 2). Это связано с тем, что углеродные нанотрубки, которые при электроосаждении включаются в цинковые покрытия, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Таблица 2

Коэффициенты трения скольжения  $f$  цинковых покрытий, полученных при различной плотности катодного тока

$i, \text{A/дм}^2$	Цинк	КЭП цинк-УНТ
1	0,32	0,23
2	0,30	0,21
3	0,27	0,18
4	0,25	0,15

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния  $E_{\text{п}}$  для КЭП в 1.6–1.7 раза превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий (табл. 3).

Таблица 3

Ширина пассивной области  $E_{\text{п}}$ , В, цинковых покрытий, полученных при различной плотности катодного тока

$i_{\text{к}}, \text{A/дм}^2$	Цинк	КЭП цинк-УНТ
1	0.42	0.68
2	0.42	0.70
3	0.43	0.71
4	0.44	0.75

Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозионному воздействию, так как при этом

обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока с центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в композиционных покрытиях на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами в процессе термодинамических реакций на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионноустойчивых, чем металлическая матрица [3]. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Поэтому можно достаточно уверенно предположить, что в случае КЭП цинк-УНТ происходит образование подобных соединений.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в щелочной (цинкаты) электролит цинкования способствует формированию КЭП. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на процесс электроосаждения, а также и на функциональные свойства (коэффициент трения скольжения, защитная способность) изученных композиционных покрытий.

### Литература

1. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. – 304 с.
2. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. – 240 с.
3. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. – 200 с.
4. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
5. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006. – 293 с.



## ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

А. С. Мостовой, А. А. Таганова, А. В. Яковлев

ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический  
университет им. Ю. А. Гагарина, Россия  
Энгельский технологический институт (филиал),  
г. Энгельс, Россия  
Mostovoy19@rambler.ru

*Проведенные исследования показали возможность использования малых добавок углеродных нанотрубок «Таунит-М» и графена (ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) для повышения прочности при растяжении и изгибе полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера.*

Эпоксидные смолы характеризуются высокой адгезией к материалам различной природы, поэтому их широко используют в качестве основного компонента лакокрасочных материалов, клеев, герметиков, полимерных композиционных материалов и т. д. В настоящее время с совершенствованием технологий возрастает потребность промышленности в современных материалах из эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками. Однако заключается это не столько в разработке новых, сколько в модификации известных материалов [1, 2].

Регулировать свойства эпоксидных полимеров в широком диапазоне без значительного изменения технологии приготовления составов возможно при использовании в качестве добавок различных модифицирующих веществ. Для модификации эпоксидных смол используются пластификаторы, активные разбавители, мономерные и олигомерные продукты, эластификаторы и наполнители [1, 2].

Введение нанодисперсных наполнителей является наиболее эффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, ди-

электрических свойств. Необходимость использования нанодисперсных наполнителей можно рассматривать в одном из двух аспектов: получения материала с новыми функциональными свойствами, либо для повышения уже имеющихся характеристик [3, 4].

В качестве нанонаполнителей широко используют различные виды углеродных нанотрубок, фуллеренов, графенов, астраленов, технических углеродов, а также диоксиды титана и кремния, алмазную шихту, белую сажу и т. д. [5–7].

Благодаря высокой удельной поверхности, термостабильности и превосходным механическим характеристикам углеродные наноматериалы (нанотрубки, нановолокна, графены) имеют перспективы широкого применения в составе облегченных полимерных композитов для авиа- и автомобилестроения, упаковки продуктов питания и лекарств.

Целью данной работы являлось повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов с применением в качестве структурирующих добавок углеродных нанотрубок «Таунит-М» (производство ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) с наружным диаметром 8–15 нм, внутренним диаметром 4–8 нм, длиной более 2 мкм, с общим содержанием примесей не более 1 мас.% и графена (производство ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) со средней толщиной отдельных структурных единиц 5 нм.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола, полученная на основе бисфенола F, марки BFE-170. В качестве отвердителя холодного отверждения применялся УП 606/2 в количестве 10 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидного олигомера. Для повышения равномерности распределения УНТ и графена, а также активации их поверхности и связующего применяли ультразвуковое диспергирование.

Установлено, что введение УНТ и графена приводит к существенному возрастанию физико-механических характеристик эпоксидных композитов на их основе. Наиболее эффективным является содержание УНТ и графена в количестве 0,1 мас.ч., при этом достигаются максимальные прочностные характеристики: прочность при растяжении возрастает на 63–90%, модуль упругость при растяжении возрастает на 12%, прочность при изгибе возрастает на 17–22%, модуль упругости при изгибе возрастает на 24–30% по сравнению с немодифицированным композитом, при этом следует отметить повышение эластических свойств, относительное удлинение при растяжении возрастает более чем в 2 раза (таблица)

Свойства эпоксидных композитов

Содержание добавки, мас.ч.	$G_p$ , МПа	$E_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	$G_{из}$ , МПа	$E_{из}$ , МПа
0	38±1,8	2204±88	3±0,10	107±5,5	1683±68
0,01УНТ	65±2,2	2346±89	6±0,11	118±5,8	1747±69
0,1УНТ	72±2,6	2458±94	8±0,15	125±6,1	2085±83
0,5УНТ	63±2,1	2615±99	6±0,11	114±5,7	2275±91
0,01Графен	56±2,8	2260±91	5±0,10	124±6,0	1850±74
0,1 Графен	62±3,1	2480±98	7±0,15	131±6,2	2189±88
0,5 Графен	46±2,3	2678±99	5±0,10	120±6,0	2581±99

Примечание:  $G_p$  – прочность при растяжении;  $E_p$  – модуль упругости при растяжении;  $\epsilon$  – относительное удлинение;  $G_{из}$  – прочность при изгибе;  $E_{из}$  – модуль упругости при изгибе.

Проведенные исследования показали возможность использования малых добавок УНТ и графена для повышения эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера.

### Литература

1. Мостовой А. С., Панова Л. Г., Курбатова Е. А. Модификация эпоксидных полимеров кремнийсодержащим наполнителем с целью повышения эксплуатационных свойств // Вопросы материаловедения. – 2016. – № 2 (86). – С. 87–95.
2. Старокадомский Д. Л., Ткаченко А. А., Гаращенко И. И. Изменение свойств композита полиэпоксид-нанокремнезём после модифицирования поверхности наполнителя исходной эпоксидной смолой // Пластические массы. – 2015. – № 5-6. – С. 50–55.
3. Mazov I. N., Burmistrov I. N., Ilinykh I. A., Stepashkin A., Kuznetsov D. V., Issi J.-P. Anisotropic Thermal Conductivity of Polypropylene Composites Filled With Carbon Fibers and Multiwall Carbon Nanotubes // Polymer Composites. – 2015. – Vol. 36, No. 11. – P. 1951–1957.
4. Muratov D. S., Kuznetsov D. V., Ilinykh I. A., Burmistrov I. N., Mazov I. N. Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN // Composites Science and Technology. – 2015. – Vol. 111, No. 6. – P. 40–43.

5. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрия Я. И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. – 2010. – Т. 79 (11). – С. 1027–1064.
6. Каблов Е. Н., Кондрашов С. В., Юрков Г. Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. № 3-4. – С. 24–42.
7. Пыхтин А. А., Симонов-Емельянов И. Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-5 // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11, № 4. – С. 63–68.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Яковлев, В. В. Краснов, Е. В. Яковлева,  
Л. А. Рахметуляна, О. Г. Неверная

ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический  
университет им. Ю. А. Гагарина, Россия  
Энгельсский технологический институт (филиал), г. Энгельс, Россия  
aw\_71@mail.ru

*Предложен новый способ получения мультиграфеновых пленок, в том числе на поверхности стекла, цинка, титана, сталей, гидратцеллюлозной пленки и др. В основе способа лежит электрохимическое окисление дисперсного графита в кислотах.*

В последнее время одним из перспективных направлений в области углеродных материалов является разработка и усовершенствование методов получения и исследования графена и графеновых препаратов [1–4]. Графен обладает высокой электропроводностью, теплопроводностью и механической прочностью. Уникальная структура графена обеспечивает возможность его использования при разработке суперконденсаторов [4], новых электронных приборов, сверхпроводников, наносенсоров, композиционных материалов и др. На сегодняшний день получение графена осуществляется преимущественно путем расщепления графитовых структур на монослой и пачки углеродных слоев, которые на последующих стадиях наносятся в виде покрытий [1–3].

Такое направление является универсальным, оно значительно расширяет область применения графеновых препаратов. Сложной задачей является стабилизация графенов до момента их нанесения на основу. Для этого решалась задача по получению графено-графитовых препаратов, которые представляют собой пачки графенов, состоящих из 4–10 слоев и обладающих стабильными свойствами в водных и водно-органических растворах [5]. Такие препараты, как правило, получают через стадию интеркалирования графита с последующим терморасширением.

Интеркалирование графита осуществляют химическим и электрохимическим способами [6]. Химический способ является многостадийным и создает экологические проблемы, связанные с введением окислителей в исходный материал. Кроме того, получаемый окисленный графит не обладает высокой степенью чистоты из-за присутствия на поверхности продуктов химической реакции. Электрохимический метод позволяет получать интеркалированные соединения графита (ИСГ) с заданными свойствами в управляемом режиме и графеновые препараты высокой степени чистоты [7].

При анодной обработке частицы окисленного графита (ОГ) обнаруживают структуру расслоенного на отдельные пачки углеродного кластера. При последующем терморасширении они расщепляются с образованием терморасширенного графита (ТРГ). Насыпная плотность ТРГ может достигать 0,6–0,8 г/дм<sup>3</sup> высокотерморасширенного графита (ВТРГ), что свидетельствует о наличии в пачках графита всего 6–10 графеновых слоев.

Результаты многолетних исследований по электрохимическому синтезу ОГ в концентрированных растворах серной кислоты, с сообщением высокой удельной емкости по графиту, позволили отработать методику получения ТРГ с низкой насыпной плотностью. Кроме того, исследована возможность проведения повторного цикла анодной обработки вспененных материалов, что дает возможность синтезировать стабильные коллоидно-графеновые препараты.

Электрохимическое окисление чешуйчатого графита с размером <160 мкм проводили в 83% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в гальваностатическом режиме при токе  $I = 100\text{--}200$  мА/г с сообщаемой емкостью  $Q = 600\text{--}700$  мА·ч/г. Соотношение в суспензии Т:Ж = 1:2. В процессе синтеза проводилось добавление H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в расчете на исходное содержание кислоты 1:3,5. На следующей стадии синтеза проводился гидролиз синтезированного бисульфата графита. Взвешенная фракция ОГ (2–3%) отделялась от основной фракции ОГ посредством декантирования. После удаления избытка H<sub>2</sub>O к полученному препарату добавляли C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ≈ 93%. Получали спиртовую суспензию с содержанием твердой фазы (коллоидный графит) порядка 6%. Суспензия устойчивая, агломерация частиц графита не происходит и сохраняет свои свойства в течение 2 лет (эксперимент продолжается).

Для получения мультиграфитовых пленок толщиной от 0,1 до 30 мкм основу (стекло, сталь, алюминий, титан, гидратцеллюлоза)

обмакивали в полученную суспензию и получали на поверхности углеродное покрытие с высокой адгезией. Пленки формировали самоорганизацией в процессе сушки при 80 °С. Полученная пленка на стеклянной основе является полупроводником с сопротивлением порядка  $10^5$  Ом·м.

Необходимо отметить, что при экспозиции водной суспензии ОГ, полученного на стадии гидролиза, частицы дисперсной фазы при осаждении проявляют способность к самоорганизации (рис. 1). На фотографии

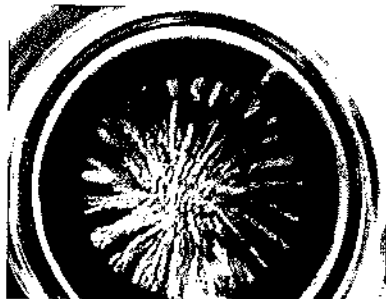


Рис. 1. Частицы ОГ, осажденные из водной суспензии

представлен результат самоорганизующегося процесса вызванного стремлением системы наночастиц принять конфигурацию, соответствующую минимуму ее потенциальной энергии. Самоорганизация происходит под действием сил взаимного притяжения, и вызвана способностью частиц самопроизвольно объединяться в упорядоченные структуры.

Для получения пленок коллоидного графита без основы и введения связующего, исходную суспензию коллоидный графит –  $C_2H_5OH$  фильтровали через полипропиленовое фильтрополотно. Сформировавшаяся на поверхности фильтра углеродная пленка сушится при температуре 20–25 °С в течение ~2 ч, после чего легко отделяется от основы с образованием структуры с фактурой графитированной бумаги (рис. 2). Толщина материала 20–40 мкм.

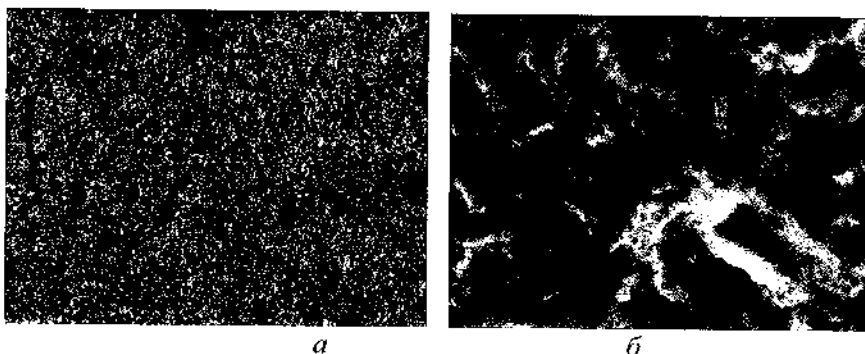


Рис. 2. Микрофотографии пленки коллоидного графита (а –  $\times 100$ , б –  $\times 1000$ )

На основании квантово-химических расчетов зарядов на атомах частиц молекул перекисленного графена и с помощью программного пакета Chem3DUltra<sup>®</sup> (разработчик BioRad Laboratories) (рис. 3, таблица), мы определили значительное сродство атомов боковых функциональных групп к материалу подложки.

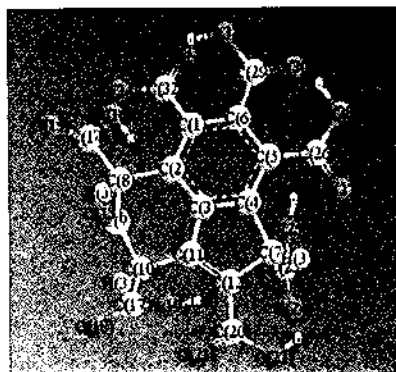


Рис. 3. Модель пространственной структуры перекисленного графена в 3D

Заряды ядер атомов в частице молекулы перекисленного графена

C 0.162 [C(2)]	C 0.588 [C(9)]	O -0.198 [O(16)]	C 0.624 [C(23)]	O -0.653 [O(30)]	H 0.077 [H(37)]
C 0.003 [C(3)]	C -0.107 [C(10)]	C 0.618 [C(17)]	O -0.620 [O(24)]	O -0.209 [O(31)]	H 0.213 [H(38)]
C 0.127 [C(4)]	C 0.135 [C(11)]	O -0.651 [O(18)]	O -0.185 [O(25)]	C 0.571 [C(32)]	H 0.219 [H(39)]
C -0.021 [C(5)]	C -0.028 [C(12)]	O -0.209 [O(19)]	C 0.575 [C(26)]	O -0.695 [O(33)]	H 0.207 [H(40)]
C 0.079 [C(6)]	O -0.540 [O(13)]	C 0.530 [C(20)]	O -0.683 [O(27)]	O -0.206 [O(34)]	H 0.219 [H(41)]
C -0.073 [C(7)]	C 0.636 [C(14)]	O -0.688 [O(21)]	O -0.203 [O(28)]	H 0.073 [H(35)]	H 0.209 [H(42)]
H 0.211 [H(43)]	H 0.227 [H(44)]				

С помощью расширенных возможностей этой программы мы дополнительно рассчитали следующие характеристики молекулы: размеры и значения двугранных углов, заряды ядер атомов, максимальную и минимальную энергии молекул и др. Рассчитав некоторые параметры исследуемой структуры сделаны выводы о том, что примене-



ние электрохимически синтезированного графена должно привести к улучшению функциональных свойств различных покрытий за счет определенного пространственного строения. В частности, он может выступать в качестве комплексообразователя и образовывать хелатные комплексы с ионами металлов. Разряд ионов в комплексных растворах протекает быстрее и способствует формированию плотных мелкокристаллических покрытий.

Таким образом, имея минимальную энергию и отрицательные заряды ядер атомов не только боковых функциональных групп, но и центральных углеродных атомов, частицы графена активно реагируют с подложкой, формируя покрытия с высокими адгезионными характеристиками.

Для определения возможности применения полученных образцов в качестве электродов суперконденсаторов, были проведены исследования образцов пленок коллоидного графита. Измерения емкости проводили в ячейке с плоскопараллельными электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , разделенными сепаратором, пропитанным 83%-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определение емкости осуществлялось измерителем RLC E7-22 при частоте 120 Гц, ее величина составила 150–200 мкФ/см<sup>2</sup> видимой поверхности.

Разработанная методика может быть использована для нанесения электропроводных покрытий, а полученный материал перспективен при создании электродов без использования связующих и подложки, что актуально как с точки зрения повышения удельной энергоемкости суперконденсаторов и аккумуляторов, так и при разработке их гибких вариантов.

#### Литература

1. Получение ультрадисперсного нанографита / Ю. В. Иони, С. В. Ткачев, Н. А. Бульчев, С. П. Губин // Неорганические материалы. ... 2011. – Т. 447, № 6. – С. 671–677.
2. Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния / А. Е. Алексеевский, П. Н. Брунков, А. Т. Дидейкин и др. // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, вып. 11. – С. 67–71.
3. Графен – новый углеродный наноматериал / С. В. Ткачев, Е. Ю. Бусласва, С. П. Губин // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 5–14.

4. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов / А. Ю. Рычагов, Ю. М. Вольфович, М. А. Воротынцев и др. // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12, № 4. – С. 167–180.

5. Пат. 2378193 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/04. Способ получения коллоидно-графитовых смесей / Финаенов А. И., Краснов В. В., Яковлев А. В., Настасин В. А., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Колесникова М. А., Смолин А. А. ; заявитель ; патентообладатель "Карбон 213". – № 2007110209/15 ; заявл. 21 марта 2007 г. ; опубл. 10.01.2010, Бюл. № 1.

6. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / А. В. Яковлев, С. Л. Забудьков, А. И. Финаенов, Е. В. Яковлева // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 11. – С. 1761–1771.

7. Электрохимические процессы на порошковых графитовых электродах в растворах  $\text{HNO}_3$  / А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, С. Л. Забудьков, А. И. Финаенов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 5. – С. 769–774.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ПЕНТАПЛАСТА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Н. И. Шут, М. А. Рокицкий, Г. В. Рокицкая,  
Т. Г. Сичкарь, А. Н. Шут**

Национальный педагогический университет  
имени М. П. Драгоманова, г. Киев, Украина  
kzff@ukr.net

*Проведены исследования температурных зависимостей удельной теплоемкости и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg}\delta = f(T)$  систем пентапласт – AgI и пентапласт – УНТ. Выполнено разделение бимодальных зависимостей  $c_p = f(T)$  на составляющие.*

Как известно, добавление дисперсных наполнителей в полимерные материалы вызывает широкий комплекс явлений и эффектов, возникновение которых обусловлено воздействием модификаторов на структуру полимерных композиционных материалов (ПКМ). В зависимости от свойств наполнителей их модифицирующее влияние на свойства ПКМ различно. Цель данной работы – выяснить влияние наполнителей различной природы на теплофизические свойства ПКМ на основе высокостабильного и химически стойкого высокомолекулярного полиэфира – пентапласта (3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан) [1].

В качестве наполнителей были использованы суперионный материал – йодид серебра (AgI) [2] с размерами частиц 1–6 мкм с формой, подобной прямоугольному параллелепипеду с соотношением сторон 1:1:3 и 1:1:2 и кислотно очищенные от минеральных примесей многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) с внешним диаметром 10–40 нм, удельной поверхностью 200–400 м<sup>2</sup>/г и удельным электрическим сопротивлением 0,05–0,1 Ом·см.

Образцы систем пентапласт – AgI и пентапласт – УНТ готовили в следующем термо-баро-временном (*T-p-t*) режиме: нагрев со скоростью 3,5 К/мин, выдержка при 483 К в течение 15 мин под давлением 20 МПа, охлаждение из расплава со скоростью 0,5 К/мин, что соответ-

стует лучшим технологическим условиям переработки композита с учетом свойств как наполнителя, так и полимерной матрицы.

Исследование температурных зависимостей удельной теплоемкости ЛКМ проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием экспериментальной установки DSC Q2000 производства TA Instruments (США) в температурном интервале 233–493 К при различном объемном содержании дисперсных наполнителей ( $0 \leq \phi \leq 2\%$ ).

Установлено, что температурные зависимости  $c_p = f(T)$  композитов системы пентапласт – УНТ (рис. 1) в отличие от системы пентапласт – AgI (рис. 2) характеризуются двумя ярко выраженными максимумами, один из которых наблюдается при более низких температурах, а другой – при более высоких [3].

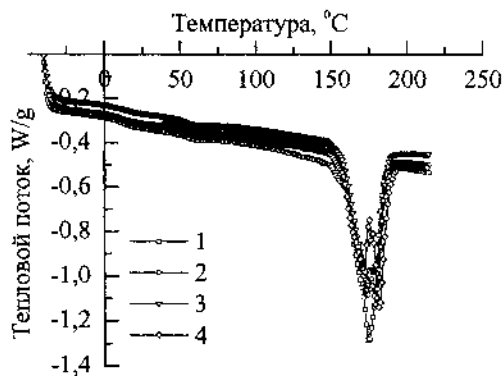


Рис. 1. Температурные зависимости теплового потока в полимерных нанокompозитах системы пентапласт – УНТ с объемными концентрациями наполнителя: 1 – 0%; 2 – 0,2%; 3 – 0,5%; 4 – 2%

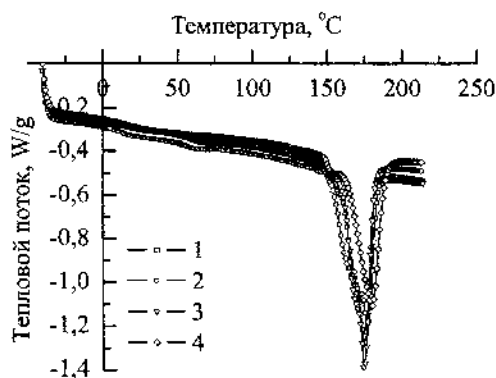


Рис. 2. Температурные зависимости теплового потока в полимерных композитах системы пентапласт – AgI с объемными концентрациями наполнителя: 1 – 0%; 2 – 0,2%; 3 – 0,5%, 4 – 2%

Как можно видеть, вследствие близости температур фазовых переходов пентапласта и йодида серебра, на зависимостях  $c_p = f(T)$  наблюдается наложение максимумов, которое вызывает трудности при определении удельной теплоты переходов. Для определения теплоты переходов нами использована методика [4] разделения максимумов на зависимостях  $c_p = f(T)$  путем разделения суммарного профиля на составляющие, описывающиеся нормальным распределением Гаусса или распределением Коши.

Данная методика позволяет выполнить разделение наблюдаемых при фазовых превращениях тепловых эффектов на два отдельных процесса и отдельно определить их параметры, позволяет проводить расчеты площадей низкотемпературных "плеч" обоих пиков с последующим определением теплот и температур фазовых превращений, что в свою очередь, позволяет делать выводы об уровне физического взаимодействия компонентов системы на границе раздела ее компонентов и характер зависимости свойств композитов от содержания дисперсного наполнителя.

Сильное структурирующее влияние УНТ на структуру и свойства пентапласта так же подтверждаются результатами исследований температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta = f(T)$ ) композитов полимерных систем пентапласт – AgI и пентапласт – УНТ в температурном интервале стеклования [5].

Как правило, все релаксационные переходы в полимерах разделяются на три группы: низкотемпературные переходы ( $\beta$ -процессы релаксации), процесс стеклования полимера ( $\alpha$ -процессы релаксации) и медленные высокотемпературные переходы ( $\lambda$ -процессы релаксации).  $\beta$ -процессы релаксации соответствуют движению кинетических единиц, включающих в себя группу атомов в цепи значительно меньших чем сегмент, наблюдаются на зависимости  $\text{tg}\delta = f(T)$  (рис. 3) в окрестности температур  $-50 < T < -10$  °С. При этом процесс характеризуется двумя максимумами, соответствующим  $\beta$ - и  $\beta_1$ -релаксации, которые, в свою очередь, вызваны, очевидно, размораживанием мелкомасштабных движений  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}$  групп в составе полимерной цепи соответственно. Как видно из рисунка, чистый пентапласт характеризуется наличием ярко выраженных  $\alpha$ -процессов релаксации с максимумом на зависимости  $\text{tg}\delta = f(T)$ , который соответствует 26 °С.

В работе [6], было показано, что для процесса  $\alpha$ -релаксации значение  $B \approx 5 \cdot 10^{-12}$  с, что однозначно свидетельствует, о том, что кине-

тической единицей в указанных процессах является свободный сегмент. Кроме  $\alpha$ -процесса релаксации, который соответствует процессу стеклования основной части аморфной составляющей пентапласта (степень кристалличности чистого пентапласта составила 26% [7]), на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  наблюдаются еще два процесса, для которых значение  $B$  также имеет порядок  $5-5,5 \cdot 10^{-12}$  с. Таким образом, очевидно, что это  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессы релаксации, первый из которых может относиться к сегментальной подвижности в переходных слоях от кристаллической фазы к аморфной, а второй – к сегментальной подвижности в аморфных участках.

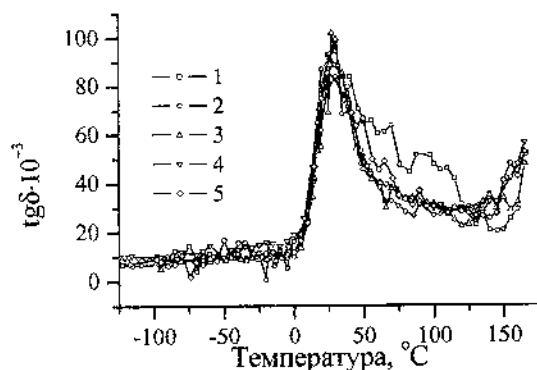


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь в полимерных системах на основе пентапласта: 1 – чистый пентапласт (0%); 2 – пентапласт – УНТ 0,185%; 3 – пентапласт – AgI 0,373%; 4 – пентапласт – УНТ 0,373%; 5 – пентапласт – AgI 1,953%

При температурах порядка 140–150 °C и выше наблюдается некоторое повышение уровня тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$ , что соответствует  $\lambda$ -процессу релаксации, связанного с подвижностью флуктуационных надсегментальных и надмолекулярных структур в аморфной фазе в виде упорядоченных и уплотненных микрообластей (структурных микроблоков или кластеров). Сегменты, входящие в надсегментальные и надмолекулярные структуры, в отличие от свободных сегментов являются связанными, и, следовательно, для их активации необходимо большая энергия, соответствующая более высокой температуре.

Наполнение пентапласта дисперсными частицами AgI и УНТ, приводит к усложнению структуры системы и возникновению допол-

нительных релаксационных явлений. Так, наполненный пентапласт характеризуется в высокоэластическом состоянии двумя релаксационными переходами, которые обусловлены присутствием активного наполнителя. Соответственно для непрерывного спектра времен релаксации при добавлении активного наполнителя появляются два новых максимума –  $\alpha'$  и  $\phi$ .

Первый низкотемпературный переход (так называемый  $\alpha'$ -процесс) связан с сегментальной подвижностью в межфазных слоях полимера, адсорбированных на активном наполнителе. Он проявляется несколько выше области стеклования и характеризуется более высокой энергией активации, чем процесс  $\alpha$ -релаксации, ответственный за процесс стеклования.

Второй высокотемпературный переход ( $\phi$ -процесс [8]) объясняется подвижностью частиц активного наполнителя.

В отличие от неконцентрированных коллоидных систем с маловязкой жидкой средой (вода, органические жидкости), в которых тепловое движение частиц дисперсной фазы представляет собой броуновское движение, в наполненных полимерах характер их теплового движения другой. Частица наполнителя, находясь в вязкоупругой среде – полимерной матрице – совершает колебания с собственной частотой  $\nu_0$  и периодом колебаний  $\theta$ . Вследствие тепловых флуктуаций время от времени частица перемещается малыми скачками в соседние положения равновесия. В отличие от низкомолекулярных систем колебательно-поступательный характер теплового движения частиц в полимерной системе наблюдается при любых концентрациях дисперсной фазы, поскольку частицы находятся в упругой среде – полимерной матрице.

Релаксационный  $\phi$ -процесс характеризуется соответствующим дискретным временем релаксации, занимает положение между временем химической релаксации и временами  $\lambda$ -релаксации в дискретном спектре времен релаксации полимера.

Таким образом, установлено, что для нанокомпозитов системы пентапласт – УНТ, характерным является также разделение процесса перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние на две составляющие – низко- и высокотемпературную, что объясняется сильным структурирующим действием УНТ на граничные слои пентапласта и проявляется в образовании наряду с обычной для пентапласта более упорядоченной структуры, которая переходит в вязкоте-



кучее состояние при более высокой температуре. Кроме того наполненный пентапласт характеризуется наличием дополнительных релаксационных переходов, что также обуславливается влиянием активного наполнителя.

### Литература

1. Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975. – 120 с.
2. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. – 206 с.
3. Rokitskaya G., Rokitskiy M., Shut M. Effect of different nature filler on heat physical properties of polymer composite materials // Abstracts of the Ukrainian – German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 21–25, 2015, Kyiv, Ukraine). 2015. P. 205.
4. Рокицька Г. В., Шут Н. И., Рокицкий М. А. Определение параметров фазовых нестабильностей системы пентапласт – AgI // Журнал Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 95–101.
5. Шут М. І., Рокицька Г. В., Розанович В. Ю., Рокицький М. О., Шут А. М. Аналіз температурних залежностей спектрів внутрішнього тертя полімерних систем на основі пентапласту // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції “Актуальні проблеми методології та методики навчання фізико-математичних дисциплін” (18 січня 2018 р., м. Київ). 2017. С. 82–84.
6. Shut M. I., Rokitskiy M. A., Shut A. M., Rokitskaya G. V. Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system // Functional Materials. 2013. Vol. 20, No. 2. С. 221–226.
7. Шут М. І., Рокицька Г. В., Рокицький М. О., Левандовський В. В., Оранська О. І. Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // Науковий часопис НПУ імені М. П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М. П. Драгоманова. 2011. № 12. С. 6–12.
8. Баргенов Г. М. Релаксационный ф-переход в наполненных полимерах и молекулярная подвижность частиц активного наполнителя // Высокомолекул. соед. 1982. Т. 24, № 9. С. 1836–1841.



## КОНДЕНСАТЫ ЯНТАРЯ И КОМПОЗИТОВ ЯНТАРЯ И ФУЛЛЕРЕНОВ

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>, Г. Шилагарди<sup>2</sup>,  
П. Тувшинтур<sup>2</sup>, Д. Гимур-Батор<sup>2</sup>, Д. Улам-Оргих<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия  
gshilagardi@yahoo.com

*Определены свойства конденсатов летучих фаз янтаря и композитов из этих фаз с фуллеренами C<sub>60</sub>, полученных в вакууме на стеклянных подложках при разной температуре испарения. Установлены существенные (до 2 раз) изменения свойств (твердости, модуля Юнга, показателя преломления и диэлектрической постоянной) конденсатов от температуры испарения, значения которых обусловлены разными долями янтарной кислоты в сформированных конденсатах.*

**Введение.** В последнее десятилетие в научной литературе уделяется много внимания проблеме создания фуллеренсодержащих материалов, в том числе на основе полимерных матриц. Целью практически всех исследований является соединение уникальных свойств фуллерена C<sub>60</sub> с полезными свойствами полимеров и попытка превзойти их суммарный эффект [1–3].

Янтарь – высокомолекулярное соединение органических кислот, содержащих в среднем 79% углерода; 10,5% водорода; 10,5% кислорода. Его химическая формула C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Кроме ювелирных изделий известно использование его в клеях, лекарственных препаратах [4, 5].

В настоящей работе приведены результаты исследования свойств конденсатов летучих фаз янтаря и композитов из этих фаз и фуллеренов C<sub>60</sub>, полученных в вакууме на стеклянных подложках при разной температуре испарения.

**Методики получения образцов и определения их свойств.** Конденсаты янтаря и фуллерита получали в виде пленок методом испарения и конденсации в вакууме на установке «ВУП-4» при давлении остаточных паров воздуха  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Исходными материалами

служили светлый балтийский янтарь и порошок фуллерита  $C_{60}$  чистотой 99,5%. Использовались два испарителя: один для янтаря, другой – для фуллерита. В качестве испарителей служили танталовые «лодочки», которые разогревались до нужной температуры пропусканием электрического тока.

Температуры испарения выбирались на основании данных о термических свойствах янтаря: при температуре 130–140 °С испучивается за счет возгонки янтарной кислоты, при 183 °С янтарная кислота плавится, а при 235 °С от нее отщепляется  $H_2O$ , и она переходит в янтарный ангидрид, при 350–380 °С янтарь расплавляется [4]. Выбор температуры испарения обусловлен интересом к взаимодействию фуллеренов с различными фазами янтаря и определению свойств композитов разного состава.

Получение пленок с различным долевым содержанием фуллеренов для каждой из фаз (задаваемой температурой испарения) обеспечивалось различными плотностями атомно-кластерных потоков компонентов, что, в свою очередь, достигалось изменением расположения испарителей относительно подложки.

Элементный состав конденсатов определялся по интенсивности характеристического рентгеновского излучения  $K_{\alpha}$ -линий входящих в него элементов.

Испытания на твердость проводились трёхгранным индентором Берковича на нанотвердомере «Nano Indenter III» при малых нагрузках (20 мН). В процессе испытания с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения индентора от нагрузки. Приданная к прибору программа, обеспечивающая процесс измерения, проводит расчет значений нанотвердости и модуля Юнга.

Диэлектрическая постоянная определялась из значений емкости, измеренной на Универсальном измерителе емкости модификации «ИЕУ-М», работающем по мостовой схеме.

Полученные данные экспериментальных измерений по пяти образцам подвергались усреднению.

**Результаты эксперимента.** Исследовались пленочные образцы как летучих фаз янтаря, так композитов на основе этих фаз и фуллеренов  $C_{60}$ . В табл. 1 приведены данные по элементному составу массивного янтаря и пленок, полученных при разных температурах испарения. Как следует из данных приведенной таблицы, элементный состав молекулярного потока, поступающего на подложку, сильно зависит от

температуры испарения. Установлены наибольшие относительные изменения в долевого содержании кальция и железа, наименьшие – в долевого содержании углерода. Хотя в абсолютных значениях изменения долевого содержания углерода, водорода и кислорода в 2-3 раза превосходят изменения долевого содержания кальция и железа. Это обстоятельство неминуемо влечет за собой изменение свойств пленок.

Таблица 1

Элементный состав массивного янтаря и пленок, полученных при разных температурах испарения

Элемент	Доля, мас. %	Температура испарения, К		
		420	460	650
C	81,2	84,4	82,4	81,6
O	8,00	5,95	6,95	7,35
H	7,90	6,05	7,05	8,22
Ca	0,55	0,24	0,26	0,50
Fe	0,45	0,12	0,18	0,35
прочие	1,90	3,24	3,16	1,98

Приведенные в табл. 2–4 данные показывают, что значения нанотвердости, модуля Юнга, показателя преломления и диэлектрической постоянной существенно разные как для летучих фаз янтаря, так и для фуллеренов  $C_{60}$ . Для некоторых долевого составов физические свойства пленок, например, твердость изменяется более, чем в два раза.

Таблица 2

Физические свойства янтарных пленок, полученных при разных температурах испарения

Свойства	Доля, мас. %	Температура испарения, К		
		420	460	670
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	1,07	0,96	0,98	1,08
Твердость, МПа	256	124	215	265
Модуль Юнга, ГПа	2,32	1,36	1,92	2,44
Показатель преломления	1,55	1,44	1,54	1,60
Диэлектр. постоянная	2,90	2,60	2,70	2,89

Таблица 3

Физические свойства пленок янтарь-фуллерен  $C_{60}$ , полученных при разных температурах испарения

Свойства	Доля, мас. %	Температура испарения, К		
		420	460	670
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	1,07	0,96	0,98	1,08
Твердость, МПа	256	135	225	265
Модуль Юнга, ГПа	2,32	1,41	1,98	2,45
Показатель преломления	1,55	1,44	1,54	1,60
Диэлектр. постоянная	2,90	2,60	2,70	2,89

Таблица 4

Физические свойства пленок янтарь-фуллерен  $C_{60}$

Свойства	Доля $C_{60}$ в композите, %			
	0,00	0,20	0,50	1,00
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	0,96	0,97	0,98	1,08
Твердость, МПа	135	205	225	265
Модуль Юнга, ГПа	1,41	1,98	1,98	2,45
Показатель преломления	1,44	1,54	1,55	1,60
Диэлектр. постоянная	2,60	2,67	2,70	2,89

В табл. 2 приведены значения физических свойств исходного массивного янтаря и янтарных пленок, полученных при разных температурах испарения янтаря (температура испарения  $C_{60}$  поддерживалась постоянной и составляла  $T = 670$  К), в табл. 3 – значения физических свойств пленок янтарь-фуллерен  $C_{60}$ , полученных при разных температурах испарения, а в табл. 4 – значения физических свойств пленок янтарь-фуллерен  $C_{60}$  с разными долями компонентов при температуре испарения янтаря и фуллеренов  $T = 670$  К.

Анализ полученных результатов показывает, что твердость, модуль Юнга, показатель преломления и диэлектрическая постоянная конденсатов летучих фаз янтаря и композитов из этих фаз и фуллеренов  $C_{60}$ , зависят от элементного состава, который, в свою очередь, определяется температурами испарителей. При конденсации, предпо-

жительно, важную роль в формировании структуры играют молекулы  $C_{60}$ , которые менее подвижны на подложке. Вторым фактором, влияющим на свойства конденсатов, является янтарная кислота, образование которой при конденсации не исключено.

Поскольку при изменении температуры испарения, «янтарная» компонента состава пленок изменяется сложным образом, то о влиянии химических элементов на структурирование пленки и их взаимодействие с молекулами фуллерена  $C_{60}$  пока говорить преждевременно.

**Заключение.** Определены свойства конденсатов летучих фаз янтаря и композитов из этих фаз с фуллеренами  $C_{60}$ , полученных в вакууме на стеклянных подложках при разной температуре испарения. Установлены существенные (до 2 раз) зависимости свойств (твердости, модуля Юнга, показателя преломления и диэлектрической постоянной) конденсатов от температуры испарения, что обусловлено разными долями янтарной кислоты в сформированных конденсатах.

### Литература

1. Badamshina E., Gafurova M., Figovsky O., Shapovalov H. Fullerene-containing polyurethanes: review // *J. Scientific Israel-Technological Advantages*. 2006. Vol. 8, No. 1, 2. P. 149–159.
2. Shpilevsky E. M., Penyazkov O. G., Filatov S. A., Shilagardi G., Tuvshintur P., Timur-Bator D., Ulam-Orgikh D. Modification of materials by carbon nanoparticles // *Solid State Phenomena Shweizarland*. 2018. Vol. 271. P. 70–75.
3. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progr. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29, No. 11. P. 1079–1141.
4. Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. Брест: Изд-во БрГУ, 2010. – 264 с.
5. Дворова Н. В., Морозова Е. А., Муратов В. С. Оценка подлинности ювелирных изделий из янтаря // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 12. – С. 45–46.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>, Г. Шилагарди<sup>2</sup>,  
Ж. Даваасамбуу, П. Тувшинтур<sup>2</sup>, Д. Улам-Оргих<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск  
eshpilevsky@rambler.ru,

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия  
gshilagardi@yahoo.com

*Исследована структура металл-фуллереновых пленок на разных стадиях их зарождения и роста на подложках. Показано, что совместная конденсация металла и фуллерита приводит к уменьшению размера зерен, создает значительные внутренние механические напряжения.*

**Введение.** В настоящей работе исследовались особенности совместной конденсации молекул фуллерена и атомов металла с целью формирования композиционных материалов на основе металла и фуллерита C<sub>60</sub>.

**Методики получения и диагностики пленок.** Пленки получали в вакууме на установке «ВУП-4» методом испарения и последующей конденсации совмещенных атомно-молекулярных потоков при давлении остаточных паров воздуха  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. В качестве исходных материалов использовались особо чистые металлы (алюминий, медь, титан) и фуллеритовый порошок C<sub>60</sub> чистоты 99,9 %, изготовленный по описанной ранее [1, 2] технологии. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах менее 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, то для получения металлфуллереновых плёнок использовались два испарителя (отдельно для металла и фуллеренов). Разогрев испарителей обеспечивался пропусканием электрического тока. В качестве испарителей для металлов использовались молибденовые «лодочки», для C<sub>60</sub> – танталовые. Подложками служили оксидированный кремний и ситал.

Получение пленок с различным долевым содержанием металла обеспечивалось различными плотностями атомно-молекулярных потоков компонентов, что, в свою очередь, достигалось регулированием температуры испарителей и изменением расстояний от испарителя до подложки. Долевое содержание металла в образцах определялось с помощью экспериментально построенных номограмм температурных зависимостей скоростей испарения металла и сублимации фуллеренов.

Реальная концентрация компонентов в образцах определялась методом рентгеновского микроанализа по интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов металла с учетом толщины пленок.

Структура пленок и их элементный состав исследовалась с помощью атомного силового микроскопа Nanoscope III и растрового электронного микроскопа LEO 1420VP.

**Особенности структуры металлфуллереновых пленок разного состава.** При попадании на подложку атомы титана, молекулы фуллерена и их комплексы в течение какого-то промежутка времени могут мигрировать по поверхности, теряя при этом избыточную тепловую энергию, и переходят в адсорбированное состояние. Находясь в адсорбированном состоянии, они (атомы, молекулы и комплексы) обладают достаточно большой диффузионной подвижностью на поверхности подложки. На начальной стадии конденсации на поверхности подложки образуются островки. Зарождение островков происходит на дефектах поверхности. На рис. 1 представлено АСМ-изображение поверхности кремния с островками фуллерита и поверхность сплошной фуллеритовой пленки.

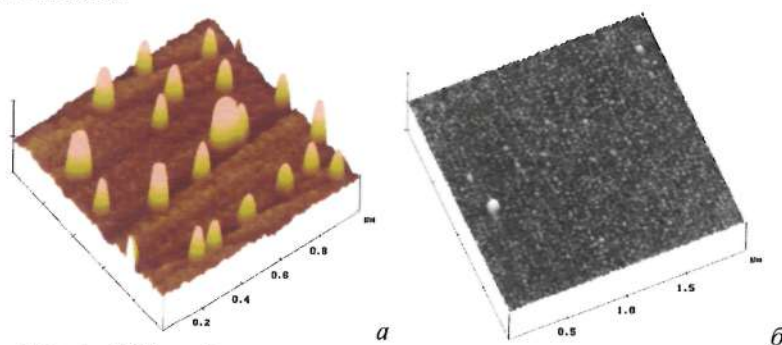


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности кремния с островками фуллерита (а) и поверхность сплошной фуллеритовой пленки (б)

Формирование структуры пленок определяется подвижностью атомов металла и молекул фуллерена, поступающих на подложку из атомно-молекулярного потока. Вид поверхности островковых пленок Cu-C<sub>60</sub> на разных стадиях их роста показан на рис. 2.

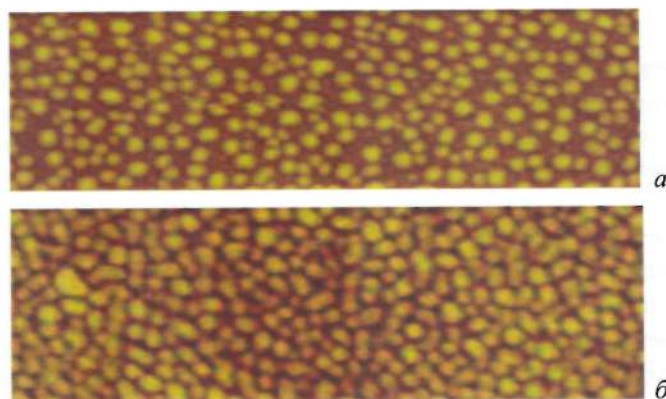


Рис. 2 АСМ-изображение поверхности кремния с островками фуллерена (а) и Cu-C<sub>60</sub> (б)

На структуру пленок, конденсированных на подложке из совмещенных в вакууме потоков молекул фуллеренов и атомов металла влияют как концентрация компонентов, так и технологические условия (температура подложки, плотность потоков и энергия поступающих на подложку атомов и молекул).

Поверхностная концентрация островков и скорость их роста определяются диффузионной подвижностью атомов металла, молекул C<sub>60</sub> и их конгломератов, а также временем жизни этих частиц в адсорбированном состоянии. Коэффициенты поверхностной диффузии атомов, молекул и их комплексов можно выразить следующим образом:

$$D_i = D_{0i} \exp(-E_i/kT). \quad (1)$$

Средний диффузионный пробег для каждой частицы можно определить по формуле Эйнштейна:

$$l_i \approx (2D_i \tau_i)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\tau_i = \tau_0 \exp(E_{ai}/kT)$  – время пребывания частицы в адсорбированном состоянии.



Вследствие меньшей массы и более высокой температуры испарения, чем температура сублимации  $C_{60}$ , атомы металлов имеют на поверхности подложки более высокие коэффициенты диффузии. Существенное различие в массах частиц и энергиях адсорбционного взаимодействия этих частиц с подложкой приводят к различию в их диффузионной подвижности, что, в конечном счёте, обуславливает поверхностную концентрацию центров конденсации на начальной стадии осаждения плёнки, гетерофазность титан-фуллереновых островков и степень упорядочения образующихся структур.

Размер и форма зерен пленок  $C_{60}$ -Me зависят от концентрации компонентов и температуры подложки. Их линейные размеры составляют 30–3000 нм.

Гомогенные металлические плёнки в зависимости от технологических условий могут иметь размер зерен 80–3000 нм. С увеличением концентрации молекул  $C_{60}$  в атомно-молекулярном потоке размер зерен сначала уменьшается. При превышении объемной концентрации фуллеренов до 50%, размер зерен сплава растет с увеличением концентрации молекул  $C_{60}$ . Структура плёнок определяется условиями их формирования (состав, температура подложки, плотность атомно-кластерного потока). Рис. 3 демонстрирует структуру поверхности плёнок алюминия и композита  $n_{Al}/n_{C60} = 6$ .

Объём молекулы  $C_{60}$  превышает атомный объём металла в 12–14 раз. С другой стороны, размеры октаэдрических и тетраэдрических пор в решетке фуллерита соизмеримы с диаметром атомов металла, поэтому эти атомы могут располагаться в порах, не деформируя исходную матрицу фуллерита  $C_{60}$ .

Как показал расчёт, в плёнках металл – фуллерен могут возникать большие термические напряжения на границе раздела плёнок с подложкой  $SiO_2$ . На границе раздела металла с фуллереном основной вклад в значение внутренних напряжений будут вносить напряжения несоответствия, причём металлические зерна растягиваются, а фуллеритовые сжимаются.

При образовании новых фаз внутренние механические напряжения могут превышать предел прочности. Например, в пленках Ti- $C_{60}$  при отжиге образуется фаза, решетка которой имеет большие межплоскостные расстояния, сжимающие напряжения разрывают плёнку (рис. 4). Упорядочение приводит к уменьшению плотности.

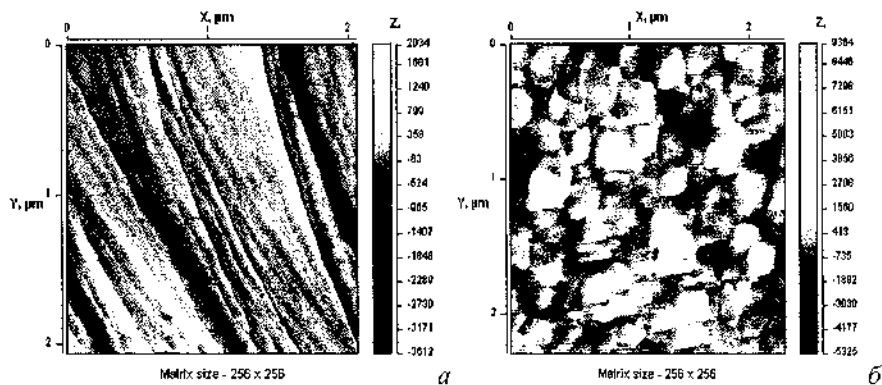


Рис. 3. АСМ-изображение поверхностей чистого алюминия (а) и композитного материала Al + 1.0% C<sub>60</sub> (б)

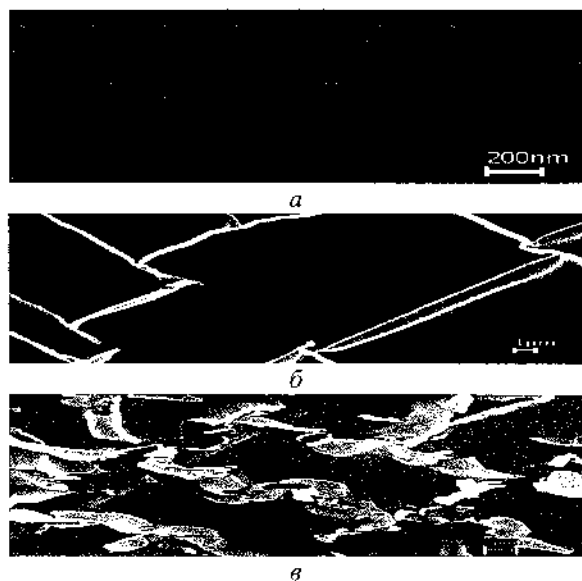


Рис. 4. Структура пленки Ti-C<sub>60</sub> (Ti/C<sub>60</sub> = 12): а – сразу после конденсации, б – после отжига ( $T = 500$  К,  $t = 30$  мин), в – после отжига ( $T = 600$  К,  $t = 30$  мин)

Таким образом, показано, что совместная конденсация металла и фуллерита приводит к уменьшению размера зерен, создает значительные внутренние механические напряжения.

## Литература

1. Витязь П. А., Шпилевский Э. М. Фуллерены в матрицах различных веществ // ИФЖ. 2012. Т. 85, № 4. С. 718-724.
2. Shpilevsky E. M., Penyazkov O. G., Filatov S. A., Shilagardi G., Tuvshintur P., Timur-Bator D., Ulam-Orgikh D. Modification of materials by carbon nanoparticle // Solid State Phenomena Shweizarland. 2018. Vol. 271. P. 70-75.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ  
НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

**В. В. Титаренко, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко**

Днепропетровский национальный университет железнодорожного  
транспорта им. акад. В. Лазаряна, г. Днепр, Украина  
dudkina2@ukr.net

*Применение добавок нового поколения, наноуглеродных, позволяет улучшить физико-химические свойства покрытий. При импульсном режиме осаждения формируются мелкозернистые покрытия, с микрослоистой структурой роста в поперечном сечении, что повышает их микротвердость, износо- и коррозионную стойкость.*

**Введение.** Развитие современной науки и техники предъявляет повышенные требования к материалам функционального назначения. Значительные успехи в этой области были достигнуты с развитием композиционных материалов (КМ) на основе металлов [1–3]. Особое место среди потенциальных упрочнителей занимают углеродные наноструктуры (УНС): фуллерены  $C_{60}$ , одностенные и многостенные нанотрубки, онионы (сферические «луковицы»), наноалмазы и графены. Эти объекты обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, сверхупругостью и имеют прочность, близкую к теоретической, что может обеспечить получение КМ с уникальным комплексом физико-химических свойств [4, 5].

При получении КМ, упрочненных различными УНС, электролитическим способом, необходимо решить ряд принципиальных научно-технических задач, связанных с вопросами: равномерности распределения углеродного наноматериала в объеме электролитического покрытия; обеспечения формирования прочных связей между УНС и матрицей основы и покрытия.

Одним из способов улучшения функциональных свойств композиционных электролитических покрытий (КЭП) является применение нестационарных режимов электролиза. Несмотря на постоянно воз-

растающий интерес к наноконпозиционным электролитическим материалам, упрочненных УНС, исследований и последующих технологических решений в данном направлении явно недостаточно. Таким образом, разработка способов получения КЭП, упрочненных УНС, и комплексное исследование их структуры и свойств является актуальной проблемой, представляющей научный и практический интерес.

**Методика.** Электроосаждение композиционных покрытий проводили на подложку из малоуглеродистой стали из сульфатного электролита никелирования следующего состава:  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 300 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 50 г/л, при pH – 5 и температуре 293–298 К. Концентрация частиц ультрадисперсного алмаза (УДА) в водном растворе электролита составляла 2 г/л. Осаждение проводили прямоугольными импульсами тока с частотой  $f = 50$  Гц, скважностью импульсов  $Q = 50$ , длительностью импульсов 0.4 мс и средней плотностью тока  $j_{\text{cp}} = 100 \text{ А/м}^2$ . Для сопоставления были получены покрытия из того же водного раствора электролита с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м<sup>2</sup>. Микроструктуру пленок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа "Neophot-21". Микротвердость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ проводили на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов с частотой 0,5 с<sup>-1</sup> в условиях сухого трения о сталь 45 под нагрузкой 1,7 Н. Путь трения проходил параллельно подложке и составлял 0,15 м. Износостойкость оценивали по потере массы покрытия на единицу площади ( $\Delta m/S$ ). Структуру покрытий исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-2,0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Микрорентгеноспектральный анализ покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA PENTAx3 (OXFORD Instruments). Содержание и распределение частиц УДА в покрытии определяли по линиям углерода (С) характеристического рентгеновского излучения. Определение скорости коррозии осуществляли гравиметрическим методом (по потере массы металлического покрытия). Внешний осмотр образцов проводился ежедневно до появления первых признаков коррозии с оценкой по 10-балльной шкале.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты микрорентгеноспектрального анализа и расчетов эффективных параметров оценки КЭП на микроуровне (концентрации дисперсной фазы в покрытии ( $C_{\text{УДА}}$ ),

среднего расстояния между частицами дисперсной фазы в покрытии ( $\bar{l}$ ), степени заполнения поверхности частицами дисперсной фазы (отношение поверхности, занимаемой дисперсной фазой ( $S_d$ ), и поверхности, на которой частицы распределены ( $S$ )) приведены на рис. 1 и в табл. 1.

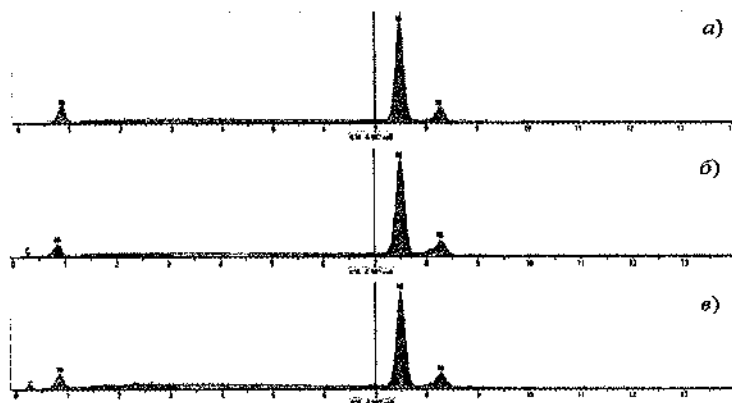


Рис. 1. Микрорентгеноспектральный анализ: а – никелевого покрытия (пост. ток,  $j = 100 \text{ A/m}^2$ ), б – композиционного никелевого покрытия (п. т.,  $j = 100 \text{ A/m}^2$ ), в – композиционного никелевого покрытия (имп. т.,  $j_{\text{ср}} = 100 \text{ A/m}^2$ ,  $f = 50 \text{ Гц}$ ,  $Q = 50$ )

Таблица 1

Влияние режимов осаждения на содержание и распределение соосажденных частиц УДА в никелевом покрытии

Режим осаждения				$C_{\text{УДА}}$ , мас. %	$S_d/S$ , %	$\bar{l}$ , мкм
Ток	$j$ , $\text{A/m}^2$	$f$ , Гц	$Q$			
п. т.	100	50	-	2,24	10,8	8,04
имп. т.			2	2,38	11,3	6,64
			25	2,66	11,9	5,89
			50	4,45	12,4	4,69

Установлено, что композиционные никелевые покрытия, полученные с помощью импульсного тока, характеризуются более равномерной и высокой плотностью распределения частиц УДА в покрытии, степень заполнения поверхности частицами УДА почти в два раза

больше, по сравнению с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока.

Из микрофотографии РЭМ никелевых покрытий, приведенных на рис. 2, следует, что размеры зерен покрытий изменяются в зависимости от условий осаждения. Исследования тонкой структуры покрытий показали уменьшение размеров кристаллитов чистого никеля, осажденного с помощью постоянного тока, от 104 нм (рис. 2, *а*), до 65 нм для режима осаждения композиционного никелевого покрытия с помощью импульсного тока (рис. 2, *в*).

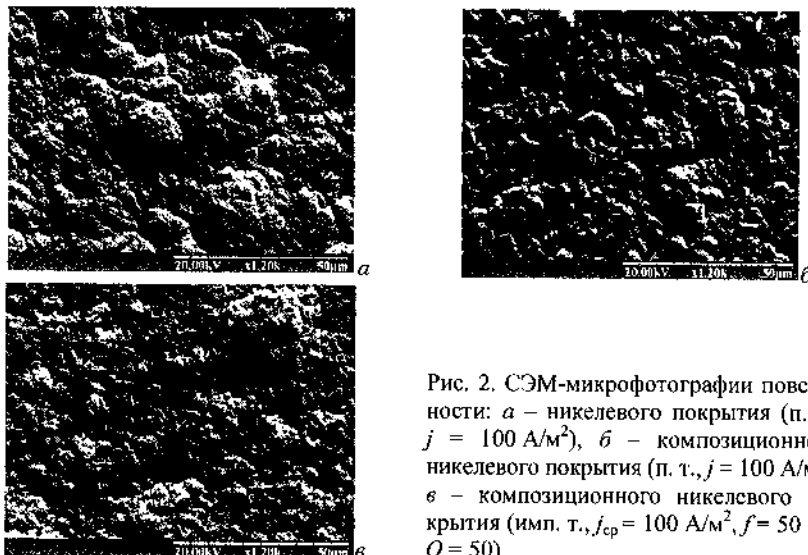


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности: *а* – никелевого покрытия (п. т.,  $j = 100 \text{ A/m}^2$ ), *б* – композиционного никелевого покрытия (п. т.,  $j = 100 \text{ A/m}^2$ ), *в* – композиционного никелевого покрытия (имп. т.,  $j_{\text{ср}} = 100 \text{ A/m}^2$ ,  $f = 50 \text{ Гц}$ ,  $Q = 50$ )

Результаты исследований коррозионной стойкости позволяют отнести никелевые покрытия, осажденные с помощью постоянного тока к группе “стойкие” с баллом 4, а применение импульсного режима осаждения способствует получению композиционных никелевых покрытий, которые относятся к группе “весьма стойкие” с баллом 3. Это обусловлено, во-первых, пассивирующим действием частиц УДА на катодную поверхность, что изменяет структуру роста покрытия в поперечном сечении от столбчатой (рис. 3, *а*) к микрослоистой (рис. 3, *в*); во-вторых, высокими мгновенными плотностями тока в импульсах, что способствует более интенсивному внедрению частиц УДА в осаждаемое покрытие.

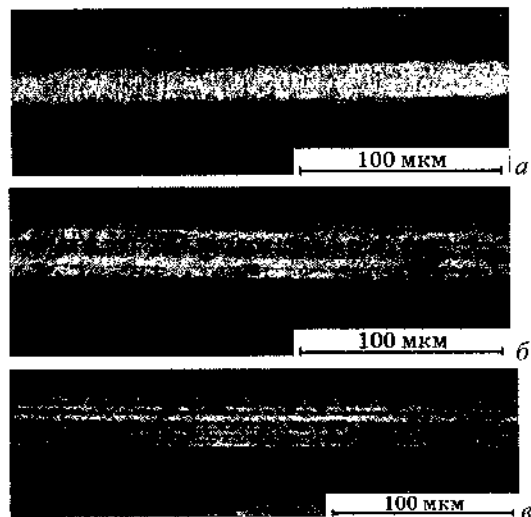


Рис. 3. Структура композиционных электролитических никелевых покрытий в поперечном сечении: *а* – никелевого покрытия (п. т.,  $j = 100 \text{ А/м}^2$ ), *б* – композиционного никелевого покрытия (п. т.,  $j = 100 \text{ А/м}^2$ ), *в* – композиционного никелевого покрытия (имп. т.,  $j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$ ,  $f = 50 \text{ Гц}$ ,  $Q = 50$ )

Формирование более мелкокристаллических КЭП и изменение структуры роста в поперечном сечении от столбчатой к микрослоистой при импульсном режиме осаждения определило повышение механических и защитных свойств углеродсодержащих никелевых покрытий (микротвердость покрытий увеличилась на 75–77%, износ и пористость покрытий уменьшились соответственно в 3 и 2,4 раза) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние режимов осаждения на механические и защитные свойства никелевых и углеродсодержащих никелевых покрытий

Режим осаждения				Н <sub>н</sub> , МПа	Сред- ний износ, мг/ч	Среднее корро- зионное про- никновение, мм/год	Коли- чество пор на 1 см <sup>2</sup>
Ток	$j$ , А/м <sup>2</sup>	$f$ , Гц	$Q$				
п. т.	100	–	–	1800	1,8	0,011–0,014	24
имп. т.		50	50	3200	0,6	0,005–0,010	10



## Выводы

1. Применение импульсного режима осаждения способствует увеличению концентрации частиц УДА в композиционных никелевых покрытиях от 2,24 до 4,45 мас.%, что приводит к формированию более дисперсной структуры: размер кристаллитов уменьшается от 104 нм до 65 нм.

2. Включение частиц УДА в никелевое покрытие изменяет структуру роста в поперечном сечении от столбчатой до микрослоистой, что вызвано пассивирующим действием частиц дисперсной фазы на формирующуюся поверхность. Уменьшение толщины микрослоев от 4 до 2 мкм свидетельствует об увеличении скорости подвода частиц УДА к поверхности и более равномерном распределении частиц в поперечном сечении покрытий, полученных при импульсных режимах осаждения.

## Литература

1. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г. и др. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 466–469.

2. Зяблицева О. В., Зяблицев В. В., Великолуг А. М. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2. – С. 36–42.

3. Захаров В. Д., Нефедов В. Г., Королянчук Д. Г. и др. Композиционные электролитические покрытия на основе меди с углеродными наноматериалами // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 1. – С. 18–25.

4. Буркат Г. К., Долматов В. Ю. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий цинк–алмаз из цинкатоного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – № 2. – С. 35–38.

5. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings // Materials Science and Engineering A. 2005. – Vol. 390. – P. 313–318.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Б. П. Тарасов<sup>1</sup>, А. А. Арбузов<sup>1</sup>, С. А. Можжухин<sup>1</sup>,  
А. А. Володин<sup>1</sup>, П. В. Фурсиков<sup>1</sup>, М. В. Ключев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия; tarasov@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

*Оригинальными способами получены металл-графеновые композиты и показана их высокая каталитическая эффективность в процессах гидрирования. С их использованием сформированы трехмерные углеродные наноструктуры, перспективные в качестве носителей катализаторов и сорбентов. Полученные композиты магнезия с металл-графеновыми катализаторами предложено использовать для создания аккумуляторов водорода емкостью свыше 6,5 мас. %.*

Анализ современного состояния исследований по графену и композиционным материалам на его основе показывает, что в мире большое внимание уделяется поиску новых методов получения и модификации графеноподобных материалов (ГПМ) и созданию на их основе функциональных полимерных, металлсодержащих и углерод-углеродных композитов [1].

В последние годы нами запатентованы оригинальные способы получения высокоэффективных металл-графеновых катализаторов гидрирования одновременным восстановлением оксида графита (ОГ) и иона металла  $M^{n+}$  ( $M - Pd, Pt, Ni, Fe, Co$ ). Такие катализаторы представляют собой композиты из частиц металла размером 2–5 нм, равномерно распределенных на поверхности ГПМ [2, 3].

Восстановлением оксида графита этилендиамином и другими аминами получен ГПМ, содержащий поверхностные аминогруппы, которые препятствуют агрегации графеновых листов и создают центры роста кластеров Pd, обеспечивая равномерность их распределения и малый размер. Установлена высокая эффективность полученного композита Pd/ГПМ как катализатора гидрирования нитробензола

и непредельных углеводородов (рис. 1). Подробно эти результаты представлены в работах [4, 5].

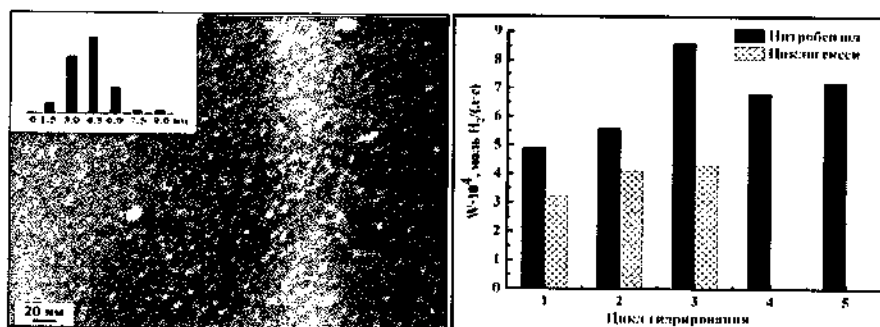


Рис. 1. Микрофотография Pd/ГПМ катализатора и зависимость скорости гидрирования  $C_6H_5NO_2$  и  $C_6H_{10}$  от числа циклов

Известно, что наиболее перспективным для металлогидридного хранения водорода является магний из-за высокого содержания водорода в гидриде, дешевизны и доступности. Главным препятствием применению системы  $Mg-H_2$  для обратимого хранения водорода в промышленных масштабах является низкая скорость гидрирования. Проведенный анализ современных данных по условиям и способам гидрирования магния, по формированию и исследованию водород-аккумулирующих материалов на его основе и по механизму гидрирования магния [6] позволил нам предложить оригинальный подход по созданию водород-аккумулирующих композитов на основе магния с металл-графеновыми катализаторами (таблица).

Обработкой смеси  $Mg$  и  $M/GPM$  в шаровой мельнице в водородной среде получены композиты  $MgH_2 + M/GPM$ , где высокодисперсные частицы  $MgH_2$  покрыты слоями  $M/GPM$ . Установлен синергетический эффект влияния  $M/GPM$  на скорость гидрирования  $Mg$  (таблица, рис. 2): металлические наночастицы катализируют процесс диссоциации молекул  $H_2$ , нанометровый размер и равномерное распределение металлических частиц позволяют создать большое количество активных центров гидрирования, механохимическая обработка приводит к образованию частиц  $MgH_2$  субмикронного размера, ГПМ повышает теплопроводность и предотвращает спекание частиц  $Mg$  при термическом дегидрировании. Методика исследований и обсуждение результатов подробно представлены в работах [7, 8].

Механизм гидрирования магния и подходы к повышению скорости реакции

Схема стадии процесса	Стадия процесса $Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2$	Подходы к повышению скорости гидрирования
	Диссоциация водорода	Использование катализаторов (Ni, Fe, Pd, Pt и др.)
	Образование и рост зародышей $MgH_2$	Равномерное распределение катализатора, увеличение теплообмена между частицами
	Диффузия атомов H через слой $MgH_2$	Механохимическое воздействие для получения дисперсных частиц $Mg/MgH_2$
	Дегидрирование $MgH_2$	Покрытие частиц $Mg/MgH_2$ углеродом для предотвращения спекания
	Синергетический эффект М/ГПМ: диссоциация $H_2$ на кластерах М, спилловер Н на М/ГПМ, сохранность наноразмерности частиц $Mg/MgH_2$ , высокая теплопроводность композита	

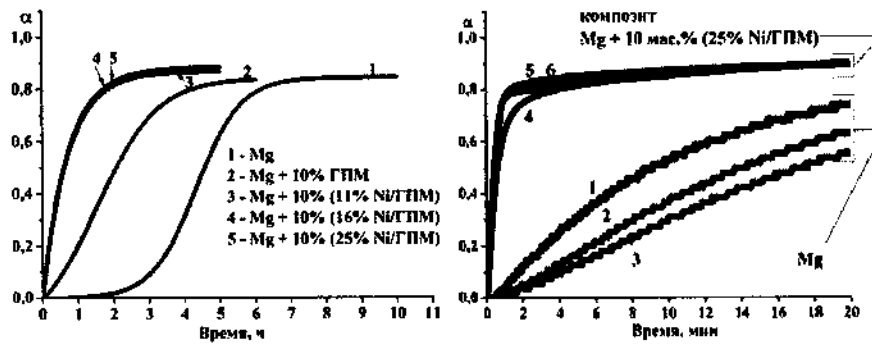


Рис. 2. Синергетическое влияние М/ГПМ на скорость гидрирования магния

Композиты из 95–80%  $MgH_2$  и 5–20% М/ГПМ содержат обратимого водорода 7–6,5 мас.% и могут быть использованы для создания аккумуляторов водорода многократного действия. М/ГПМ композиты исследованы в качестве катализаторов синтеза углеродных нановоло-

кон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) в процессе пиролиза этилена и метана при температурах 700 и 900 °С соответственно.

При использовании в качестве прекурсора композита, полученного лиофильной сушкой смеси водной суспензии ОГ и раствора соли металла (I), во время пиролиза происходит восстановление ОГ и иона металла и формируется металлическая наночастица (II), а затем – рост УНВ или УНТ на металлической частице (III) (рис. 3). Конкретные методики исследований приведены в публикациях [7–9].

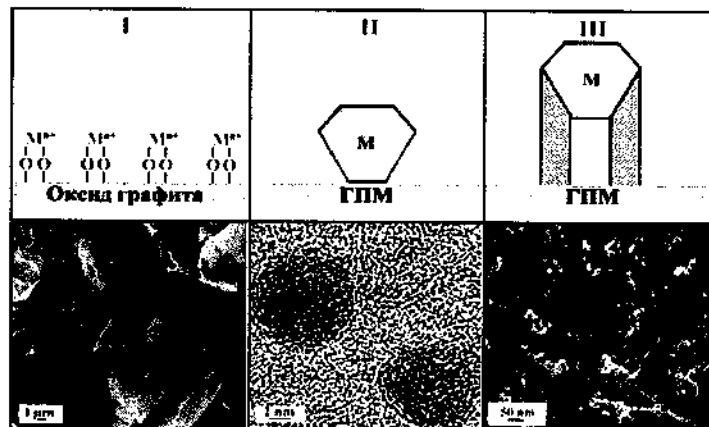


Рис. 3. Схема формирования углерод-графеновых композитов

Наличие металла на концах УНВ (УНТ) свидетельствует о торцевом механизме роста. Образующиеся при таком синтезе композиты М/УНВ(УНТ)/ГПМ с высокой удельной поверхностью могут быть использованы в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза и сорбентов газов.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2014-0030 и при поддержке гранта РФФИ № 16-29-06197-офи\_м.

### Литература

1. Арбузов А. А., Тарасов Б. П. Графен и композиционные материалы на его основе // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / Под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. Гл. 1. С. 5–36.

2. Патент RU 2551673 C1, B01J 23/44 с приоритетом от 27.12.2013 г. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения / Арбузов А. А., Ключев М. В., Калмыков П. А., Тарасов Б. П., Магдалинова Н. А., Мурадян В. Е. // Бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2015. № 15.

3. Положительное решение по заявке на патент: Россия, RU, № 2016123445 с приоритетом от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. / Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.

4. Ключев М. В., Арбузов А. А., Магдалинова Н. А., Калмыков П. А., Тарасов Б. П. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 9. С. 1331–1335.

5. Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов. // Изв. РАН. Серия химическая. 2016. № 8. С. 1893–1901.

6. Можжухин С. А., Арбузов А. А., Ключев М. В., Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе магния // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / Под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. Гл. 4. С. 79–103.

7. Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Володин А. А., Можжухин С. А., Ключев М. В. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 43–46.

8. Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В. Композиты с 2D-графеновыми структурами для водородной энергетики и катализа процессов с участием водорода // Журн. структурной химии. 2018. Т. 59, № 4. С. 861–869.

9. Арбузов А. А., Володин А. А., Тарасов Б. П. Синтез трехмерных углерод-графеновых композитов // Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 23–24. С. 88–97.

**МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АСПЕКТ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ**

**Н. А. Захаров<sup>1</sup>, М. А. Орлов<sup>1</sup>, Л. И. Демина<sup>2</sup>, А. Д. Алиев<sup>2</sup>,  
М. Р. Кисслёв<sup>2</sup>, В. В. Матвеев<sup>2</sup>, Т. В. Захарова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва; zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва; Aki\_Aliev@mail.ru

*Результаты наблюдения картин сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ соответственно) сопоставлены с данными термических исследований продуктов синтеза карбоната кальция (CaCO<sub>3</sub>, КК) и проанализированы возможные пути и результаты образования синтетического и биогенного КК.*

Образование карбоната кальция (КК) в ходе кристаллизации и биоминерализации и анализ факторов, влияющих на процесс кристаллизации КК, является актуальной задачей материаловедения. Это связано с задачами направленного синтеза КК и разработкой эффективных подходов утилизации выбросов CO<sub>2</sub>.

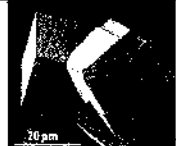
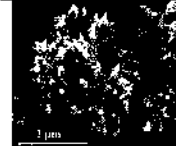
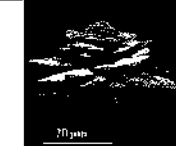
В природе КК имеет три кристаллические полиморфные модификации – кальцит, арагонит и ватерит (таблица) [1].

Особенностью кристаллизации КК является участие аморфных фаз КК (АКК) в их образовании (рис. 1) [5, 6]. Кристаллизация безводных полиморфных модификаций, обладающих наименьшей свободной энергией, происходит в соответствии с последовательностью (рис. 2): наиболее метастабильный гидратированный АКК → менее метастабильный гидратированный АКК → безводный АКК → биогенный безводный АКК → ватерит → арагонит → кальцит, определенной на основе измерения энтальпии АКК с использованием ДСК, ДТГ и изотермической растворной калориметрии [7]).

В ходе кристаллизации сначала формируется АКК (рис. 1), как *in vitro* так и *in vivo*, являющийся прекурсором преобладающих безводных полиморфных модификаций (кальцита, арагонита и ватерита) [7].

Кристаллизация синтетических и биогенных объектов носит поэтапный характер (рис. 2) и имеет отношение к пониманию кристаллизации и биоминерализации. Кристаллизация и биоминерализация включает трансформацию кластеров АКК, проявляющуюся в их упорядочении на уровне атомного масштаба и дальнейшее образование определенной полиморфной модификации КК.

Кристаллографические характеристики безводных полиморфных модификаций КК

Параметры	Кальцит	Арагонит	Ватерит
Кристаллическая структура	Тригональная [2]	Орторомбическая [3]	Гексагональная [4]
Пространственная группа	$R\bar{3}2/c$	$Pmcn$	$P6_3/mmc$
Параметры решетки	$a = b = 4.990 \text{ \AA}$ $c = 17.061 \text{ \AA}$	$a = 4.9598 \text{ \AA}$ $b = 7.9641 \text{ \AA}$ $c = 5.7379 \text{ \AA}$	$a = b = 7.16 \text{ \AA}$ $c = 2.547 \text{ \AA}$
Вид образующихся кристаллов КК			

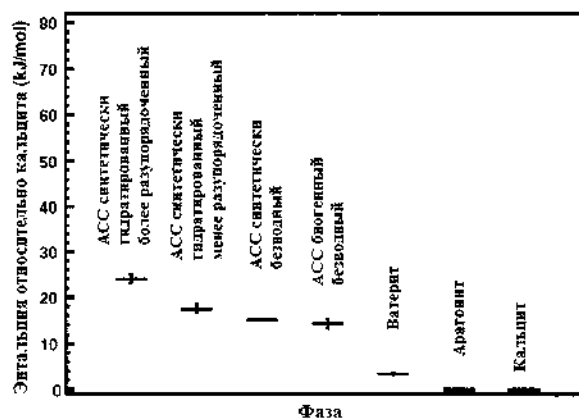


Рис. 1. Относительные энергии стабильности различных фаз КК относительно кальцита. Значения энтальпии ватерита и арагонита приведены соответственно по [8] и [9]



В зависимости от условий кристаллизации или биоминерализации процесс образования КК может развиваться по различным траекториям, приводя к образованию различных полиморфных модификаций КК (рис. 2).

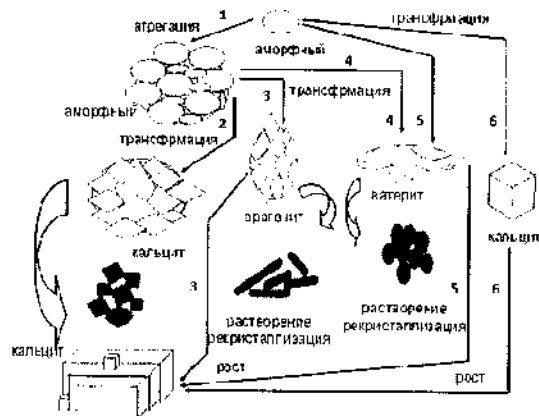


Рис. 2. Относительные энергии стабильности различных фаз карбоната кальция относительно наиболее стабильного кальцита [7]. Значения эн- тальпии ватерита и арагонита приведены по данным [8, 9]

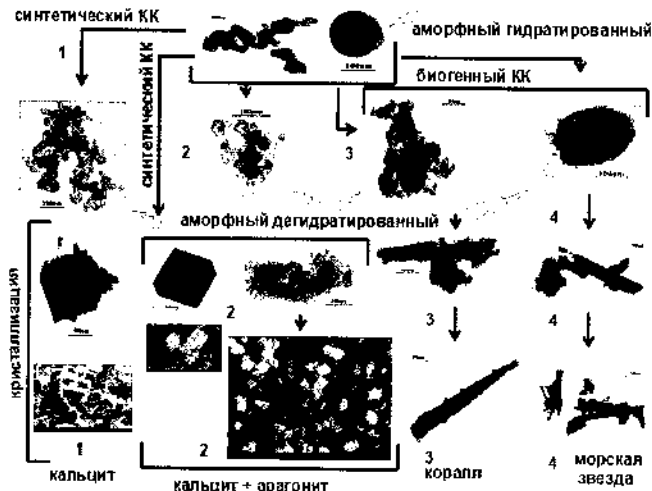


Рис. 3. Стадии образования АКК и кристаллизации синтетического и биогенного КК при зарождении и росте синтетических кристаллов кальцита (1), смеси кристаллов кальцита и арагонита (2), кристаллов арагонита коралла (3) и морской звезды (4)

Картины просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ) (рис. 3) иллюстрируют образование синтетического кальцита (траектория 1), смеси синтетических кальцита и арагонита (траектория 2), возникновения биогенного арагонита коралла (траектория 3) и морской звезды (траектория 4) на стадиях образования гидратированного АКК (рис. 3, верхний уровень), предкристаллизационных кластеров безводного АКК (рис. 3, второй уровень) и кристаллизации кальцита (1), смеси кальцита и арагонита (2), образованная биогенных кристаллов арагонита коралла (3) и морской звезды (4).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### Литература

1. Kawano J., Shimobayashi N., Kitamura M., et al. Formation process of calcium carbonate from highly supersaturated solution // *J. Crystal Growth*. 2002. Vol. 237. P. 419–423.
2. Deer W., Howie R., Zussman J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. 1st Edn. Harlow. Essex: Longman, 1985.
3. Dickens B., Bowen J. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of  $\text{CaCO}_3$  // *J. Re. Natl. Stand. Sec. A*. 1971. Vol. 75A. P. 27–32.
4. Wang J., Becker U. Structure and carbonate orientation of vaterite ( $\text{CaCO}_3$ ) // *Am. Mineral*. 2009. Vol. 94. P. 380–386.
5. Koga N., Nakagoe Y., Tanaka H. Crystallization of amorphous calcium carbonate // *Thermochim. Acta*. 1998. Vol. 318. P. 239–244.
6. Koga N., Yamane Y. Thermal behaviors of amorphous calcium carbonates prepared in aqueous and ethanol media // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2008. Vol. 94. P. 379–387.
7. Radhaa A. V., Forbesa T. Z., Killianb C. E. Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate // *PNAS*. 2010. Vol. 21, No. 21. P. 1638–1643.
8. Wolf G., Konigsberger E., Schmidt H.G. et al. Thermodynamic aspects of the vaterite-calcite phase transition // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2000. Vol. 60. P. 463–472.
9. Wolf G., Konigsberger E., Schmidt H.G. et al. Thermodynamics of  $\text{CaCO}_3$  phase transitions // *J. Therm. Anal.* 1996. Vol. 46. P. 353–359.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАЗМЕННОГО  
НАПЫЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ  
С ПРОГНОЗИРУЕМЫМИ СТРУКТУРНО-  
МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**А. В. Лясникова, О. А. Дударева, И. П. Гришина, О. А. Маркелова**

Саратовский государственный технический университет  
им. Ю. А. Гагарина, г. Саратов, Россия  
markelovaoa@bk.ru, kafbma2011@yandex.ru

*Исследованы условия и отработаны режимы плазменного напыления наноструктурированных покрытий на основе магний-, цинк-, медь-, сереброзамещенных трикальцийфосфатов. Изучены структурно-морфологические характеристики покрытий методом оптической микроскопии.*

Плазменное напыление нашло широкое применение в качестве технологии создания пористых покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов [1].

Для формирования покрытий, обладающих прогнозируемыми структурно-морфологическими параметрами, важным является определение режимов плазменного напыления, таких как ток дуги плазмотрона ( $I$ ), дисперсность напыляемого порошка ( $\Delta$ ), скорость подачи плазмообразующего ( $v_n$ ) и транспортирующего газов ( $v_T$ ), дистанция напыления ( $d$ ).

В настоящее время для придания покрытиям внутрикостных имплантатов особых свойств (антимикробных, антитромбоцитных и др.) [2, 3] и получения покрытий с улучшенными функциональными характеристиками (повышенная адгезия, равномерность структуры и др.) в качестве порошков для напыления используют порошки замещенных кальцийфосфатов [4].

Авторами предлагается методом плазменного напыления наносить на поверхность титановых имплантатов порошки магний-, цинк-, медь-, сереброзамещенных трикальцийфосфатов (ТКФ). При этом

стоит задача разработки технологии плазменного напыления покрытий на основе предлагаемых порошков, которая будет способствовать формированию однородных, адгезионнопрочных наноструктурированных покрытий.

Для определения условий и режимов плазменного напыления, необходимых для получения покрытий, обладающих прогнозируемыми структурно-морфологическими характеристиками, были выбраны следующие средние параметры напыления для всех типов кальций-фосфатных покрытий:  $I = 350 \pm 5$  А,  $\Delta = 70-90$  мкм,  $v_n = 20 \pm 2$  м/с,  $v_r = 5 \pm 1$  м/с,  $d = 50-100$  мкм.

Общая методика процесса плазменного напыления заключается в следующем:

1. Очистка титановых (марка ВТ1-00) изделий после механической обработки в дистиллированной воде с раствором ПАВ с использованием УЗ-ванны «УЗУМИ-2» при частоте 18-20 кГц в течение 10 мин.

2. Воздушно-абразивная обработка поверхности на аппарате АСОЗ 1.2 МЕГА порошком электрокорунда дисперсностью 250-300 мкм в течение 10 мин.

3. Плазменное напыление подслоя из порошка титана марки ВТ1-00 на полуавтоматической установке УПН-28 по технологическим режимам:  $I = 300 \pm 5$  А,  $\Delta = 300 \pm 10$  мкм,  $v_n = 20 \pm 2$  м/с,  $v_r = 10 \pm 1$  м/с,  $d = 300 \pm 20$  мкм.

4. Плазменное напыление слоя из порошка замещенных кальций-фосфатов на полуавтоматической установке УПН-28.

5. Промывка изделий с покрытием в этиловом спирте с использованием УЗ-ванны «УЗУМИ-2» при частоте 18-20 кГц в течение 5 мин.

Структурно-морфологические характеристики покрытий, полученных по данной методике, изучались методом оптической микроскопии на микроскопе МИМ-7 (рис. 1). Анализ микрофотографий поверхности образцов показал, что покрытия, образованные порошками магний-, цинкзамещенных трикальцийфосфатов однородные, плотные, без видимых следов титанового подслоя с размером образований порядка 20-100 мкм. Данный факт свидетельствует о возможности использования выбранных режимов плазменного напыления для покрытий такого типа.

Образцы с медьзамещенным и сереброзамещенным трикальций-фосфатными покрытиями (рис. 1, в, г) обладают неоднородностью, прослеживаются отдельные частицы и агломераты напыленного по-

рошка размерами до 200 мкм. Это свидетельствует о том, что для данных порошков следует подобрать иные технологические параметры плазменного напыления для создания более плотных слоев покрытий.

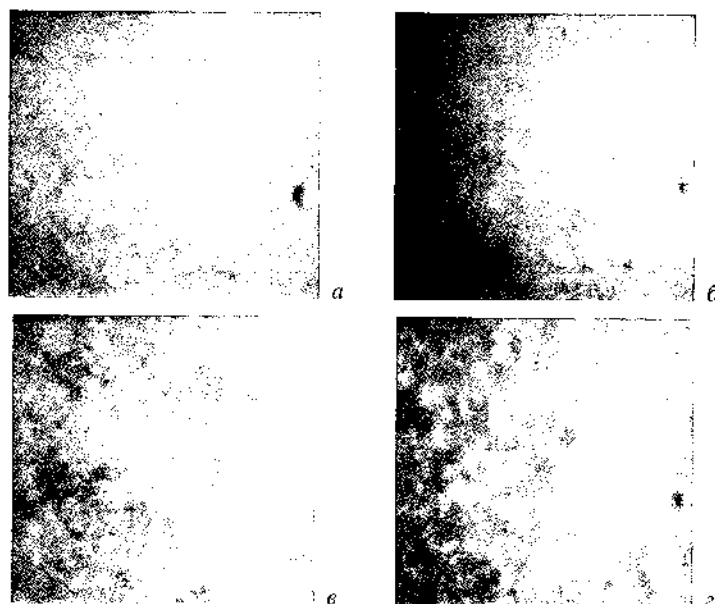


Рис. 1. Микрофотографии поверхности плазмонапыленных покрытий на основе замещенных трикальцийфосфатов, поле зрения 450 мкм: а – магнийзамещенный; б – цинкзамещенный; в – сереброзамещенный; г – медьзамещенный

Следующим этапом произвели плазменное напыление порошков медьзамещенного и сереброзамещенного трикальцийфосфата по следующим технологическим режимам:  $I = 400 \pm 5$  А,  $\Delta = 70-90$  мкм,  $v_n = 20 \pm 2$  м/с,  $v_r = 5 \pm 1$  м/с,  $d = 50-100$  мкм.

Контроль структурно-морфологических параметров полученных покрытий производили также с использованием оптического микроскопа МИМ-7 (рис. 2). Покрытие на основе медьзамещенного ТКФ, полученное по предложенной технологии, равномерное, состоит из крупных частиц размером 90–120 мкм (рис. 2, а). Покрытие на основе порошка сереброзамещенного ТКФ также отличается равномерностью и высокой плотностью укладки напыленных частиц с размером отдельных образований порядка 20–40 мкм.

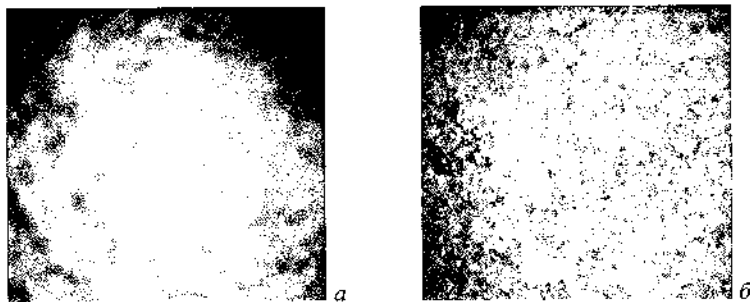


Рис. 2. Микрофотографии поверхности плазмонапыленных покрытий на основе замещенных трикальцийфосфатов, поле зрения 450 мкм: *а* – медьзамещенный; *б* – сереброзамещенный

Таким образом, установлены технологические режимы и методика плазменного напыления порошков некоторых замещенных трикальцийфосфатов. Для получения покрытий, обладающих оптимальными и прогнозируемыми структурно-морфологическими характеристиками, рекомендуется использовать следующие режимы плазменного напыления:

1. Магний-, цинкзамещенные ТКФ:  $I = 300 \pm 5$  А,  $\Delta = 70-90$  мкм,  $v_{\text{п}} = 20 \pm 2$  м/с,  $v_{\text{г}} = 5 \pm 1$  м/с,  $d = 50-100$  мкм.

2. Медь-, сереброзамещенные ТКФ:  $I = 400 \pm 5$  А,  $\Delta = 70-90$  мкм,  $v_{\text{п}} = 20 \pm 2$  м/с,  $v_{\text{г}} = 5 \pm 1$  м/с,  $d = 50-100$  мкм

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук (МД-1403.2017.8) и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-5048.2018.4, а также Гранта РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00677 мол\_а (в части экспериментального исследования структурно-морфологических свойств покрытий).

### Литература

1. Лясников В. Н., Лясникова А. В., Дударева О. А. Плазменное напыление. Саратов: СГТУ, 2016. – 624 с.
2. Salma-Ancane K., Stipniece L., Putnins A., Berzina-Cimdina L. Development of Mg-containing porous  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds for bone repair // *Ceramics Intern.* 2015. Vol. 1, Is.3. Pt B. P. 4996–5004.

3. Pina S., Ferreira J. F. Brushite-forming Mg-, Zn- and Sr-substituted bone cements for clinical applications // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – P. 519–535.

4. Ляникова А. В., Ляников В. Н., Дударева О. А., Гришина И. П., Маркелова О. А. Модифицированные кальцийфосфаты и биоккомпозитные плазменные покрытия на их основе: свойства, технологии, оборудование. Саратов: СГТУ, 2017. – 615 с.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ  
И МЕЖСЛОЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В НАНОКОМПОЗИТЕ ГРАФЕН/МЕДЬ ИЗ ПЕРВЫХ  
ПРИНЦИПОВ**

**И. В. Ершов, В. В. Илясов, И. А. Курская**

Донской государственный технический университет,  
г. Ростов-на-Дону, Россия, iershov@donstu.ru

*Представлены результаты расчета атомной структуры интерфейса графен/Si(111) с использованием метода псевдопотенциала в рамках теории функционала электронной плотности. Расчеты проведены для трех модельных систем. Сделаны оценки энергий адсорбции.*

**Введение.** Одной из важнейших задач современного материаловедения является повышение прочности металлов за счет микро- и наноструктурирования. В последние годы появилось множество работ, посвященных изучению и созданию металлических нанослойных композитов, прочность которых может быть значительно повышена благодаря созданию высокой плотности внутрискруктурных интерфейсов, которые способны блокировать движение дислокаций [1, 2]. Среди таких композитов особый интерес представляют слоистые структуры типа графен/металл, благодаря возможности их использования не только в материаловедении, но и в нанoeлектронике. Как было показано, внедрение однослойного графена в некоторые металлические матрицы способно приводить к увеличению модуля упругости, твердости, прочности на разрыв и других механических свойств [3, 4].

Использование графена в качестве упрочняющего материала связано с огромными значениями прочности на разрыв (130 ГПа) и модуля Юнга (1 ТПа), а также его планарной структурой, что позволяет избежать проблем, связанных с пористостью композитов, возникающих при введении в матрицу углеродных нанотрубок или ультрадисперсного углерода. Среди возможных металлических матриц для графена наибольшего внимания заслуживает медь благодаря высоким каталитическим свойствам. Известно, что никелевая и особенно мед-



ная фольга широко используются для получения графеновых монослоев высокого качества методом химического осаждения из газовой фазы [5]. Последние экспериментальные исследования и расчеты методами молекулярной динамики показали [6], что прочность нанокompозитов графен/медь и графен/никель повышается до 50% по сравнению с чистыми металлами при толщине металлических слоев 70–100 нм, и напрямую зависит от плотности интерфейсов в объеме. Также было показано [6], что основным механизмом упрочнения в системах графен/медь и графен/никель является захват дислокационных ядер на границах раздела с графеном.

В связи с перспективностью использования нанокompозитов графен/медь и графен/никель необходимо подробное теоретическое и экспериментальное изучение атомной и электронной структур этих систем и особенностей взаимодействия металлических поверхностей с графеном. В настоящей работе выполнено численное моделирование адсорбции монослоя графена на поверхности (111) меди с использованием теории функционала плотности [7].

**Модель и метод расчета.** Для изучения свойств интерфейса графен/медь G/Cu(111) была использована модель трехпериодической пластины. Известно, что рассогласование параметров гексагональных ячеек графена и меди составляет около 4%, поэтому при формировании графеновых бездефектных монослоев на поверхности Cu(111) наблюдаются муаровые структуры [8]. Таким образом локальное окружение атомов графена меняется с периодичностью от 1 до 4 нм, что обуславливает волнистую структуру графенового листа, поэтому нами были рассмотрены три возможные модели укладки графена на поверхности (111) меди (рис. 1).

Для каждой из трех моделей были рассчитаны равновесные атомные структуры методом молекулярной динамики и сделаны оценки энергии адсорбции графена на поверхности с использованием приближения псевдопотенциала в методе Кона–Шэма [9]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное разложение электронной плотности в форме PBE [10]. В функционале полной энергии учитывалось дисперсионное взаимодействие с использованием схемы Grimme [11]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовались ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербиля.

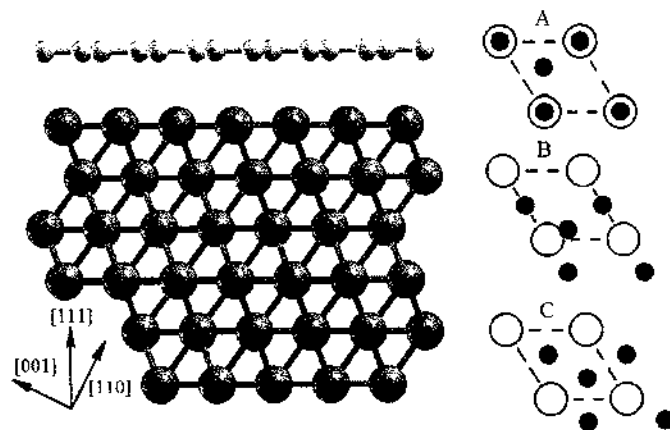


Рис. 1. Модель атомной структуры интерфейса G/Cu(111) и варианты укладки графена на поверхности (111) меди. Большие кружки – атомы Cu, маленькие закрашенные кружки – атомы C

**Результаты и обсуждение.** Для каждой из трех моделей А, В и С (рис. 1) были проведены самосогласованные расчеты с минимизацией полной энергии и сил, действующих на атомы системы. Полученные значения полной энергии систем были использованы для определения энергий адсорбции графеновых монослоев на поверхности Cu(111) и для нахождения равновесного расстояния между поверхностью подложки и слоем графена. Энергия адсорбции графена определялась в расчете на один атом углерода исходя из выражения:

$$E_{ads} = \frac{1}{N} (E_{G/Cu} - E_{sub} - E_G),$$

где  $E_{G/Cu}$  – полная энергия интерфейса G/Cu(111) для выбранной модели укладки,  $E_{sub}$  – полная энергия медной подложки в ориентации (111),  $E_G$  – полная энергия графенового листа,  $N$  – число атомов углерода в графеновом листе.

Результаты расчетов приведены в таблице для каждой из рассмотренных моделей. Для всех трёх моделей характерна структурная релаксация трёх верхних слоев подложки Cu(111), в ходе которой поверхностные и подповерхностные атомы меди смещаются вглубь подложки на расстояние 0,18 и 0,11 Å соответственно.

Энергии адсорбции графена и межплоскостные расстояния  
в интерфейсе G/Cu(111)

Модель укладки	Энергия адсорбции, эВ/атом	Межплоскостное расстояние в интерфейсе G/Cu, Å
A	0,120	2,09
B	0,125	2,65
C	0,102	2,88

В ходе изучения моделей адсорбции графена на поверхности Cu(111) выяснилось, что модель B в ходе структурной оптимизации преобразуется в ориентацию, соответствующую укладке графена в модели A, но с увеличенным расстоянием до подложки. Для всех трёх моделей величины энергии адсорбции и интерфейсного расстояния G/Cu характерны для физической адсорбции, при этом энергетически наиболее выгодными оказались модели A и B.

Особенностью этих двух моделей является расположение наибольшего числа атомов углерода непосредственно над атомами Cu подложки, что соответствует максимальному перекрыванию  $p_z$ -орбиталей C и  $s$ -орбиталей Cu. Таким образом, в интерфейсе G/Cu(111) следует ожидать появление волнистой структуры графена с высотой профиля порядка 0,8 Å и средней энергией адсорбции порядка 112 мэВ в расчете на атом углерода.

**Заключение.** В настоящей работе с использованием метода псевдопотенциала в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионного взаимодействия были изучены структурные и энергетические свойства интерфейса G/Cu(111) как структурной составляющей нанокompозита G/Cu. Было показано, что взаимодействие графена с поверхностью Cu(111) носит характер физосорбции, а интерфейсное межплоскостное расстояние в системе G/Cu(111) лежит в интервале 2,09–2,88 Å. Наибольшая энергия взаимодействия соответствует максимальному перекрыванию орбиталей графена и меди.

### Литература

1. Carpenter, J. S. Achieving maximum hardness in semi-coherent multilayer thin films with unequal layer thickness / J. S. Carpenter, A. Misra, P. M. Anderson // Acta Mater. – 2012. – Vol. 60. – P. 2625–2636.

2. Misra, A. Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers / A. Misra, J.P. Hirth, H. Kung // *Philos. Mag. A.* – 2002. – Vol. 82. – P. 2935–2951.
3. Bartolucci, S. F. Graphene-aluminium nanocomposites / S. F. Bartolucci, J. Paras, M. A. Rafiee // *Materials Science and Engineering A.* – 2011. – Vol. 528. – P. 7933–7937.
4. Hwang, J. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process / J. Hwang, T. Yoon, S. H. Jin, J. Lee, T. S Kim, S. H. Hong, S. Jeon // *Adv. Materials.* – Vol. 25. – P. 6724–6729.
5. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors / A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek, M. Siaz // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – P. 4204–4210.
6. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites / Y. Kim, J. Lee, M. S. Yeom, J. W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J. W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S. M. Han // *Nature Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1–7.
7. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – P. 1133–1138.
8. Zeller P. Indexing moiré patterns of metal-supported graphene and related systems: strategies and pitfalls / P. Zeller, X. Ma, S. Günthe // *New J. Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 1–25.
9. Baroni, S. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / S. Baroni, P. Giannozzi, A. Corso, S. Gironcoli // *J. of Physics Condensed Matter.* – 2017. – Vol. 29. – P. 465901.
10. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
11. Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections / S. Grimme // *Computational Molecular Science.* – 2011. – Vol. 1. – P. 211–228.

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА И ДЛИНЫ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Зо Е Аунг, П. В. Просунцов, С. В. Резник

Московский государственный технический университет  
имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский  
университет), г. Москва, Россия  
alexanderzaw.bmstu@gmail.com, pavel.prosuntsov@mail.ru,  
sreznik@bmstu.ru

*Рассмотрена возможность улучшения физических свойств полимерных композиционных материалов за счет использования углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что наличие термического сопротивления между полимерной матрицей и УНТ в нанометрическом масштабе может приводить к снижению теплопроводности. Исследовано влияние диаметра и длины УНТ на эффективную теплопроводность композитов на основе эпоксидной смолы. Проанализировано влияние диаметров, длин и объемной доли УНТ на показатели теплопроводности композитов.*

**Введение.** Традиционные ПКМ имеют относительно низкую теплопроводность (стеклопластик 0,45 Вт/(м·К), органопластик 0,25 Вт/(м·К), углепластик 0,8 Вт/(м·К)), что может вызывать возникновение больших перепадов температуры, а с ними и большие деформации.

Углеродные нанотрубки являются востребованным материалом с момента их открытия благодаря своим уникальным электронным и механическим свойствам. Данные свойства, скорее всего, ожидаются в однослойных, а не в многослойных УНТ из-за бездефектной структуры и низкой плотности (1,33–1,40 г/см<sup>3</sup>) [1–3].

Однако работы в области теоретического обоснования и установления влияния УНТ на теплофизические свойства полимерных материалов и ПКМ имеют еще разрозненный характер. На основе вышесказанного, настоящая работа направлена на теоретическое обоснование влияния диаметра и длины УНТ на эффективную теплопроводность композитов на основе эпоксидной смолы.

Повышение коэффициента теплопроводности полимерных связующих происходит за счет модификации УНТ на основе использования метода математического моделирования представительных элементов объёма (ПЭО) (Representative Volume Element – RVE).

**Анализ современного состояния и перспектив развития методов прогнозирования теплофизических характеристик наномодифицированных полимерных композиционных материалов.** В настоящее время известны результаты отечественных и зарубежных исследований, посвященных теоретическим и экспериментальным методам анализа теплопроводности полимерных композиционных материалов наномодифицированных УНТ.

Известны работы, в которых исследованы свойства и получены оптимальные составы композиционных материалов на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) с 0,1–1 мас.% УНТ в качестве наполнителя. В работе [4] представлены результаты исследования температурных зависимостей теплопроводности ПП и ПЭ, содержащих 0,1–0,5 мас.% УНТ. Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в смеси с ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ-91. Теплофизические измерения проводили на измерительной системе (ИС), разработанной после существенной перестройки измерителя ИТ-400. ИС позволяет в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через программно-определяемые интервалы времени или температуры. Для определения теплопроводности в измерительной системе используется метод динамического  $\lambda$ -калориметра. Теплопроводность композита на основе полипропилена с углеродными нанотрубками повышается незначительно  $\lambda = 0,31–0,33$  Вт/(м·К). Повышение физико-механических свойств исходного материала путем введения УНТ оказалось эффективным и для матрицы на основе ПЭ. Теплопроводность композита на основе полиэтилена, наполненного углеродными наполнителями, повышается  $\lambda = 0,4–0,42$  Вт/(м·К).

В работе [5] исследована теплопроводность однослойных углеродных нанотрубок на основе связующего полиэтилена методом Монте-Карло для распределения требуемой доли УНТ в объеме полимера (объемное содержание ОУНТ 0,006, 0,03, 0,06). В эксперименте использован метод лазерной абляции для изготовления нанокompозитов. Экспериментальные измерения теплопроводности нанокompозитов с

помощью сравнительного метода дают значения теплопроводности 1,25 Вт/(м·К) с объемной долей УНТ 0,6%.

Для однослойных нанотрубок экспериментальные измерения теплопроводности дают значения 2000–10000 Вт/(м·К) с применением устройства (Microfabricated Device), позволяющего измерять теплофизические свойства с помощью двух смежных симметричных мембран из нитрида кремния, соединенных длинными балками нитрида кремния [6–8]. Диаметр и длина сильно влияют на характеристики теплопроводности однослойных углеродных нанотрубок. В соответствии с данными экспериментальных исследований на основе модели электротермического перехода теплопроводность составляет почти 3400 Вт/(м·К) при комнатной температуре нанотрубок длиной 2,6 мкм и диаметром 1,7 нм [9–10].

Эти факторы приводят к ухудшению теплопроводности, потому нуждаются в дополнительных исследованиях. Таким образом, в настоящей работе осуществляется построение представительных элементов объема эпоксидных связующих с наномодификаторами и математическое моделирование влияния различных геометрических параметров (диаметр и длина) и объемных фракции УНТ, на эффективную теплопроводность полимерного материала на основе эпоксидной смолы с использованием закона Фурье.

**Теоретические исследования прогнозирования теплопроводности наномодифицированных ПКМ.** Влияние эффекта диаметра и длины УНТ на основе эпоксидной связующей на коэффициент теплопроводности было изучено на примере десяти вариантов: объемное содержание УНТ 0,1–1%. Рассматривать структуру эластомера с объемными долями УНТ менее 0,1% нецелесообразно, так как установлено, что содержание УНТ в малых объемных долях не позволяет улучшить теплофизические характеристики полимера, однако, низкое содержание УНТ в структуре полимера на стадии полимеризации позволяет организовать сшивку макромолекул относительно структурных центров -- УНТ, и повысить ударную вязкость, прочность при изгибе и сжатии. Более 1% УНТ в эластомере технологически трудно равномерно распределить по объему вследствие конгломерации УНТ и их большой поверхностной активности.

В данной работе рассмотрен случай, когда имеется эпоксидная связующая с теплопроводностью 0,25 Вт/(м·К), В этом случае внедряются углеродные наночастицы с характерным диаметром 1–2 нм и

различными параметрами длины с 100–500 нм. Предполагается, что эти частицы равномерно распределены в пространстве связующего. Для создания геометрической модели типового элемента объема ПКМ использовался модуль DIGIMAT-FE. Был выбран тип анализа теплопроводности, затем были заданы материалы связующего и углеродных нанотрубок. Далее необходимо было ввести параметры плотности (связующего материала минимум – 1500 кг/м<sup>3</sup>) и теплоёмкости, теплопроводности.

Далее представлен интерфейс программы, в которой была создана модель. Необходимо выбрать тип интерфейса Matrix связующего и Inclusion трубки. Здесь требуется ввести параметры массовой доли и объемной доли, тип формы inclusion, диаметра и длины, случайный 3D при ориентации. В ходе работы с программой были определены характеристики связующего материала и нанотрубок (таблица).

Характеристики связующего и нанотрубок

Параметры	Эпоксидное связующее	УНТ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2000	1400
Теплоёмкость, Дж/(кг·К)	700	800
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0.25	2000
Объёмная доля, $V_1/V$		0.001–0.01
Диаметр $d = 2r$ , нм		1–2
Длина $l$ , нм		100–500

Для расчета удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности ПКМ на основе эпоксидной смолы и УНТ с различной объемной долей использовался метод конечных элементов. В результате применения модуля DIGIMAT-FE были построены представительные элементы объема материала с различным объемным содержанием УНТ (рис. 1–3).

С использованием разработанных геометрических моделей были построены конечно-элементные модели. Расчет конечно-элементных моделей базовых элементов объема эпоксидного связующего с УНТ после приложения граничных условий (тепловых нагрузок, условий симметрии) осуществлялся с помощью программы ANSYS.



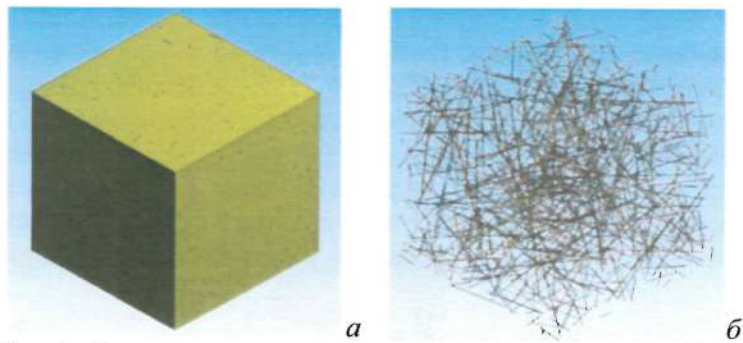


Рис. 1. Геометрическая модель представительного элемента объема эпоксидного связующего с 1% УНТ (а) и распределение в представительном элементе объема УНТ с длиной 500 нм (б)

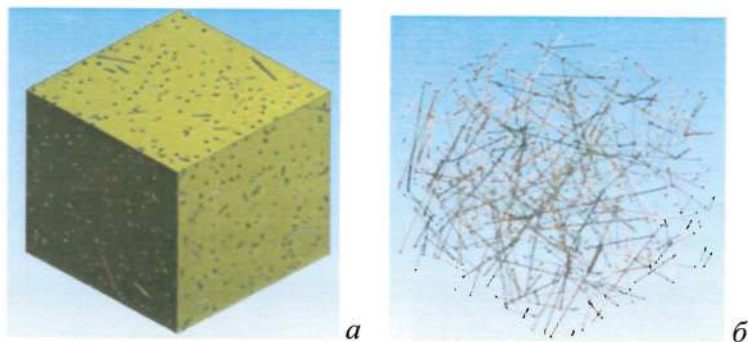


Рис. 2. Геометрическая модель представительного элемента объема эпоксидного связующего с 1% УНТ (а) и распределение в представительном элементе объема УНТ с длиной 100 нм (б)

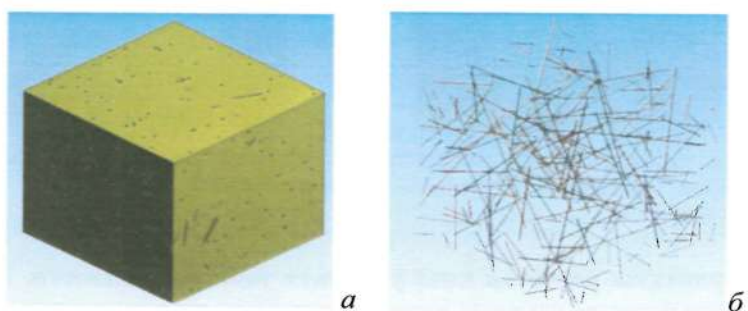


Рис. 3. Геометрическая модель представительного элемента объема эпоксидного связующего с 1% УНТ (а) и распределение в представительном элементе объема УНТ с диаметром 1 нм (б)

Для моделирования процесса теплообмена на элементарный объем применялось воздействие температурного поля. При этом температура на верхней грани поднималась до  $T_{w1}$  и на нижней грани до  $T_{w2}$ , перепад составил  $\Delta T = T_{w2} - T_{w1}$ . Все остальные грани считались теплоизолированными. В результате моделирования определяется тепловой поток, который прошел через образец от грани 1 к грани 2. Расчеты теплопроводности нашего материала с объемной долей и теплопроводности нанотрубок были определены в соответствии с формулой

$$\frac{Q}{S} = \lambda \frac{\Delta T}{l}, \quad (1)$$

где  $Q$  – тепловой поток;  $\lambda$  – теплопроводность;  $l$  – размер модели;  $S$  – площадь грани модели:

$$S = l^2, \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{Ql}{l^2 \Delta T} = \frac{Q}{l \Delta T}, \quad (3)$$

где  $\Delta T = T_{w2} - T_{w1}$ .

На рис. 4 представлены результаты расчета температурных полей в представительных элементах структуры ПКМ с УНТ.

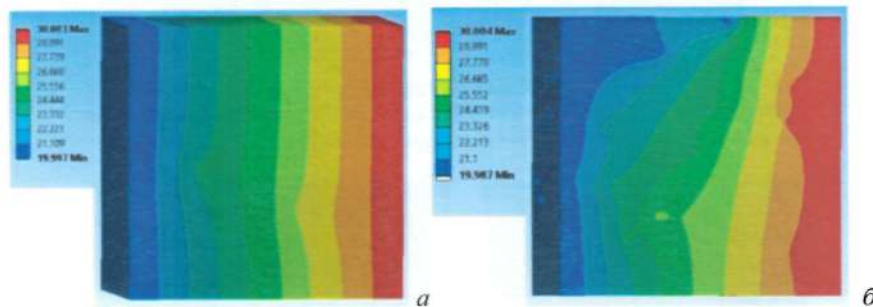


Рис. 4. Распределение температуры в представительных элементах объема эпоксидного связующего с разной объемной долей УНТ: *a* – 0,1%; *b* – 1,0

**Результаты расчетов коэффициента теплопроводности.** В данной работе была рассчитана теплопроводность по отношению к объемной доле нанотрубок в зависимости от нескольких диаметров и длин. Теплопроводность нанотрубок изменялась по объему фракции

от 0,1% до 1%. При длине 100 нм рассмотрено влияние диаметра в диапазоне 1–2.0 нм на значения других параметров нанотрубок (теплоёмкость, плотность, теплопроводность). В данной работе не было выявлено значительной разницы между коэффициентами теплопроводности в зависимости от диаметра УНТ. Результат показал, что теплопроводность при диаметре 1 нм и объемной доле 1,0% составляет 0,61 Вт/(м·К), а при диаметре 2.0 нм и объемной доле 1,0% теплопроводность – 0,77 Вт/(м·К) (рис. 5). Также в ходе исследования было выявлено, что в зависимости от параметров длины менялись значения теплопроводности. При диаметре 2 нм и объемной доле 1,0% теплопроводность составила 0.77 Вт/(м·К) при длине 100 нм, а при длине 500 нм – 2.03 Вт/(м·К) (рис. 6). Данные результаты показывают, что при увеличении параметров длины УНТ улучшают значительно показатели теплопроводности ПКМ на основе эпоксидной смолы.

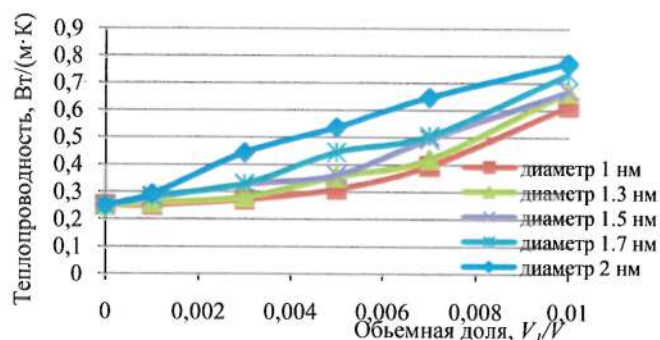


Рис. 5. Расчет теплопроводности эпоксидного связующего на основе УНТ в зависимости от диаметра

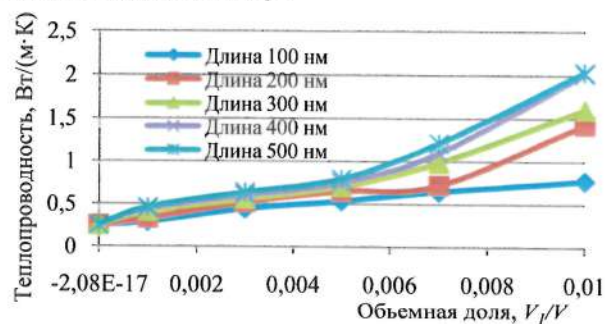


Рис. 6. Расчет теплопроводности эпоксидного связующего на основе УНТ в зависимости от длины

**Заключение.** Результаты исследования показали, что коэффициент теплопроводности полимерных нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы с использованием наномодификаторов в виде УНТ не зависит от ее диаметра. Также в ходе исследования было выявлено, что коэффициент теплопроводности улучшается в зависимости от параметров длины УНТ. Последние результаты показали, что параметр длины УНТ может значительно повысить теплопроводность полимерных нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы в целом и улучшить их качества. Полученные результаты могут быть использованы в качестве базовых рекомендаций для разработчиков полимерных нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы по выбору оптимальных значений диаметров УНТ с целью повышения теплопроводящих свойств материалов.

### Литература

1. Ajayan P. M. Nanotubes from carbon // *Chemical Reviews*. – 1999. – Vol. 99, Iss. 7. – P. 1787–1800.
2. Solution properties of single-walled carbon nanotubes / J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, et al. // *Science*. – 1998. – Vol. 282, Iss. 5386. – P. 95–98.
3. Polymer-single wall carbon nanotube composites for potential spacecraft applications / C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson, et al. // *NASA/CR-2002-211940, ICASE Report*. – No. 2002-36. – 11 p.
4. Гришин. А. В., Медведева О. А., Попов О. Н. Температурные зависимости теплопроводности нанокомпозитов на основе полиолефинов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30, № 10(179). – С. 22–24.
5. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity / R. Haggenueller, C. Guthy, J. R. Lukes et al. // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40, Iss. 7. – P. 2417–2421.
6. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube / C. H. Yu, L. Shi, Z. Yao, et al. // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5, Iss. 9. – P. 1842–1846.
7. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 59, Iss. 4. – P. 2514–2516.

8. Berber S, Kwon Y. K, and Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotube // *Phys. Rev. Lett.* -- 2000 -- Vol. 59, Iss. 4. -- P. 4613–4616.

9. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature / E. Pop, D. Mann, Q. Wang, et al. // *Nano Lett.* -- 2006. -- Vol. 6, Iss. 1. -- P. 96–100.

10. Lukes J. R., Zhong H. Thermal conductivity of individual single-wall carbon nanotubes // *J. of Heat Transfer.* -- 2007. -- Vol. 129, Iss. 6. -- P. 705–716.

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

А. А. Володин<sup>1</sup>, А. В. Слепцов<sup>1,2</sup>, А. А. Арбузов<sup>1</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия  
alexvol@icp.ac.ru

*Приведены общие представления об устройстве и принципе работы Ni-MH источников тока, показаны достоинства и недостатки, обобщен накопленный экспериментальный материал по улучшению характеристик. Рассмотрена перспектива использования углеродных наноструктур для улучшения производительности электродов и показана эффективность их применения.*

Никель-металлогидридные (Ni-MH) щелочные источники тока занимают одну из ведущих позиций на рынке благодаря высокой плотности запасаемой энергии, циклической стабильности и хорошей экологической совместимости [1, 2]. По емкости запасаемой энергии и циклической стабильности Ni-MH источники уступают лишь литий-ионным (Li-Ion) аккумуляторам, а по безопасности в эксплуатации существенно превосходят последние. На эффективность работы металлогидридного аккумулятора влияет состав катодных и анодных материалов, способ приготовления электродов, плотность контакта между активным материалом электрода и токоъемником, диффузия водорода в объеме металлогидрида, химическая и физическая природа электролита и многое другое. Повысить производительность Ni-MH аккумуляторов можно комплексным модифицированием составов анода, катода и электролита, а также использованием новых перспективных материалов, способных повысить электропроводность, обеспечить хороший контакт электродов и высокую кинетику процессов заряда-разряда.

**Щелочные источники тока.** Щелочные источники тока получили свое название благодаря электролиту, который в них используется.

В большинстве случаев это водный раствор гидроксида калия или натрия. Среди источников тока второго рода (аккумуляторов) наиболее распространены элементы с никелевым катодом и переходным или редкоземельным металлом или полиметаллическим сплавом в качестве анода (Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-Cd, Ni-MH) [2, 3]. Особый интерес представляют Ni-MH аккумуляторы, поскольку они обладают высокой плотностью запасаемой энергии и хорошей циклической стабильностью. Емкость аккумуляторных батарей разных типов приведена на рис. 1.

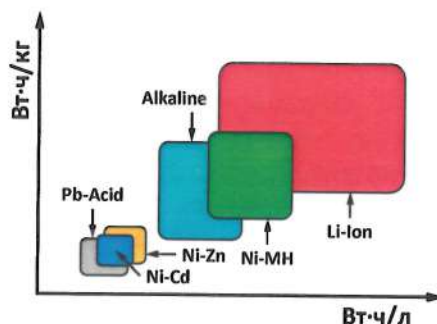


Рис. 1. Энергоемкость аккумуляторных батарей разных типов

В современных Ni-MH аккумуляторах анод состоит из полиметаллических сплавов, содержащих редкоземельные металлы, а в качестве катода используется  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  [1–4]. При разряде аккумулятора водород из гидрида взаимодействует с гидроксид-ионом электролита с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ , на положительном электроде  $\text{H}_2\text{O}$  реагирует с  $\text{NiOOH}$  с образованием  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{OH}^-$ . При заряде идут обратные реакции. Таким образом, реакции, протекающие в аккумуляторе, представляют движение водорода от одного электрода к другому. Ni-MH аккумуляторы дороже, чем Ni-Cd, но имеют на 30% большую емкость и не обладают эффектом памяти.

**Анодные материалы.** В настоящее время в качестве рабочих материалов для Ni-MH источников тока активно используются сплавы AB<sub>5</sub>-типа. Водородная емкость гидрида  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,6}$  составляет ~1,4 мас.% [5], а источники тока на основе Co-допированного  $\text{LaNi}_5$  достигают по емкости ~350 мАч/г [6]. С целью повышения емкости сплавы обычно легируют более легкими элементами, например магнием. Напрямую ввести магний в состав  $\text{LaNi}_5$  невозможно, поэтому используют сплавы AB<sub>3</sub>-, A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>- и A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>-типов [7]. Улучшить электро-

химические показатели можно также комбинированием двух и более редкоземельных металлов (La, Ce, Nd, Pr). Например, введение в сплав неодима может повысить стойкость к окислению, увеличить ток обмена водородной реакции, а также скорость диффузии водорода в сплаве [8]. Одной из ключевых проблем в работе анодных материалов является доставка электронов к тоководу. Если чистый металл или интерметаллический сплав обладают металлической проводимостью, то их гидриды являются диэлектриками. Например, электропроводность чистого магния составляет  $2,27 \cdot 10^7$  См/см, а его гидрида ( $\text{MgH}_2$ ) –  $10^{-18}$ – $10^{-12}$  См/см.

**Катодные материалы.** Благодаря низкой стоимости, хорошей производительности и широкому интервалу рабочих температур  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  используется как материал катода во всех щелочных источниках тока на основе никеля. Удельная энергоёмкость катодной части ( $\sim 290$  мАч/г) обеспечивается  $\beta$ -формой  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Производительность  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  несколько лучше, однако эта фаза крайне неустойчива. Для стабилизации  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  используют частичную замену ионов никеля в решетке гидроксида ионами кобальта [9] или алюминия [10]. В последней работе было показано, что добавка 7 мол.% Al к  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  приводит к улучшению обратимости реакции, снижению электрохимического сопротивления, увеличению удельной ёмкости и циклической стабильности. Тем не менее, как и в случае с анодными материалами, одной из ключевых задач остается процесс переноса заряда.  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  имеет очень слабую электронную проводимость ( $10^{-14}$ – $10^{-8}$  См/см) из-за зонной структуры никеля в двухвалентном состоянии и большого расстояния между соседними атомами ( $d_{\text{Ni-Ni}} = 3,12$  Å). Более короткие Ni–Ni связи (2,86 Å)  $\text{NiOOH}$  способствуют лучшему перекрытию орбиталей и более высокой электропроводности (0,01–0,05 См/см), однако это значение также не позволяет достичь нужного результата.

**Композитные материалы.** Для улучшения электропроводности к анодным и катодным материалам, как правило, добавляют ацетиленовую сажу или графит (Г). Однако в результате побочных реакций (в первую очередь – выделения кислорода на катоде) сажа довольно быстро окисляется, особенно при высоких плотностях тока заряда-разряда. Кроме того, для достижения высокой электропроводности необходимо вводить эти добавки в больших количествах, что снижает удельную ёмкость электродов, а малое количество не приводит к нужному эффекту. При формировании электродов порошки интерметал-



лидов или  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  прессуют с различными добавками на коллекторе. Такая процедура подготовки может привести к снижению эффективности активных материалов из-за плохого контакта между активными частицами и токосъемником. Введение дополнительных связующих материалов, таких как политетрафторэтилен, который является диэлектриком, также уменьшает удельную емкость электродов.

Очевидный интерес представляет использование протяженных углеродных наноструктур – графеноподобного материала (ГПМ), углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ), как альтернативы ацетиленовой саже и графиту. Ранее были получены композиты анодных и катодных материалов смешением активных компонентов с графеноподобными материалами [11]. Были выращены [12] многостенные нанотрубки на поверхности электродных материалов из пеноникеля. Полученная емкость электродов составила 360 мАч/г, что на 18% выше емкости электродов без нанотрубок. Авторы работы [13] вырастили кристаллы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  на поверхности графеноподобного материала. Такие композитные материалы не только улучшают перенос заряда, но и уменьшают внутреннее сопротивление. Однако исследования такого рода носят единичный характер и нуждаются в систематическом развитии для достижения оптимального результата.

В наших работах [14, 15] было отмечено, что добавка 3 мас.% углеродных нанотрубок и нановолокон к оксидам титана или лантана приводит к значительному увеличению удельной электропроводности. Были также сформированы композиты на основе гидроксида никеля:  $\text{Г}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{УНТ}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{УНВ}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{ГПМ}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ , содержащие по 3 мас.% углеродного компонента. Показано (рис. 2, а), что добавка графита к  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  увеличивает электропроводность с  $3,7 \cdot 10^{-9}$  до  $1,33 \cdot 10^{-7}$  См/см; УНТ – до  $3,9 \cdot 10^{-3}$  См/см; УНВ – до  $6,8 \cdot 10^{-3}$  См/см; ГПМ – до  $8,9 \cdot 10^{-2}$  См/см. Рассчитанные объемные доли углеродных наноструктур в композитах составили: 6,2 об.% УНТ; 7,1 об.% УНВ; 6,7 об.% ГПМ. Полученные композиты были использованы в качестве материалов для электродов Ni-MH ячеек. Изучены их электрохимические характеристики. Предварительные результаты демонстрируют эффективность работы композитных электродов в составе Ni-MH химических источников тока. Добавка УНТ увеличивает емкость от 102 мАч/г (для чистого гидроксида) до 265 мАч/г, добавка нановолокон – до 223 мАч/г, а графеноподобного материала – до 195 мАч/г (рис. 2, б).

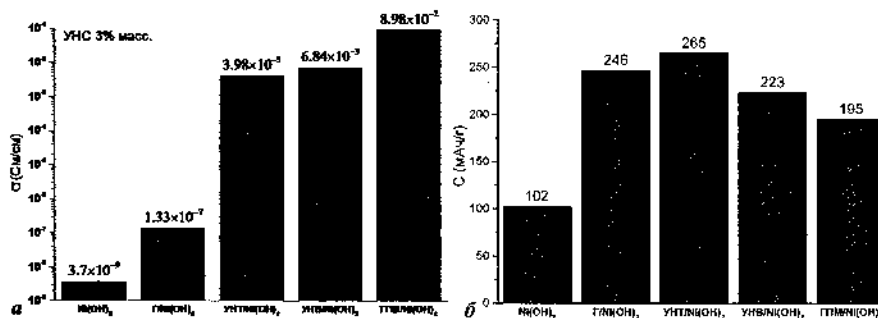


Рис. 2. Удельная электропроводность композитов (а) и удельная емкость композитных электродов с углеродными наноструктурами (б)

Использованы результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 0089-2014-0030 и при поддержке гранта РФФИ № 16-29-06197-офи\_м.

### Литература

1. Winter M., Brodd R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // *Chemical Reviews*. 2004. Vol. 104. P. 4245–4269.
2. Hannan M. A., Hoque M. M., Mohamed A., Ayob A. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 69. P. 771–789.
3. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
4. Yartys V., Noreus D., Latroche M. Metal hydrides as negative electrode for Ni-MH batteries // *Appl. Phys. A*. 2016. 122:43. doi: 10.1007/s00339-015-9538-9.
5. Liu W., Aguey-Zinsou K. F. Low temperature synthesis of LaNi<sub>5</sub> for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 1679–1687.
6. Zhou W., Zhu D., Tang Z., Wu C., Huang L., Ma Z., Chen Y. Improvement in low-temperature and instantaneous high-rate output performance of Al-free AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy for negative electrode in Ni/MH battery: Effect of thermodynamic and kinetic regulation via partial Mn substituting // *J. of Power Sources*. 2017. Vol. 343. P. 11–21.
7. Hu W. K., Denys R. V., Nwakwuo C. C., Holm T., Maehlen J. P., Solberg J. K., Yartys V. A. Annealing effect on phase composition and

electrochemical properties of the Co-free  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  anode for Ni-metal hydride batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 96. P. 27–33.

8. Volodin A. A., Wan Ch., Denys R. V., Tsirlina G. A., Tarasov B. P., Fichtner M., Ulmer U., Nwakwuo C. C., Yartys V. A. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$  alloy and its electrochemical performance // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 9954–9967.

9. Guo D., Shangguan E., Li J., Zhao T., Li Q., Yuan X.-Z., Wang H. Effects of  $\gamma\text{-CoOOH}$  coating on the high-temperature and high-rate performances of spherical nickel hydroxide electrodes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 3895–3903.

10. Huang J., Cao D., Lei T., Yang S., Zhou X., Xu P., Wang G. Structural and electrochemical performance of Al-substituted  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  nanosheets electrodes for nickel metal hydride battery // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 111. P. 713–719.

11. Lin J., Lu C., Cao Z., Wang L. Ti–V–Ni with graphene-mixing icosahedral quasicrystalline composites: Preparation, structure and its application in Ni–MH rechargeable batteries // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 1098–1103.

12. Xie F., Dong C., Qian W., Zhai Y., Li L., Li D. Electrochemical properties of nickel-metal hydride battery based on directly grown multiwalled carbon nanotubes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. P. 8935–8940.

13. Wang H., Casalongue H. S., Liang Y., Dai H.  $\text{Ni(OH)}_2$  Nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 7472–7477.

14. Володин А. А., Бельмесов А. А., Мурзин В. Б., Фурсиков П. В., Золотаренко А. Д., Тарасов Б. П. Электропроводящие композиты на основе оксида титана и углеродных нанотрубок // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49, № 7. С. 702–708.

15. Володин А. А., Фурсиков П. В., Бельмесов А. А., Шульга Ю. М., Ходос И. И., Абдусалямова М. Н., Тарасов Б. П. Электропроводность композитов на основе оксида лантана с углеродными нановолокнами // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50, № 7. С. 726–734.

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА  
В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**А. В. Елецкий<sup>1</sup>, А. К. Сарычев<sup>2</sup>, И. А. Богинская<sup>2</sup>, Г. С. Бочаров<sup>1</sup>,  
И. А. Гайдученко<sup>3,4</sup>, М. С. Егин<sup>1</sup>, А. В. Иванов<sup>2</sup>, И. Н. Курочкин<sup>5</sup>,  
И. А. Рыжиков<sup>2</sup>, Г. Е. Федоров<sup>6,7</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет МЭИ,  
г. Москва, Россия; eletskii@mail.ru

<sup>2</sup>Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН,  
г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский  
институт», г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный педагогический университет, Россия

<sup>5</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,  
г. Москва, Россия

<sup>6</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
г. Москва, Россия

<sup>7</sup>Московский физико-технический институт (Государственный  
университет), Россия

*Исследуется эффект усиления сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) углеродными нанотрубками (УНТ). Однослойные нанотрубки синтезированы методом CVD с использованием метана. Эффект усиления сигнала КРС от молекул воды в присутствии УНТ достигает нескольких сот процентов. Обсуждаются плазмонный механизм усиления и возможности оптимизации эффекта.*

**Введение.** Эффект усиления сигнала комбинационного рассеяния (КР) света в результате взаимодействия излучения с шероховатыми или протяженными проводящими поверхностями, называемый иногда «гигантское комбинационное рассеяние» (ГКР), широко используется для регистрации малых молекулярных загрязнений материалов и веществ, для диагностики заболеваний, для обнаружения взрывчатых и отравляющих веществ в системах безопасности и т. п. [1–4]. Обычно в качестве объекта, усиливающего сигнал КР, используются нанострук-

турированные поверхности или проволоочки из благородных металлов. При этом усиление сигнала КР на определенных молекулах и в оптимальных условиях может достигать уровня  $10^8$ – $10^{11}$ , что открывает принципиальную возможность обнаружения ультрамалых количеств вещества и даже регистрации индивидуальных молекул. Несмотря на многолетние усилия исследователей, до настоящего времени не существует достаточно полной теории данного эффекта, обладающей предсказательной силой.

Остается невыясненной зависимость величины усиления от структуры молекул, генерирующих сигнал КР. Это обусловлено трудностями теоретического описания одновременного взаимодействия молекул, электромагнитного поля и проводящих подложек различной структуры. В такой ситуации основным источником информации об особенностях эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является эксперимент.

При трактовке явления ГКР возникает аналогия с эффектом усиления постоянного электрического поля вблизи заостренных проводников. Данный эффект достаточно хорошо изучен в связи с развитием исследований, направленных на разработку холодных полевых эмиттеров на основе углеродных нанотрубок [5–9]. Пользуясь такой аналогией, можно заключить, что наиболее эффективного усиления сигнала КРС следует ожидать при использовании углеродных нанотрубок (УНТ), имеющих аспектное отношение на уровне  $10^2$ – $10^3$ . Целью данной работы является экспериментальное обнаружение и обсуждение эффекта усиления сигнала КР в присутствии УНТ.

**Эксперимент.** УНТ выращивались на кремниевой подложке методом химического осаждения паров (CVD). Катализатором роста служили частицы  $\text{MoO}_2$ , для нанесения которых на подложку использовалась водная суспензия с различным уровнем содержания частиц (0,15 мг/мл – катализатор А и 0,015 мг/мл – катализатор В). Капля суспензии наносилась на подложку, которая помещалась в центрифугу. Центрифугирование приводило к равномерному покрытию подложки суспензией. В результате просушивания подложки она оказывалась покрытой равномерным массивом частиц  $\text{MoO}_2$ , размер и плотность расположения которых определялись концентрацией суспензии. Синтез УНТ производился в установке Planar Grow компании Planar Tech в трубке из кварцевого стекла, помещенной в печь. Максимальная температура печи составляла  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  в отношении 1:2

при полном давлении 10 торр прокачивалась через трубку со скоростью 300 сссм.

На рис. 1 приведены типичные микрофотографии массивов УНТ, выращенных при использовании катализаторов типа А и В. Микрофотографии получены с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL. На изображениях видны неупорядоченные скопления УНТ диаметром 10–30 нм, причем плотность трубок, полученных с использованием катализатора типа А, существенно превышает соответствующее значение для катализатора типа В.

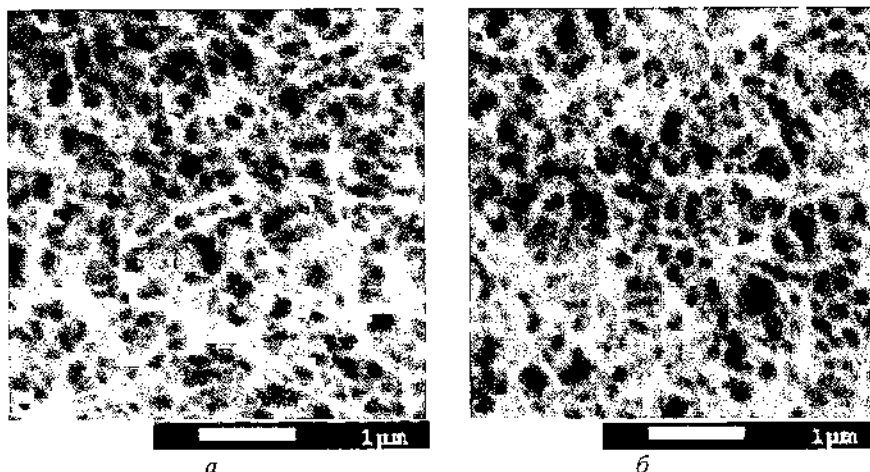


Рис. 1. Микрофотографии массивов УНТ, полученных с помощью катализаторов типа А (а) и В (б)

Измерения спектров КР рассеяния проводили с помощью КР спектрометра WITec alpha300 на основе конфокального микроскопа. Капли дистиллированной воды объемом 20 мкл наносились на поверхность образцов. Для возбуждения сигнала КРС использовалось лазерное излучение с длиной волны 532 нм (вторая гармоника излучения лазера на неодимовом стекле) и мощностью 3 мВт. Время экспозиции составляло 3 с, количество усреднений 5. При измерениях использовался объектив 10х/0,25. Регистрация спектров КР проводилась с помощью спектрографа Andor с ПЗС матрицей, охлаждаемой до  $-60^{\circ}\text{C}$ .

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 2 показаны типичные спектры КРС молекул воды, полученные при отсутствии УНТ (1) и в

их присутствии (2), (3). Как видно, существенное усиление сигнала КР наблюдается в случае использования для получения УНТ катализатора типа В. При этом коэффициент усиления (отношение интенсивности сигнала при наличии УНТ к соответствующему значению в отсутствие УНТ) составляет несколько сот процентов. Однако, учитывая, что эффект усиления сигнала КР реализуется на расстоянии от усиливающего объекта не более 40 нм [10], получаем, что доля молекул воды, находящихся в окрестности наконечника нанотрубок и подверженных усилению, составляет примерно  $10^{-14}$  от общего объема капли воды ( $V_w \approx 0,02 \text{ см}^3$ ). Тем самым реальный эффект усиления сигнала КР оценивается значением порядка  $10^{14}$ . Столь высокое значение усиления сигнала КР не представляется завышенным, поскольку, как указывалось выше, коэффициент усиления электрического поля в окрестности наконечника УНТ составляет порядка аспектного отношения нанотрубки  $\alpha \approx L/D$  (отношение длины к диаметру) [5–9].

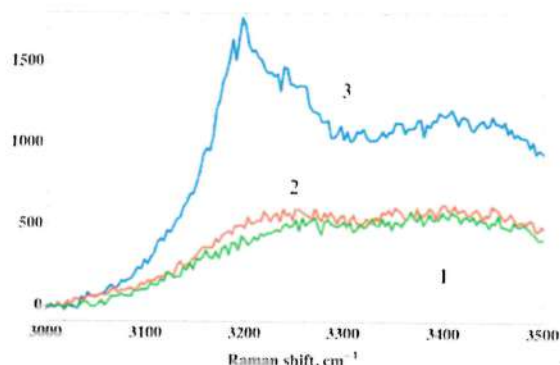


Рис. 2. Спектр КР воды в отсутствие УНТ (1); спектр КР воды в присутствии УНТ, синтезированных с помощью катализатора типа А (2); спектры КР воды в присутствии УНТ, синтезированных с помощью катализатора типа В (3)

Коэффициент усиления сигнала ГКР пропорционален  $\alpha^4$  [1–4], что составляет величину порядка  $10^{12}$ , умноженную на число нанотрубок  $N_{\text{CNT}}$ , вносящих вклад в эффект усиления. Как следует из анализа фотоизображений, указанное число составляет порядка  $10^2$ – $10^3$ , что приводит к наблюдаемому значению усиления.

Работа выполнена в рамках Госзаданий № 3.1414.2017/ПЧ и № 3.7131.2017/В.

## Литература

1. Blackie E. J., Le Ru E. C., Etchegoin P. G. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, No. 40. P. 14466.
2. Le Ru E. C., Blackie E., Meyer M., and Etchegoin P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, No. 37. P. 13794.
3. Nie S., Emory S. R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering // *Science.* 1997. Vol. 275, No. 5303. P. 1102.
4. Le Ru E. C., Meyer M., and Etchegoin P. G. Proof of Single-Molecule Sensitivity in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) by Means of a Two-Analyte Technique // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, No. 4. P. 1944.
5. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172. С. 401.
6. Eletsii A. V., Bocharov G. S. Emission properties of carbon nanotubes and cathodes on their basis // *Plasma Sources Science and Technology.* 2009. Vol. 18. P. 034013.
7. Елецкий А. В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // *Успехи физ. наук.* 2010. Т. 180, № 9. С. 897–930.
8. Bocharov G. S., Eletsii A. V. Theory of CNT-based electron field emitters // *Nanomaterials.* 2013. Vol. 3. P. 393–442.
9. Bocharov G. S., Belsky M. D., Eletsii A. V., Sommerer T. Electrical Field Enhancement in Carbon Nanotube-Based Electron Field Cathodes // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.* 2010. Vol. 19. P. 92–99.
10. Кукушкин В. И., Ваньков А. В., Кукушкин И. В. К вопросу о дальнем действии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния // *Письма ЖЭТФ.* 2013. Т. 98. С. 72.



**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
ЧАСТИЦЫ БЕМИТА И УГЛЕРОДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**

**П. А. Витязь<sup>1</sup>, Л. В. Судник<sup>2</sup>, Г. В. Смирнов<sup>2</sup>, В. И. Дубкова<sup>2</sup>,  
О. К. Кривонос<sup>2</sup>, В. С. Ткачук<sup>2</sup>, А. Л. Галиновский<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Президиум НАН Беларуси, г. Минск  
nasb@presidium.bas-net.by

<sup>2</sup>НИИ импульсных процессов НАН Беларуси, г. Минск  
lsudnik@tut.by

<sup>3</sup>МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия  
galkomputer@mail.ru

*Рассмотрено влияние наноструктурированных порошков бемита и наноуглеродной алмазосодержащей шихты на структуру и свойства композиционных материалов на керамической и полимерной матрицах.*

**Введение.** Трудности и ограничения традиционных методов наноструктур, нанообъектов и нанокомпозитов явились стимулом для изучения и практического использования импульсных высокоскоростных и высокоэнергетических методов в качестве технологического инструмента. Вместе с тем качественные показатели аналогичных образцов зарубежного производства в ряде случаев превосходят существующие отечественные аналоги, сдерживая тем самым потенциал собственной производственной базы и негативно сказываясь на экспортных, экономических и других возможностях. Это подтверждает актуальность проведения исследований в этом направлении, демонстрирует научную значимость, практическую ценность и приоритетность выполняемых работ.

**Композиционная конструкционная керамика из наноразмерного порошка бемита.** Совместно с российскими учеными разработан способ получения нанокристаллических порошков оксидов и гидроксидов алюминия сжиганием алюминия в водных средах с одновременным получением водорода. В процессе сжигания происходит

превращение частиц алюминия размером до десяти микрон в нанокристаллические оксиды и гидроксиды. Способ позволяет менять форму и структуру частиц и получать материалы высокой чистоты (до 99,99 мас.% содержания основного компонента). Отработаны технологические режимы процесса, позволяющие менять форму частиц от равновесной (в диапазоне размеров от десятков до сотен нм) до нитевидной с отношением длины к поперечнику 20:50 и удельной поверхностью 35–750 м<sup>2</sup>/г. Меняя условия, можно получать различные структуры материала: гидраргиллит, бемит, гамма- и альфаоксид алюминия. Для конкретно выполняемых задач выбран моногидроксид алюминия (бемит), полученный по описанному выше методу, с удельной поверхностью до 400 м<sup>2</sup>/г, степенью дисперсности <100 нм.

Синтезируемые порошки, независимо от фазового состояния, отлично формуются даже без связки при малых давлениях прессования (<1 т/см<sup>2</sup>), позволяют получать прессовки, имеющие прочность на сжатие ~5 МПа, что дает возможность их транспортировать на дальнейшие технологические операции (например, спекание) с сохранением формы изделий [1–4]. Формование изделий из порошков может осуществляться по разным технологиям: литьем под давлением, изостатическим, статическим, гидродинамическим и импульсным прессованием [4].

Путем статического прессования шихты на основе бемита или с его добавками в порошки глинозема или корунда достигнута прочность формовок до 5,2 МПа. При этом формовки всех исследуемых составов прессовались без временного связующего. Наряду с модифицирующим эффектом от введения в керамическую шихту нанодисперсного порошка бемита установлен его активирующий эффект, так как температура спекания может быть снижена на 120–150 °С.

По сравнению с обычными порошками исследуемые порошки обладают большей адгезионной (аутогезионной) активностью, что приводит к повышенной склонности к агрегированию. Каждая частица находится под действием системы внутренних и внешних сил, обусловленных прилагаемыми извне нагрузками и гравитационными силами. Внутренние поля создаются межчастичными силами, связанными со структурными компонентами материала, т. е. отдельными нано- и ультрадисперсными частицами. В отличие от статического прессования импульсное позволяет достигать большей плотности при более мелкозернистой структуре путем передач агломератам из наночастиц

кинетической энергии, которая, в свою очередь, приводит к деградации межчастичных связей в самом агломерате.

**Использование нанокристаллического бемита для модифицирования полимеров.** Использование твердых наночастиц разной формы или химической природы в качестве наполнителей полимеров открывает новые возможности модифицирования последних, так как поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладают над объемными, отличаясь высокой энергией (следовательно, высокой адсорбционной способностью) и зачастую появлением химической активности. Поэтому для обеспечения наиболее благоприятных условий взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя был выбран наполнитель с развитой поверхностью – бемит, а полимерной матрицей служило эпоксидное связующее на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и ангидридного отвердителя.

Установлено, что введение бемита в эпоксидно-ангидридное связующее приводит к понижению сегментальной подвижности молекулярных цепей вследствие образования жестко связанной структуры полимера, что проявляется в увеличении времён диэлектрической релаксации, смещении в сторону повышения температуры стеклования композиции на 30–65 °С. При содержании бемита в композиции 52,4 мас.% температура стеклования достигает 137 °С, что дает возможность расширить температурный диапазон эксплуатации изделий, формируемых из композиции. При нагревании отвержденной эпоксидной композиции в условиях одноосного сжатия наблюдается также значительное снижение относительной деформации, прогрессирующее с увеличением концентрации бемита в композиции. При этом прочность при сжатии эпоксидных композитов увеличивается в 1,36–2,78 раз, модуль упругости возрастает в 1,2 раз. Полученные результаты свидетельствуют об активном влиянии монооксида алюминия (бемита) на структурирование эпоксиполимера в граничном и межфазном слоях.

При введении бемита в стекловолнистую эпоксидную композицию также наблюдаются изменения ее термических и деформационных свойств и сдвиг температуры стеклования в сторону повышения (рис. 1) На кривых термомеханического анализа образцов стекловолнистого композита, включающего нанодисперсную добавку, отчетливо проявляются несколько точек перегибов, обусловленных образованием структур с различной степенью подвижности при формировании

композиционного материала. Это связано со сложным составом композиции и поверхностными явлениями, протекающими на границе раздела фаз, вносящими свой вклад в структурирование, что подтверждается данными электрофизических измерений: изменяются времена диэлектрической релаксации, тангенс угла диэлектрических потерь, увеличивается удельное объемное электрическое сопротивление.

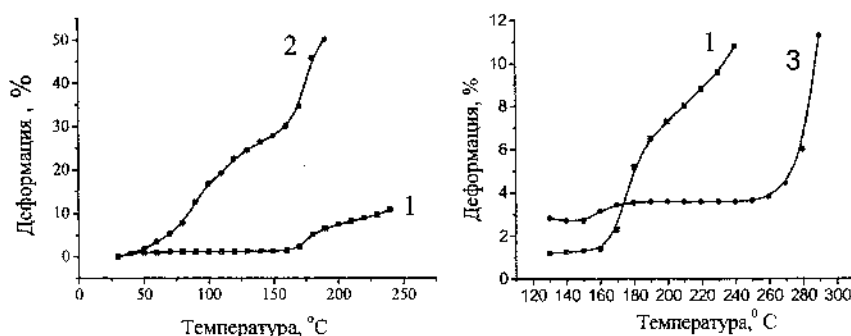


Рис. 1. Термомеханические кривые прессованного СВМПЭ ненаполненного (1), содержащего 5 мас.% (2) и 70 мас.% (3) бемита

Выявлено, что при использовании в эпоксино-ангидридной композиции при получении полимерной арматуры бинарного наполнителя (стекловолокон и нанодисперсного бемита) и скоростного высокотемпературного режима отверждения прочность при сжатии получаемого полимерного композита возрастает на 95–150%, пределы прочности при изгибе – на 10.6%, при растяжении – на 11%, динамический модуль упругости увеличивается на 17%, температура стеклования сдвигается в сторону повышения температур на 25 °С. Наблюдаемое при этом улучшение диэлектрических характеристик материала позволяет рассматривать нанокристаллический моногидроксид (бемит) как перспективную нанодобавку при производстве композитной стеклопластиковой арматуры.

**Полимерные компоненты, модифицированные нанокристаллическим моногидроксидом (бемитом) аллюмосодержащей шихтой детонационного синтеза.** В качестве матричного использовали порошок полиэтилена высокого давления (ПЭВД), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) производства РФ со средней молекулярной массой >4,2 млн. ед. и шихту аллюмосодержащую (продукт ША), полученную детонационным синтезом, с массовой долей алмазного углерода 30–75%.

К настоящему времени теоретически предсказан и синтезирован обширный класс новых углеродных наноструктур, которые существенно расширяют наши представления о наноразмерных состояниях углерода. К их числу относятся ультрадисперсные углеродсодержащие продукты детонационного синтеза – ультрадисперсные алмазы (УДА) и ультрадисперсный алмазосодержащий графит (УДАГ). В последнее время интенсифицируются исследования по модификации полимеров кластерами синтетического углерода – ультрадисперсного алмаза, так как применение данных модификаторов позволяет значительно улучшить комплекс служебных характеристик: износостойкость, твердость, прочность при растяжении [5]. В качестве модифицирующей добавки использовали шихту алмазосодержащую (продукт ША), полученную методом детонационного синтеза. Характеристики продукта ША:

Массовая доля общего углерода в пересчете на сухое вещество, % не менее	85
Массовая доля алмазного углерода, %	30–75
Массовая доля окисленного углерода, % не более	55
Зольность, не более	7
Массовая доля влаги, % не более	5
Ph водной суспензии	7,5–9,0

Для исследований использовали порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена производства РФ.

Образцы композиционных материалов получали по порошковой технологии: предварительно смешанные полимер и ША в механоактиваторе подвергали таблетированию по методу термокомпрессионного прессования. Содержание ША в составах композиций составляло 0,5–5,0 мас.%. Изменение структурных характеристик композиций представлены в таблице.

Подтверждением структурной реорганизации СВМПЭ на надмолекулярном уровне при кристаллизации его из расплава в присутствии активного нанонаполнителя служат электронно-микроскопические снимки полимера ненаполненного СВМПЭ и его композита с шихтой алмазосодержащей, представленные на рис. 2. Если на поверхностях сколов прессованного СВМПЭ ненаполненного наблюдаются сплюснутые сферолитные структуры с преимущественным ориентированием протяженных сторон в плоскости, перпендикулярной направлению

приложения усилия при прессовании, и чётко видны сноповидные зародыши кристаллизации, от которых в радиальных направлениях происходит рост кристаллов (рис. 2, *а-в*), то при кристаллизации СВМПЭ из расплава в присутствии шихты алмазосодержащей в условиях одноосной пластической деформации наряду с формированием сферолитов образуются анизодиаметрические, хорошо очерченные и достаточно плотно упакованные структуры (эдриты), разнообразные по форме и величине (вплоть до массивных пирамидальных) (рис. 2, *г-е*).

Кристаллографические данные полимеров ненаполненных и содержащих шихту алмазосодержащую

Образец	Содержание кристаллографических сингоний, %		χ, %	Размеры ОКР, А°, сингонии		Δd/d · 10 <sup>-3</sup> , кг/мм <sup>2</sup> , сингонии	
	орто	моно		орто	моно	орто	моно
ПЭВД таблетка	85,0	15,0	67,0	166,8	—	10,03	—
ПЭВД + 5% мас.% ША монолитизированный	82,5	17,5	85,3	167,2	167,4	10,07	9,71
СВМПЭ таблетка	~100	следы	70,0	266,9	—	6,11	—
СВМПЭ + 2,5 мас.% ША монолитизированный	~100	следы	72,7	212,7	—	7,88	—

Структурные изменения находят своё отражение в электрофизических свойствах прессованных композитов, которые резко изменяются в модифицированных нанопополнителем композициях, так при введении в СВМПЭ даже небольшого количества ША (0,5 мас.%) удельное объёмное электрическое сопротивление понижается на порядок при измерении на 100 Гц и на два порядка при измерении на частотах 1 кГц и 10 кГц, что свидетельствует об увеличении подвижности системы. Установлено повышение динамического модуля упругости на 23% и времени диэлектрической релаксации в 7 раз для композиции с 1,5 мас.% нанодобавки при измерении на частоте 100 Гц. При введении в полиэтилен высокого давления 5 мас.% шихты алмазосодержащей динамический модуль упругости повышается в 1,3 раза, время диэлектрической релаксации возрастает в 5,3 и 8,75 раз при

измерении на частоте 1 кГц и 10 кГц соответственно. При этом удельное объемное электрическое сопротивление находится в области значений, характерных для антистатических материалов, что предопределяет возможность использования полиэтилена, модифицированного шихтой алмазосодержащей, в виде покрытий, пленок и изделий в радио- и электротехнике, кабельной промышленности, приборостроении и других областях науки, техники, промышленности.

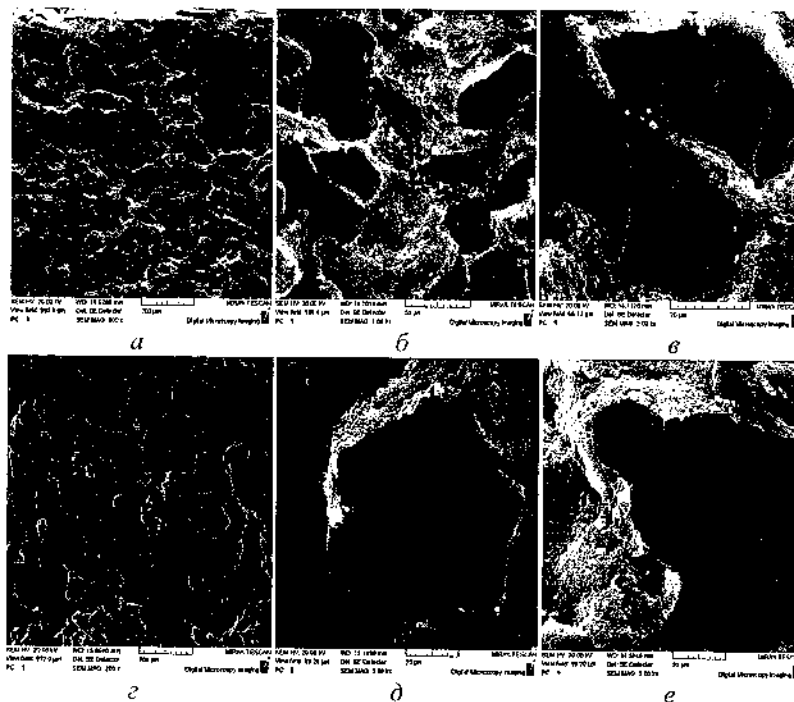


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности сколов прессованного СВМПЭ без наполнителя (*а, б, в*) и композиционного материала СВМПЭ с шихтой алмазосодержащей (*г, д, е*)

Результаты испытаний показали, что полученные полимерные композиты обладают высокой износостойкостью (интенсивность изнашивания составляет  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  мг/м) и низким коэффициентом трения (0,15–0,18) и могут быть использованы для создания деталей и элементов конструкций в механизмах, подверженных высокой степени истирания (подшипников, втулок, направляющих).

## Литература

1. Витязь П. А., Ильющенко А. Ф., Судник Л. В., Мазалов Ю. А., Берш А. В. Функциональные материалы на основе гидроксида алюминия. Минск, Беларус. навука, 2010. – 184 с.
2. Судник Л. В., Ильющенко А. Ф., Нисс В. С., Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Гайшун В. Е., Семченко А. В. Технологические особенности получения наноструктурированных керамических порошков // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. тр. Минск: Беларус. навука, 2011. Вып. 34. С. 70–78.
3. Горанский Г. Г., Судник Л. В., Шелегов В. И. Термобарические методы получения тугоплавкой керамики. Минск: БелНИИТИ, 1991. – 62 с.
4. Быков А. И., Гриднева И. В. Взаимодействие карбида бора с карбидами титана и циркония под давлением // Порошковая металлургия. 1998. № 1-2. С. 52–55.
5. Дубкова В. И., Судник Л. В., Кульбицкая Л. В., Маркова Л. В., Комаревич В. Г. Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с шихтой алмазосодержащей // Материалы, технологии, инструменты. 2011. Т. 16, № 3. С. 95–106.



## ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Е. Ф. Венгер<sup>1</sup>, П. М. Литвин<sup>1</sup>, Л. А. Матвеева<sup>1</sup>, И. Н. Матиюк<sup>1</sup>,  
П. Л. Нелюба<sup>1</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва  
НАН Украины, г. Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, fullerene@itmo.by

*Методами профилографии поверхности, атомно-силовой микроскопии, электроотражения и поглощения света исследованы физические свойства плёнок Ti+C<sub>60</sub> и Si+C<sub>60</sub>, полученные термическим осаждением в вакууме. Показано, что в металлофуллереновых плёнках границы раздела C<sub>60</sub>-подложка и C<sub>60</sub>-металл характеризуются разными значениями физических свойств.*

**Введение.** В работах [1, 2] были исследованы физические свойства гетеросистем с плёнками C<sub>60</sub>, полученными методом термического осаждения фуллеренов в вакууме на кремниевые и стеклянные подложки. В работах [3, 4] приведены результаты влияния условий осаждения фуллеренов C<sub>60</sub> и внешних воздействий на состав плёнок: термического отжига, гелиевой плазмы, ультрафиолетового и гамма-облучения. Установлено изменение состава плёнок и уменьшение механических напряжений в гетеросистемах вследствие распада фуллеренов и образования в плёнках аморфной углеродной фазы. В [5] была установлена возможность использования СВЧ облучения для уменьшения механических напряжений в гетеросистемах с фуллеренами до полной их релаксации. При этом улучшались электронные параметры поверхности плёнки и границы раздела плёнка-подложка. Но до настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о зонной структуре, механических напряжениях, оптических и электронных свойствах металлофуллереновых плёнок, определенные методом модуляционной спектроскопии электроотражения света. Цель настоящей работы заключалась в комплексном исследовании металлофуллереновых плёнок для установления их зонной структуры и электронных па-

раметров, применяя также модуляционную спектроскопию электроотражения света.

**Получение гетероструктур и методика эксперимента.** Температура сублимации фуллеренов (370 °С) существенно ниже температуры плавления использованных в работе металлов (около 900 °С). Фуллереновые и металлофуллереновые плёнки получали в едином технологическом цикле из разных источников испарения для металлов и фуллеренов. Порошок фуллеренов со степенью чистоты 99.9% осаждали из танталовой эффузионной ячейки Кнудсена, а металлы из молибденовых лодочек. Плёнки получали в вакууме  $10^{-4}$  Па в универсальной вакуумной установке ВУП-5М. Испарители для фуллеренов и металлов нагревали резистивным методом. Для уменьшения в плёнке внутренних механических напряжений подложки не подогревали. Заданный состав металлофуллереновых плёнок обеспечивали поддержкой скоростей поступления молекул фуллеренов и атомов металла на подложку.

Наноморфологию поверхности плёнок исследовали в режиме периодической моды на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Nanoscope III a. На профилометре Talesurf-4 измеряли кривизну гетеросистем для определения знака и величины механических напряжений в плёнках. Их определяли и по спектрам поглощения и электроотражения света.

Особое внимание уделено модуляционной спектроскопии электроотражения. Она позволяет выявить тонкую структуру в спектрах, скрытую обычно бесструктурным фоном. Метод пригоден только для исследования полупроводников, так как его сигнал отсутствует в металлах и диэлектриках. Сигнал определяется третьей производной от оптических констант образца, появляется в критических точках зоны Бриллюэна в области прямых переходов, а при удалении от них пропадает.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Плёнки  $C_{60}$  фуллеренов были гладкими, с однородным распределением молекул по поверхности (рис. 1).

На рис. 2 показаны объемное (рис. 2, а) и плоскостное (рис. 2, б) изображения композитной плёнки  $Ti+C_{60}$  на кремнии. Видно, что поверхность металлофуллереновой плёнки грубая. На плоском изображении поверхности (рис. 2, б) хорошо видны отдельные участки фуллеренов (темная область 1) и металла (светлая область 2).

Запрещенная зона кристаллов  $C_{60}$   $E_g = 1,6$  эВ. На рис. 3 (кривая 1) показан спектр электроотражения  $Ti+C_{60}$  плёнки на кремниевой под-

ложке. Видно, что под влиянием механических напряжений сжатия в плёнке край поглощения сдвинут в сторону больших энергий на 28 мэВ ( $E_g = 1,628$  эВ).

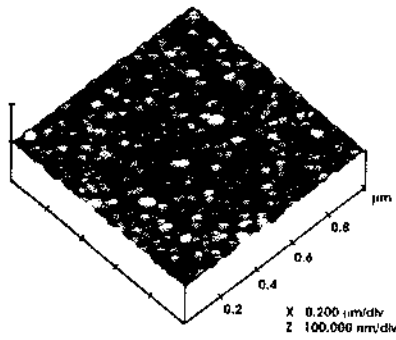


Рис. 1. Поверхность плёнки  $C_{60}$  на кремниевой подложке

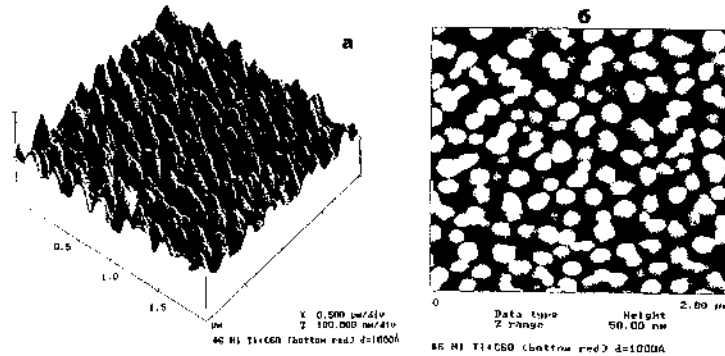


Рис. 2. Объемная (а) и плоскостная (б) топографии  $Ti+C_{60}$

Обычно гетеросистемы с фуллеренами  $C_{60}$  под действием внутренних механических напряжений сжатия гнулись плёнкой вверх. Гетеросистемы  $(Ti + C_{60})/Si$  и  $(Cu + C_{60})/стекло$  были изогнуты плёнкой вниз. Это значит, что кроме напряжений сжатия в композитных пленках возникали также напряжения растяжения. Действительно, на рис. 3 видно также сигнал электроотражения при  $E_g = 1,569$  эВ, что меньше ширины запрещенной зоны фуллеренов  $C_{60}$ . Этот факт мы объясняем образованием в металлофуллереновых пленках двух типов связей: 1) между молекулами  $C_{60}$  в области пленки без границы раздела с металлом; 2) между молекулами фуллеренов и атомами металла на границе раздела двух фаз, которые хорошо видны на рис. 2, б. Используя

$dE_g/dP = -2,8 \cdot 10^{-10}$  эВ/Па [2] для края поглощения фуллеренов, мы определили знак и значение механических напряжений в них. В области без контакта с металлом  $E_g = 1,628$  эВ. Здесь возникли механические напряжения сжатия величиной  $10^8$  Па. Для области фуллерены–металл край поглощения сместился в область меньших энергий ( $E_g = 1,569$  эВ). В плёнке были зарегистрированы напряжения растяжения, превышающие напряжения сжатия ( $1,1 \cdot 10^8$  Па). На рис. 3 видно одинаковое расщепление сигнала электроотражения для разных переходов (11 мэВ), которое было вызвано появлением квантово-размерного эффекта в гетеросистеме [6].

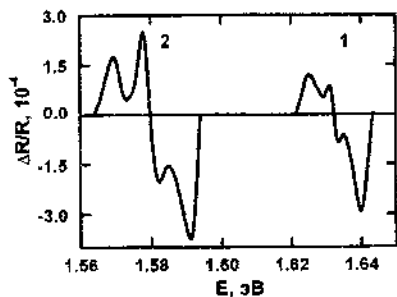


Рис. 3. Спектры электроотражения плёнки Ti+C<sub>60</sub> на Si

Спектральная квадратичная зависимость коэффициента поглощения плёнок Cu+C<sub>60</sub> на стекле для следующего энергетического перехода в области 2,2 эВ приведена на рис. 4.

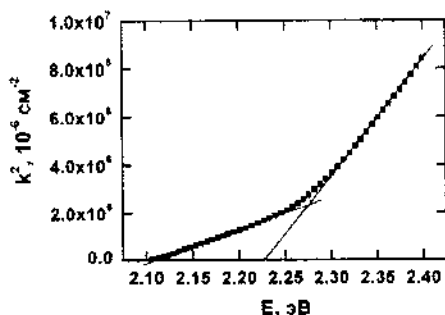


Рис. 4. Спектральная зависимость  $K^2$  для пленки Cu+C<sub>60</sub> на стеклянной подложке

Для C<sub>60</sub> кристаллов  $E_g = 2,2$  эВ в этой спектральной области. На рис. 4 видно два края поглощения:  $E_g = 2,23$  эВ для фуллеренов в области их сжатия и  $E_g = 2,11$  эВ для фуллеренов на границе с медью в области растягивающих напряжений.

**Заключение.** Исследованы электронные и оптические свойства металлофуллереновых плёнок методами классической и модуляционной спектроскопии электроотражения света. Показано, что в металлофуллереновых плёнках границы раздела  $C_{60}$ -подложка и  $C_{60}$ -металл характеризуются разными значениями внутренних механических напряжений и электронных состояний. В их зонной структуре в области меньших энергий появляются дополнительные переходы в спектрах электроотражения и поглощения света. На границе раздела фуллереновой пленки с подложкой возникают внутренние механические напряжения сжатия, а на границе металл-фуллерен-растягивающие напряжения.

### Литература

1. Нелюба П. Л. Особенности конденсации фуллеренов из молекулярного пучка в вакууме / П. Л. Нелюба // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2011. – № 6. – С. 35–39.
2. Analysis of the fundamental absorption edge of the films obtained from the  $C_{60}$  fullerene molecular beam in vacuum and effect of internal mechanical stresses on it / Kolyadina E. Yu., Matveeva L. A., Neluba P. L. [et al] // *Semicond. Phys., Quant. Electron. & Optoelectron.* – 2015. – Vol. 18, No. 3. – P. 349–353.
3. Physical properties of  $C_{60}$  fullerene nanostructures / Kolyadina E. Yu., Matveeva L. A., Neluba P. L. [et al] // *Materials Science and Engineering Technology*. – 2013. – Vol. 44, No. 2-3. – P. 144–149.
4. Nanotechnology, features of surfaces and interfaces in the nanostructures with  $C_{60}$  fullerenes and carbon composite films / Kolyadina E. Yu., Matveeva L. A., Neluba P. L. [et al.] // *Proc. Int. Conf Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2016. – Vol. 5. – No. 3.
5. Effect of microwave radiation on the band structure and electronic parameters of the heterosystems with fullerenes / Matveeva L. A., Venger E. F., Konakova R. V. [et al] // *Physics and Chemistry of Solidstate*. – 2017. – Vol. 18, No. 2. – P. 173–179.
6. Quantum-size effects in semiconductor heterosystems / Matveeva L. A., Venger E. F., Kolyadina E. Yu. [et al] // *Semicond. Phys., Quant. Electron. & Optoelectron.* – 2017. Vol. 20, No. 2. – P. 224–230.

## **ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕГУЛЯТОР ТОКА НА ПОЛЕВОМ ТРАНЗИСТОРЕ**

**О. А. Абдулхаев, У. Х. Арипова, А. В. Каримов,  
А. З. Рахматов, Ш. М. Кулиев**

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз,  
г. Ташкент, karimov@uzsci.net

В настоящее время для надежной работы элементов инфракommunikационной системы, мобильной связи и компьютерной технологии требуются стабилизированные источники питания.

В случае, когда имеющийся источник тока дает превышенные значения рабочего тока, то срок службы потребителя тока может существенно сократиться и выйти из строя преждевременно. Также в случае меньших значений тока пульт управления окажется в неоптимальном режиме. Кроме того излучатели одного типонаминала имеют определенный разброс значений рабочего тока [1], что требует корректировки рабочих токов их источников питания.

В известных ограничителях тока созданных соединением двух каналов полевого транзистора последовательно с общим затвором, а также с помощью диодного ограничителя, в которых задаются фиксированные значения рабочего тока, проблематичным является их использование для проведения исследований параметров и питания полупроводниковых светодиодов и лазеров с различными рабочими токами.

Следует отметить, что известные ограничители тока, созданные соединением двух каналов полевого транзистора последовательно с общим затвором, а также с помощью диодного ограничителя с фиксированными рабочими токами [2] практически непригодны для определения параметров и питания полупроводниковых светодиодов и лазеров с различными рабочими токами.

Решение этих проблем, т. е. для питания мобильных устройств и излучателей с различным рабочим током, а также при измерении параметров приборов с нарастающим током для получения в одном порядке нескольких точек необходим прецизионный регулятор тока.

В настоящей работе рассматриваются вопросы создания прецизионного регулятора тока на основе полевого транзистора в режиме автоматического смещения.

**Стабилизатор тока в режиме автоматического смещения с высоким выходным сопротивлением.** Как было экспериментально показано возможность получения высокого динамического сопротивления в режиме автоматического смещения [3] в отличие от режима включения с общим истоком, это свойство нами реализовано в кремниевых полевых транзисторах с квадратичной зависимостью передаточной характеристики (рис. 1). Необходимый рабочий ток, согласованный с нагрузкой подбирается с помощью потенциометра (подстроечного резистора), подключенного к истоку и минусу блока питания. Регулятор тока может быть изготовлен на основе полевого транзистора не только с каналом *n*-типа, но и с каналом *p*-типа проводимости.

Для создания рабочего режима на полевой транзистор рис. 1, *а*, от батареи 2 подается постоянное напряжение, например 4.5 В. При этом в цепи нагрузки и канала полевого транзистора при максимальном значении сопротивления потенциометра потечет минимальный ток. Его значение регулируется переменным потенциометром. В нем стабильность тока задается выходным динамическим сопротивлением на участке насыщения тока стока.

Высокое выходное динамическое сопротивление полевого транзистора, охватывающее от напряжения насыщения до пробойного участка, позволяет сохранить заданные токи стока от напряжения затвора и внешнего сопротивления, соединяющего вывод истока к выводу затвора, при снижении напряжения питания до уровня напряжения насыщения (рис. 1). Увеличение величины сопротивления от нуля до 4000 Ом приводит к уменьшению тока стока. Максимальная величина тока равна максимальному току насыщения полевого транзистора при нулевом смещении, стоковая вольт-амперная характеристика которого приведена на рис. 1, *а*. На рис. 1, *б* приведена зависимость тока сток-затвор при различных значениях управляющего сопротивления. Видно, что при нулевом значении сопротивления ток стабилизации равен максимальному току полевого транзистора. По мере увеличения сопротивления ток стабилизации уменьшается. Например, при сопротивлении 200 Ом получаем ток (3.3 мА), создаваемый запирающим напряжением  $-0.8$  В, или для сопротивления 400 Ом имеем ток, соответствующий  $-1.0$  В.

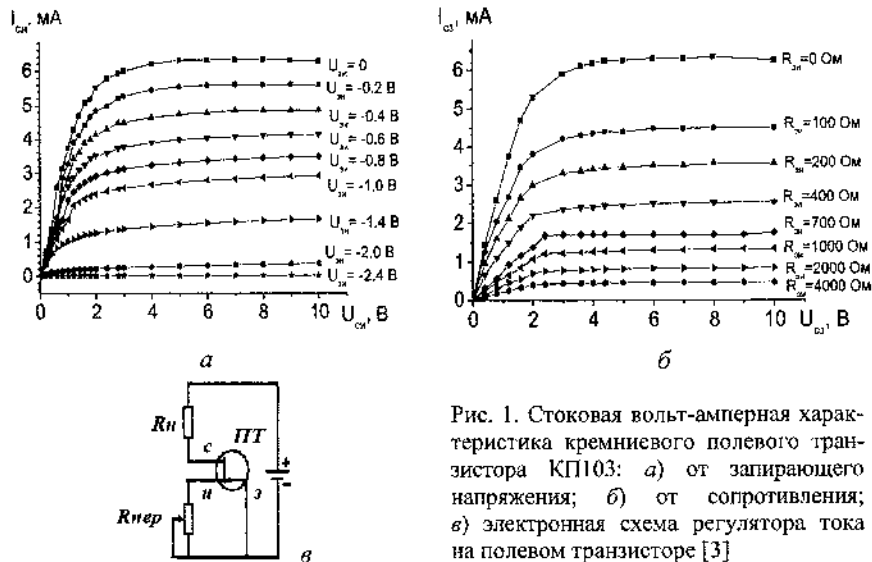


Рис. 1. Стоковая вольт-амперная характеристика кремниевого полевого транзистора КП103: а) от запирающего напряжения; б) от сопротивления; в) электронная схема регулятора тока на полевом транзисторе [3]

Здесь наблюдаемую зависимость тока от сопротивления можно объяснить тем, что управляющее сопротивление совместно с каналом полевого транзистора как бы создает делитель напряжения, который запирает канал. В результате на сопротивлении пропорционально его величине будет падать напряжение, и ток стока становится прецизионно управляемым от величины сопротивления, задающим соответствующие значения напряжения (рис. 2).

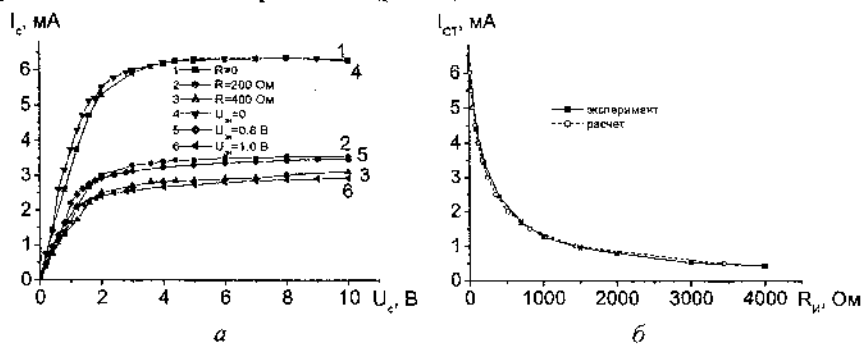


Рис. 2. Зависимости тока стока и стабилизации от условий смещения: а) от напряжения и сопротивления; б) от величины управляющего сопротивления



Известно, что в области насыщения тока стока зависимость тока стока от напряжения затвора определяется выражением [4]:

$$I_{СИ} = I_{СИ.МАХ} \left( 1 - \frac{U_{ЗИ}}{U_{ОТС}} \right)^m,$$

т. е. степенной зависимостью. Соответственно

$$\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}} = \left( 1 - \frac{U_{ЗИ}}{U_{ОТС}} \right)^m,$$

откуда

$$\sqrt[m]{\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}}} = 1 - \frac{U_{ЗИ}}{U_{ОТС}}.$$

Относительно напряжения затвора имеем

$$\frac{U_{ЗИ}}{U_{ОТС}} = 1 - \sqrt[m]{\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}}}.$$

Так как ток, протекающий через канал протекает также через сопротивление  $U_{ЗИ} = U_{Rи} = I_{СИ} R_{и}$ , то, выражая его через ток и сопротивление, получим

$$\frac{I_{СИ} R_{и}}{U_{ОТС}} = 1 - \sqrt[m]{\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}}}.$$

Откуда можно определить зависимость тока стабилизации от сопротивления затвор–исток

$$R_{и} = \frac{U_{ОТС}}{I_{СИ}} \left( 1 - \sqrt[m]{\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}}} \right)$$

или в относительных единицах будем иметь

$$R_{и} = \frac{I_{СИ.МАХ} U_{ОТС}}{I_{СИ}} \left( 1 - \sqrt[m]{\frac{I_{СИ}}{I_{СИ.МАХ}}} \right).$$

Отметим, что в полевых транзисторах с управляющим  $p$ - $n$ -переходом в зависимости от технологии получения полевого транзистора значение  $m$  может принимать от 1.5 до 2.2 [5]. Оценка показателя степени из зависимости  $\ln(1/R)$  от  $\ln I$  дает значение 1.78 и 1.84, что близко к квадратичной зависимости. Соответственно на основании полученной зависимости для задаваемого значения тока стабилизации можно определить значение требуемого сопротивления. Расчетные данные, проведенные в предположении квадратичной зависимости тока от напряжения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными зависимости сопротивления истока от тока стабилизации.

Таким образом, результаты исследования полевого транзистора в режиме смещения переменным сопротивлением позволяют расширить диапазон стабильных рабочих токов. Такие источники тока представляют интерес для использования в цепи питания интегральных схем и полупроводниковых светодиодов (лазеров).

**Регулятор тока с расширенными функциональными возможностями на основе каскада с динамической нагрузкой на полевом транзисторе.** Для повышения стабильности и точности регулирования значения тока предлагается использовать универсальную микросхему на основе каскада с динамической нагрузкой на полевом транзисторе или двухтранзисторные ячейки [6].

Использование микросхемы с динамической нагрузкой в качестве регулятора тока расширяет его функциональные возможности. В частности, в отличие от известного каскада [7] в микросхеме вывод затвора дополнительного транзистора разъединяется от вывода истока, а вывод затвора основного транзистора соединяется к истоку дополнительного транзистора. В результате при изменении тока стока одновременно будут модулироваться оба канала, способствуя выполнению функции регулятора тока.

Схема регулятора тока на основе каскада с динамической нагрузкой приведена на рис. 3. Микросхема в качестве регулятора тока подключается выводом стока основного транзистора к объекту, на который подается заданной величины ток, фиксируемый цифровым амперметром, и падающее на нем напряжение измеряется ламповым вольтметром. Регулировка тока осуществляется с помощью последовательно соединенных переменных потенциометров R1 и R2, которые соединены к источнику питания. Микросхема позволяет управлять током через структуру с шагом не менее десяти точек на каждом по-

рядке (мкА с шагом 1–10, 10–100 и мА с шагом 1–10), что обеспечивает высокую точность измерения вольт-амперных характеристик стабилитронов, лавинных диодов, тиристоров и диодов с резким подъемом тока или S-образной вольтамперной характеристикой (рис. 4), где приведена снятая с помощью каскада с динамической нагрузкой вольт-амперная характеристика кремневой  $p^+pn^+$ -структуры с различным напряжением пробоя.

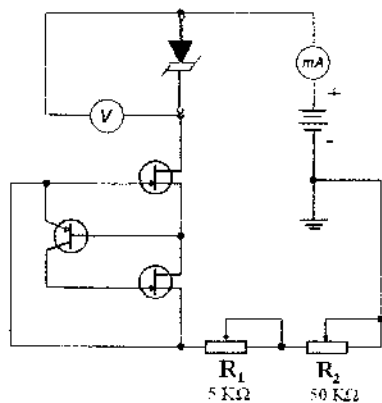


Рис. 3. Схема регулятора тока на основе микросхемы каскада с динамической нагрузкой

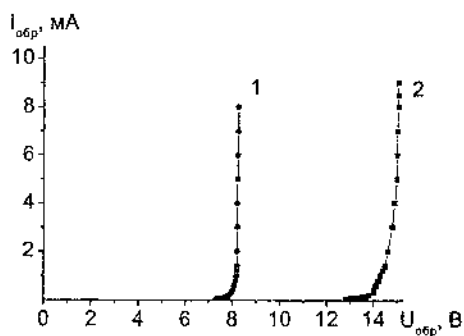


Рис. 4. Пробойные характеристики кремневой выпрямительно-ограничительной  $p^+pn^+$ -структуры: 1 –  $U_{\text{проб}} = 8.3 \text{ В}$ ; 2 – 15

**Заключение.** Таким образом, прецизионный регулятор тока на полевом транзисторе, а также на основе предлагаемой микросхемы на основе каскада с динамической нагрузкой на полевом транзисторе можно использовать в качестве прецизионного регулятора тока для снятия вольт-амперных характеристик выпрямительно-ограничительных диодов и полупроводниковых приборов с нарастающим током.

Использование данного подхода получения каскада с динамической нагрузкой позволяет расширить функциональные возможности схемы с динамической нагрузкой и обогащает основу технологии и конструирования микросхем.

Работа выполнена при поддержке проекта ФА-Атех-2018-225 Физико-технического института АН РУз.

### Литература

1. Сокольников А. В., Игошев С. О., Траксова В. В. Определение температуры перехода в гетероструктуре сверхяркого светодиода // Электроника и информационные технологии. 2010. № 2. С. 1–4.
2. Источники тока на ПТ с р–n-переходом. <http://www.skilldiagram.com/gl3-6a.html>.
3. Игумнов Д. В., Громов И. С. Эксплуатационные параметры и особенности применения полевых транзисторов. М.: Радио и связь, 1981. С. 46–49.
4. Ёдгорова Д. М. Механизм насыщения тока стока полевого транзистора // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2006. № 5(65). С. 58–61.
5. Милехин А. Г. Радиотехнические схемы на полевых транзисторах. М.: Энергия, 1976. С. 29–31.
6. Патент на изобретение № IAP 05540 «Универсальная микросхема» / Лугпуллаев С. Л., Сайдумаров М. А., Каримов А. В., Рахматов А. З., Ёдгорова Д. М., Абдулхаев О. А., Кулиев Ш. М. Бюл., №2 от 28.02.2018 г.
7. Патент России. № 2024111. 30.11.1994. Мац И. Л. Истоковый повторитель.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОДЛОЖКИ

О. Я. Белобровая, В. В. Галушка, И. В. Галушка, Э. А. Жаркова,  
В. П. Полянская, В. И. Сидоров, Д. В. Терин, И. Т. Ягудин

Саратовский государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия  
lab32@mail.ru

*Исследовалось влияние предварительной обработки подложек малыми дозами  $\gamma$ -излучения на параметры пористого кремния, получаемого электрохимически и методом водного неэлектрического травления. Показано, что на облученных образцах процессы получения протекают более стабильно, а параметры пористого кремния более однородны при обеих технологиях.*

Известно, что при воздействии малых доз ионизирующих излучений ( $D = 10^3$ – $10^5$  R), в частности излучения, преобладает преобразование точечных дефектов полупроводникового материала [1]. При получении пористого кремния современными технологиями определяющим является состояние дефектности подложки кремния [2]. Для улучшения свойств исследуемого материала представляет интерес использование малых доз – квантов, полученных на пучке тормозного излучения сильноточного электронного ускорителя при энергии электронов  $E = 22$  МэВ, что и является целью данного исследования.

Пористый кремний (ПК) получался двумя методами: водного неэлектрического травления (ЕЕ) [3, 4] и электрохимическим травлением [5–8].

Метод ЕЕ основан на замещении кремния при восстановлении  $Ag^+ \rightarrow Ag^0$  на поверхности подложки кремния. В качестве подложек использовали пластины КДБ-4.5 <111> без и после обучения квантами (доза облучения 10, 20, 30 и 40 кВ). Применяли двухэтапную методику получения образцов ПК. Первый этап – химическое осаждение серебра на поверхности подложки в водном растворе  $AgNO_3$  и HF (5 мин). На втором этапе обработанные подложки помещались в водный раствор HF и  $H_2O_2$  (в течение 20, 40 и 60 мин). После изготовле-

ния образцы очищались в концентрированной азотной кислоте (60 мин). Полученные образцы исследованы на аналитическом комплексе, на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU. Исследовались морфология поверхности и сколы, перпендикулярные поверхности исследуемых образцов пористого кремния. На рис. 1 представлены типичные морфологии образцов полученных при обработке в водном растворе HF и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение 20 мин и дозе облучения 30 кР.

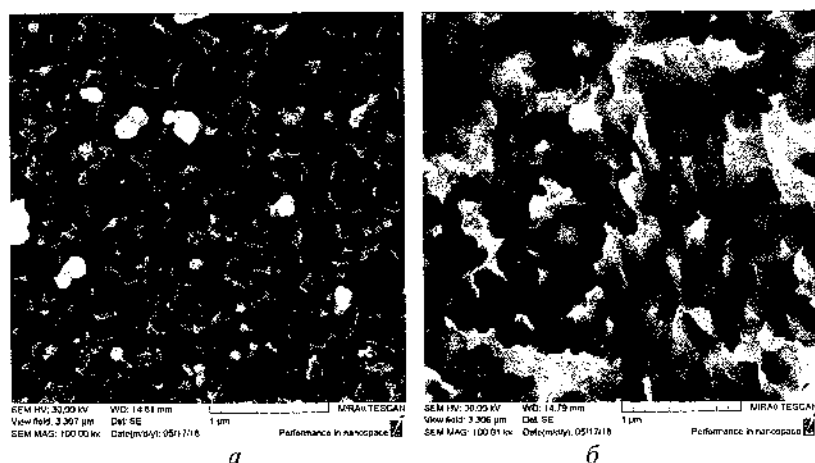


Рис. 1. Типичная морфология поверхности образцов ПК, полученных на подложках без (а) и после облучения  $\gamma$ -квантами (б)

Метод электрохимического травления [5–7] на основе водных растворов плавиковой кислоты проводился с контролем *in situ* [8]. В качестве подложек использовались образцы кремния КДБ-4.5 и КДБ-10. При электрохимическом травлении толщина и пористость получаемых образцов составляли 4–5 мкм и 75–80% соответственно. Значения толщин и пористости определялись с помощью разработанного метода контроля *in situ* [8] по спектральной зависимости коэффициента отражения. Обработка спектральной зависимости коэффициента отражения для получения временных зависимостей скорости роста и пористости, позволила установить, что на образцах пористого кремния, полученных на облученной подложке интерферограммы электрохимического процесса более стабильны, чем на необлученных и, как следствие, это нашло свое отражение в стабилизации временных зависимостей скорости и пористости. На рис. 2 приведены временные за-

висимости нормированных значений скорости роста ПК на облученных и необлученных подложках. Разброс значений скорости получения и показателя преломления слоя ПК  $n(t)$  или пористости для облученной подложки составил 17% против 30–40% для образцов, полученных на необлученной подложке.

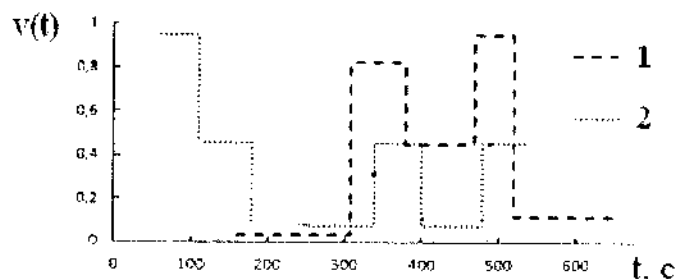


Рис. 2. Временные зависимости нормированных значений скорости роста ПК на необлученной подложке (1) и облученной (2) 38,4 кР

Факт большей стабильности процессов получения на облученной подложке может быть связан с понижением исходной дефектности подложки кремния за счет облучения, как показано в работах [1, 2, 9, 10]. Рентгеноструктурный фазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K $\alpha$ ), исследуемых подложек до и после облучения и образцов ПК обнаружил снятие микронапряжений, что позволило получить более однородные параметры пористого кремния в обеих технологиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-07-00752.

### Литература

1. Чернов И. П., Мамонтов А. П., Черданцев П. А. Упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением // Изв. Вузов. Физика. 1994. Т. 12. С. 58–59.
2. Чернов И. П., Мамонтов А. П., Коротченко И. А. Радиационное упорядочение структуры несовершенных полупроводниковых кристаллов // ФТП. 1980. Т. 14, вып. 11. С. 2271–2273.
3. Huang Z., N. Geyer, P. Werner, U. Gösele Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review // Materials Views. 2011. № 23. P. 285–308.

4. Meicheng L., Yingfeng L., Wenjian L. Metal-assisted chemical etching for designable monocrystalline silicon nanostructure // *Materials Research Bulletin*. 2016. Vol. 76. P. 439–449.
5. Лабунов В. А., Бондаренко В. П., Борисенко В. Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // *Зарубежная электронная техника*. М.: ЦНИИ «Электроника», 1978. Вып. 15(185). С. 48–54.
6. Лабунов В. А., Бондаренко В. П., Дорофеев А. М. Новый метод формирования пористого кремния // *Зарубежная электронная техника*. М.: ЦНИИ «Электроника», 1984. Вып. 1(272). С. 85–87.
7. Балагуров Л. А. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения // *Материаловедение*. 1998. Вып. 1. С. 50–56.
8. Bilenko D., Belobrovaja O., Jarkova E., Coldobanova O., Mysenko I., Khasina E., Polyanskaya V., Melnikova T., Smirnov V., Filippova G. In situ measurement of porous silicon and the influence of ambient gas on its properties // *Sensors and Actuators. A*. 2000. Vol. 79. P. 147.
9. Елистратова М. А., Романов Н. М., Горячев Д. Н., Захаров И. Б., Сресели О. М. Влияние гамма-облучения на фотолюминисценцию пористого кремния // *ФТП*. 2017. Т. 51, вып. 4. С. 507–511.
10. Биленко Д. И., Галушка В. В., Галушка И. В., Жаркова Э. А., Сидоров В. И., Хасина Е. И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43, вып. 3. С. 57–63.



## СОДЕРЖАНИЕ

Витязь П. А., Шпилевский Э. М. Наноструктуры в конденсированных средах: достижения и перспективы.....	3
Борисова П. А., Блантер М. С., Бражкин В. В., Филоненко В. П., Мурашев М. М. Нейтронографическое исследование взаимодействия Fe–Ni сплава с фуллереном при спекании.....	9
Блантер М. С., Борисова П. А., Бражкин В. В., Филоненко В. П. Анизотропия разупорядоченного графита, полученного из фуллерена.....	15
Бородавко В. И., Пынькин А. М., Грецкий Н. Л., Хейфец М. Л., Сенють В. Т., Кухта С. В., Пуйман Д. В. Использование раскройного оборудования и сборки изделий из листовых материалов в аддитивном производстве.....	21
Бочаров Г. С., Елецкий А. В., Захаренков А. В., Уваров А. В., Федорович С. Д. Лазерное упрочнение металлов с использованием восстановленного оксида графена.....	27
Бучельников А. С., Яковлева Ю. А., Ельцов О. С., Сало В. А., Евстигнеев М. П. Комплексообразование фуллерена C <sub>60</sub> и антибиотика топотекана в водном растворе.....	32
Арбузов А. А., Володин А. А., Тарасов Б. П. Синтез и свойства углерод-графеновых композитов.....	37
Базалий Г. А., Ильницкая Г. Д., Олейник Н. А. Исследование электрокинетических свойств модифицированных нанопорошков алмаза.....	43
Барбин Н. М., Дан В. П., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Термодинамическое моделирование поведения фуллеренов C <sub>76</sub> при нагревании в среде аргона.....	49
Волков В. И. Ионный и молекулярный транспорт в наноканалах ионообменных систем по данным ЯМР.....	55

Буря А. И., Кузнецова О. Ю., Ерёмина Е. А. Свойства композитов, модифицированных фуллеренсодержащими наполнителями.....	62
Белозерцева В. И., Дьяконенко Н. Л., Овчаренко А. П. Особые зоны в областях прозрачности многослойных интерференционных систем.....	68
Алиева А. З., Аббасов В. М., Ибрагимов Х. Д., Зейналов Э. Б., Исмаилов Э. Г., Меликли С. Р. Железо-марганцевые сплавы, модифицированные фуллереновой сажей в катализе окисления нафтен-парафинового концентрата.....	73
Ласовский Р. Н., Вихренко В. С. Компьютерное моделирование трехмерных решеточных систем с кулоновским взаимодействием.....	79
Генарова Т. Н., Грушевский В. В., Чернова Т. А., Жданок С. А., Пенязьков О. Г. Газохроматографический анализ побочных продуктов при производстве углеродных наноматериалов.....	83
Чурилов Г. Н., Дудник А. И., Дрокин Н. А., Внукова Н. Г., Томашевич Е. В., Бондарев С. В., Елесина В. И. Электрические параметры материалов на основе модифицированных эндоздральных металлофуллеренов.....	88
Шульга Ю. М. Перспективные композиты на основе графеноподобных наноматериалов.....	94
Елесина В. И., Дудник А. И., Внукова Н. Г., Осипова И. В., Чурилов Г. Н. Сравнительные характеристики двух методов выделения эндоздральных металлофуллеренов: механоактивационного и экстракции по методу Сокслета.....	99
Ибрагимова Э. М., Муссаева М. А. Получение и трансформирование углеродных наноструктур при облучении 4 МэВ электронами.....	105
Калашников И. Е., Болотова Л. К., Кобелева Л. И., Колмаков А. Г., Михеев Р. С., Хейфец М. Л., Витязь П. А., Чижик С. А. Структура покрытия из сплава баббита Б83, модифицированного наноразмерными частицами бора.....	111

Клюев М. В., Магдалинова Н. А. Катализаторы гидрирования органических соединений на основе углеродных наноматериалов.....	118
Кульбачинский В. А., Ежиков Н. С., Кытин В. Г., Лунии Р. А., Булычев Б. М. Сверхпроводимость новых гетерофуллеридов, полученных различными методами.....	124
Фурсиков П. В., Фаттахова А. М., Можжухин С. А., Арбузов А. А., Тарасов Б. П. Влияние наноуглеродных добавок на водородсорбционные свойства магния и его сплавов.....	130
Черняк А. В., Авилова И. А., Хакина Е. А., Жиленков А. В., Трошин П. А., Волков В. И. Ассоциация производных фуллеренов в растворах – исследование методом ЯМР.....	136
Захаров Н. А., Орлов М. А., Демина Л. И., Алиев А. Д., Киселёв М. Р., Матвеев В. В., Захарова Т. В. Макро-, микро- и нанохарактеристики природного шунгита.....	143
Сурсаева В. Г. Эффективность тормозящего влияния различных элементов структуры поликристалла на рост зёрен.....	149
Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Наноструктурное анодирование спеченного порошка алюминиды титана.....	156
Папушой В. И., Карпович В. А., Оджаев В. Б., Бородуля В. А., Рабинович О. С., Азарко И. И., Любецкий Н. В., Родионова В. Н., Волынец Г. И., Шляхтенко В. С. Объемные материалы электромагнитной защиты на основе углеродных наноматериалов.....	162
Звягинцева А. В. Физико-химические принципы и методы получения наноструктур различной природы и материалов на основе никеля.....	170
Звягинцева А. В. Перспективы применения наноструктурированных материалов на основе алюминия в качестве накопителей водорода для альтернативной энергетики.....	177
Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Соляной М. Н. Влияние условий анодирования на трубчатую структуру оксидов титана.....	183

Дамдинов Баир Б. Сдвиговые свойства наносuspензий.....	188
Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Яковлев А. В., Шуйншкалиева Н. С. Об электрохимическом осаждении и свойствах композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки.....	194
Мостовой А. С., Таганова А. А., Яковлев А. В. Эпоксидные композиты, модифицированные углеродными наноматериалами.....	199
Яковлев А. В., Краснов В. В., Яковлева Е. В., Рахметулина Л. А., Неверная О. Г. Электрохимический синтез и перспективы применения графеновых материалов.....	203
Шут Н. И., Рокицкий М. А., Рокицкая Г. В., Сичкарь Т. Г., Шут А. Н. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе пентапласта и углеродных нанотрубок.....	209
Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Шилагарди Г., Тувшинтур П., Тимур-Батор Д., Улам-Оргих Д. Конденсаты янтаря и композитов янтаря и фуллеренов.....	215
Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Шилагарди Г., Даваасамбуу Ж., Тувшинтур П., Улам-Оргих Д. Особенности формирования металл-фуллереновых пленок.....	220
Титаренко В. В., Заблудовский В. А., Штапенко Э. Ф. Физико-химические свойства углеродсодержащих электролитических никелевых покрытий.....	226
Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Ключев М. В. Получение и перспективы применения металл-графеновых композитов.....	232
Захаров Н. А., Орлов М. А., Демина Л. И., Алиев А. Д., Кисслёв М. Р., Магвеев В. В., Захарова Т. В. Микроскопический аспект кристаллизации карбоната кальция.....	237
Лясникова А. В., Дударева О. А., Гришина И. П., Маркелова О. А. Исследование условий плазменного напыления наноструктурированных покрытий на основе замещенных трикальцийфосфатов с прогнозируемыми структурно-морфологическими характеристиками.....	241

Ершов И. В., Илясов В. В., Курская И. А. Моделирование атомной структуры и межслойного взаимодействия в нанокompозите графен/медь из первых принципов.....	246
Аунг Зо Е, Просунцов П. В., Резник С. В. Анализ влияния диаметра и длины однослойных углеродных нанотрубок на теплопроводность полимерных нанокompозитов.....	251
Володин А. А., Слепцов А. В., Арбузов А. А., Тарасов Б. П. Углеродные наноструктуры для никель-металлогидридных щелочных источников тока.....	260
Елецкий А. В., Сарычев А. К., Богинская И. А., Бочаров Г. С., Гайдученко И. А., Егин М. С., Иванов А. В., Курочкин И. Н., Рыжиков И. А., Федоров Г. Е. Комбинационное рассеяние света в присутствии углеродных нанотрубок.....	266
Витязь П. А., Судник Л. В., Смирнов Г. В., Дубкова В. И., Кривонос О. К., Ткачук В. С., Галиновский А. Л. Ультрадисперсные наноструктурированные частицы бемита и углерода для модификации неметаллических композитов.....	271
Венгер Е. Ф., Литвин П. М., Матвеева Л. А., Матиюк И. Н., Нелюба П. Л., Шпилевский Э. М. Электроотражение металлофуллереновых плёнок.....	279
Абдулхаев О. А., Арипова У. Х., Каримов А. В., Рахматов А. З., Кулиев Ш. М. Прецизионный регулятор тока на полевом транзисторе.....	284
Белобровая О. Я., Галушка В. В., Галушка И. В., Жаркова Э. А., Полянская В. П., Сидоров В. И., Терин Д. В., Ягудин И. Т. Изменение параметров пористого кремния при облучении подложки.....	291

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. В. Гринчук

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

---

Подписано в печать 10.08.2018.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.  
Гарнитура Times New Roman.  
Усл. печ. л. 17,44. Уч.-изд. л. 15,74.  
Тираж 170 экз. Заказ 16.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/275 от 04.04.2014.  
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск