ДЕСЯТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ



Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

Десятая Международная конференция
«Углерод: фундаментальные проблемы науки,
материаловедение, технология»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов
«Углеродное общество»

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ)

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита» (АО «НИИграфит»)

ЗАО «УНИХИМТЕК»

ОАО «Научно-исследовательский институт природных,
синтетических алмазов и инструмента (ВНИИАЛМАЗ)»

СОСТАВ
Организационного комитета по проведению 10-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели Оргкомитета:

БЛАНК Владимир Давыдович	–	д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк
АВДЕЕВ Виктор Васильевич	–	д.х.н., Генеральный секретарь Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ЗАО «Унихимтек», г. Москва

Члены Оргкомитета:

АНЦИФЕРОВ Владимир Никитович	–	академик РАН, Руководитель Пермского регионального отделения Углеродного общества и член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НЦ «Порошковая металлургия», г. Пермь
КОМИССАР Олег Николаевич	–	к.т.н., Генеральный конструктор ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск
ВИТЯЗЬ Пётр Александрович	–	академик НАН Беларуси, г. Минск
ВОЛОДИН Алексей Михайлович	–	генеральный директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань

ГОЛУБЕВ Александр Александрович	–	к.т.н., член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк
ДУДАКОВ Валерий Борисович	–	ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, генеральный директор управляющей организации «РТ Станкоинструмент»
ДУДОЧКИН Владимир Евгеньевич	–	Глава г. Троицка
КОСТИКОВ Валерий Иванович	–	чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», МИСиС, г. Москва
ЛУНИН Валерий Васильевич	–	академик РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
НОВИКОВ Николай Васильевич	–	академик НАН Украины, Научно-технологический алмазный концерн «АЛКОН», г. Киев
ОРЫЩЕНКО Алексей Сергеевич	–	д.т.н., Генеральный директор ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург
ПАРХОМЕНКО Юрий Николаевич	–	д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель ОАО «Гиредмет», г. Москва
САЛИХОВ Сергей Владимирович	–	к.т.н. директор департамента науки и технологий Минобрнауки, г. Москва
ЧОБАНЯН Владимир Аршалуйсович	–	академик РАРАН, Петровский научный центр, г. Москва

СОСТАВ
Программного комитета по проведению 10-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

ПРОХОРОВ Вячеслав Максимович	–	к.ф.-м.н., ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва
БЕЙЛИНА Наталия Юрьевна	–	д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», АО «НИИграфит», г. Москва

Члены Программного комитета:

БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович	–	д.х.н., Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
ИОНОВ Сергей Геннадьевич	–	к.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва
БУБНЕНКОВ Игорь Анатольевич	–	д.т.н., АО «НИИграфит», г. Москва
НОЖКИНА Алла Викторовна	–	д.т.н., ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Андреев М.Н., Бъядовский Т.Т., Володин В.А., Кубрак К.В., Ребров А.К.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ И АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ПРИ АКТИВАЦИИ ГАЗОВ НАГРЕТОЙ СТЕНКОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО КАНАЛА 26

Андрейков Е.И., Фризоргер В.К., Маракушина Е.Н., Лазарев Д.Г.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ПЕКИ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ 29

Анненков М.Р., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КАРБИДА БОРА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ 31

Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Осипов А.В.
ПРОБЛЕМА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА: ВОЗМОЖНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА УГЛЕРОДНЫЕ МИШЕНИ В ВОДЕ 33

Архангельский И.В., Тихонов Н.А., Медведев А.А., Кнотько А.В., Скокан Е.В., Чилингаров Н.С., Шульга Ю.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, И ОКСИДА ГРАФЕНА 35

Асанов И.П., Макотченко В.Г., Даниленко А.М., Мельников В.П., Червонобродов С.П.
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ОКИСИ МУЛЬТИСЛОЙНОГО ГРАФЕНА 38

Афанасьев В.П., Похиленко Н.П.
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ 42

Ашкинази Е.Е., Седов В.С., Совык Д.Н., Хомич А.В., Ральченко В.Г., Конов В.И., Цыганков П.А., Виноградов Д.В.
CVD-АЛМАЗНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТА ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА В СВЧ-ПЛАЗМЕ 43

Ашкинази Е.Е., Виноградов Д.В., Хомич А.В., Ральченко В.Г., Конов В.И., Дрыжак Е.А.
СТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТА С ОДНОСЛОЙНЫМ CVD АЛМАЗНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 46

Бадун Г.А., Чернышева М.Г.
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ВВЕДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В СОСТАВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И МЕДИЦИНЕ 50

Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Пучков С.С., Пьянова Л.Г.
РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА СИБУНИТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ 52

Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.,
Василевич А.В., Тренихин М.В., Муромцев И.В., Дроздов В.А.
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГРАФИТА В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ: ПУТЬ К НОВЫМ УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ 55

Бакланова О.Н., Василевич А.В., Лавренов А.В.
Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ 58

Бакланова О.Н., Василевич А.В., Тренихин М.В., Лавренов А.В.
СИНТЕЗ КАРБИДСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ 60

Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДА И УРАНА ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В ПАРАХ ВОДЫ 62

Барнаков Ч.Н., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Усов О.М., Козлов А.П.
РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЗА СЧЕТ ПРИВЛЕЧЕНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 65

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.
ДВА МАРШРУТА ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МАССИВНЫХ СПЛАВАХ 68

Бейлина Н.Ю., Черненко Д.Н., Черненко Н.М.
ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ 70

Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В., Стариченко Н.С.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ И АДСОРБЕНТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ 73

Беляева Л.С., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н.
ИЗМЕНЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ 75

Бенедиктов А.С., Шешин Е.П.
УПРАВЛЕНИЕ АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 76

Благов М.А., Спицына Н.Г., Коновалихин С.В.
СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} В КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЕ $[(C_{70})_x(C_{60})_y]\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ (x + y = 3) 78

Блантер М.С., Борисова П.А., Бражкин В.В., Соменков В.А., Филоненко В.П.
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ 80

Большаков А.П., Ральченко В.Г., Юров В.Ю., Попович А.Ф., Антонова И.А., Хомич А.А., Ашкинази Е.Е., Рыжков С.Г., Власов А.В., Хомич А.В.
ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СВЧ-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ «ARDIS-100» 82

Борецкий Е.А., Видяев Д.Г., Верхорубов Д.Л.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР 86

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Юдина Т.В.
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ ИЗОТРОПНЫХ ПЕКОВЫХ КОКСОВ 88

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Юдина Т.В.
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА В ИСХОДНОМ ГРАФИТЕ 91

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Полушин Н.И., Сорокин М.Н.
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 94

Буртелов В.А., Шешин Е.П.
ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 97

Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВО ФРАКЦИЯХ НЕФТЯНОГО ПЕКА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 99

Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В., Ракша Е.В.
НОВАЯ ГИДРОКСИЛЬНО-ПЕРОКСИДНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ГРАФИТА 100

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М.,
Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В УВ, НА ОСНОВЕ ПАН, НА РОСТ ПРОЧНОСТИ И МОДУЛЯ ЮНГА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ РЕЖИМА ГРАФИТАЦИИ 102

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М.,
Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УВ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ ПАН-ВОЛОКОН С РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТЬЮ 104

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М.,
Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 3000 °С ОТ СКОРОСТИ ОБРАБОТКИ 107

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 50 – 600 МПа 108

Вилков А.Н., Подкопаев С.А., Балахонов Ю.А.
РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН (ВВУВ) 110

Витязь П.А.
УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ 113

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г.
ФУЛЛЕРЕНЫ: КОМБИНАТОРНЫЕ ТИПЫ, ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ, ПРОГНОЗ СТАБИЛЬНЫХ ФОРМ, АЛГОРИТМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, ПРИРОДНЫЕ РЕАЛИЗАЦИИ 115

Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Бограчев Д.А., Сосенкин В.Е.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ: СУПЕРВЫСОКАЯ ЕМКОСТЬ. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОД С ОБРАЗОВАНИЕМ ГИДРИДА УГЛЕРОДА 116

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Днестровский А.Ю.,
Шкинев В.М., Галимов Э.М.
КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ 119

Вохмянин Д.С., Анциферов В.Н.
ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА 120

Газизов Р.Р., Борщевский А.Я., Воробьев А.Х.
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФУЛЛЕРЕНА С ПЕРФТОРАЛКИЛИОДИДАМИ 123

Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Гончаров И.Ю., Герус Ж.В., Ковалева М.Г., Манохин С.С., Колесников Д.А.
АМОРФНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ .. 126

Гатитулин М.Н.
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ НЕСМАЗАННЫХ ТРУЩИХСЯ ТЕЛ 129

Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СОЗДАНИЯ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ У ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ 131

Давыдов В.А., Рахманина А.В., Агафонов В.Н., Хабашеску В.Н.
СИНЕРГИСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ 134

Даниленко А.М., Макотченко В.Г., Асанов И.П., Подлипская Т.Ю., Корольков И.В.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРИДМОНОУГЛЕРОДА 137

Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А.
ТОНКАЯ СТРУКТУРА КОКСА ИЗ ОКИСЛЕННОГО В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА 140

Доронин М.А., Ларионов К.В., Терентьев С.А., Сорокин П.Б.
ЗАВИСИМОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ОТ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПРИ ТРАДИЦИОННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ 142

Драчев А.И., Попова Н.А., Степанов Г.В.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ МИКРОТРУБОК ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА 145

Дроздова Е.И., Измайлов В.В., Ушакова И.Н., Черногорова О.П., Екимов Е.А.
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕДИ, АРМИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА 147

Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Перфилов С.А., Поздняков А.А.
ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ 150

Елисеев А.А., Шешин Е.П.
ГРАФЕН – КАК МАТЕРИАЛ АВТОКАТОДОВ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ 151

Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б.
ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СТРУЙ 153

Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Редькин В.Е., Стебелева О.П., Немцев И.В.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ 156

Ерошенко В.Д., Фокин В.П., Полтавцев А.А.
ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛА АТМ 159

Ершов А.А., Дмитриев А.В.
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ИСКУССТВЕННОМ ГРАФИТЕ 163

Запевалова Е.С., Кряжев Ю.Г., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А.
НАНОКОМПОЗИТЫ СО ВСТРОЕННЫМИ В АМОРФНУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ НАНОЧАСТИЦАМИ ТИПА «МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЯДРО, ИНКАПСУЛИРОВАННОЕ В ГРАФИТОПОДОБНУЮ ОБОЛОЧКУ» 165

Захаров Ю.А., Воропай А.Н., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Манина Т.С., Исмагилов З.Р., Якубик Д.Г.
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ АККУМУЛЯТОРОВ 168

Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н.
УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЫШЬЯКА(V) 171

Зиатдинов А.М.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОГРАФИТОВ С АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ: ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ 174

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П.
ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ 178

Ионов С.Г.
ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ 180

Кабак А.С., Андрейков Е.И.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОВМЕСТНЫМ ПИРОЛИЗОМ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ И ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ 183

Калашник А.В., Бубликов П.С., Ионов С.Г.
ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМЕ ПЕНОВЕРМИКУЛИТ-ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ 185

Калашник Н.А., Калашник А.В., Ионов С.Г.
АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОВЕРМИКУЛИТА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА 188

Камаев А.О., Голубева А.А., Мингазова Р.Р., Шорникова О.Н.
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА ДО ОКСИДА ГРАФИТА 190

Каманина Н.В.
РОЛЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОБЪЁМА И ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В МОДИФИКАЦИИ ИХ ОСНОВНЫХ МАКРОПАРАМЕТРОВ 191

Караваев Д.М., Матыгуллина Е.В., Ханов А.М., Смирнов Д.В., Исаев О.Ю.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ 194

Квашнин Д.Г., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б., Seifert G., Чернозатонский Л.А.
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ СЛОЁВ. ПРЕДСКАЗАНИЕ И ОЦЕНКА ИХ СВОЙСТВ 196

Клеусов Б.С., Чеблакова Е.Г.
ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 198

Коберник Н.В., Ваганов В.Е., Решетняк В.В.
АНТИФРИКЦИОННЫЕ БАББИТОВЫЕ СПЛАВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ 201

Колесников С.А.
ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ 203

Корниенко Н.Е., Куцай А.М., Рудь А.Д.
КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОАЛМАЗОВ И ВОДЫ 208

Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н.
ДИСКРЕТНЫЕ ЭТАПЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АЛМАЗ-ГРАФИТ ПРИ ОТЖИГЕ НАНОАЛМАЗОВ В ШИРОКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ 212

Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.
ПРОЯВЛЕНИЕ ВЫСОКИХ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ДАВЛЕНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ АЛМАЗОВ И ЛУКООБРАЗНОГО НАНОУГЛЕРОДА 216

Костановский А.В., Пронкин А.А.
ПРИМЕНЕНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК 220

Трусова Е.А., Коцарева К.В., Кириченко А.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА 221

Коцарева К.В., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Пережогин И.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА НА ГРАНИЦЕ ВОДА – N,N-ДИМЕТИЛОКТИЛАМИН 223

Кравчук К.С., Гладких Е.В., Маслеников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА 226

Красникова И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ 228

Кряжев Ю.Г., Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю.,
Солодовниченко В.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ 230

Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н., Воробьев М.С., Солодовниченко В.С.,
Тренихин М.В., Сулакшин С.А., Лихолобов В.А.
«ХОЛОДНЫЙ» СИНТЕЗ УГЛЕРОДА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В АТМОСФЕРУ 233

Кузнецова Н.Ю., Финаенов А.И., Яковлев А.В., Рачковский А.С., Краснов В.В.
РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КОЛЛОИДНО-ГРАФИТОВЫХ ПРЕПАРАТОВ 236

Кульницкий Б.А., Анненков М.Р., Бланк В.Д., Овсянников Д.А., Пережогин И.А., Попов М.Ю.
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННОГО КАРБИДА БОРА 238

Курявый В.Г., Бузник В.М., Ткаченко И.А., Зверев Г.А.
НАНОДИСПЕРСНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ФТОРОПЛАСТА В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА 240

Левченко Л.М.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ: АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 244

Лобанов С.В., Шешин Е.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ АВТО- И ТЕРМОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ КАТОДОВ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ 246

Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ НА УГЛЕРОДЕ 248

Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Наймарк О.Б.
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ 249

Магомедов М.Н.
БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА 252

Магомедов М.Н.
ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА ОТ ЕГО РАЗМЕРА И ФОРМЫ 257

Макотченко В.Г., Макотченко Е.В., Пинаков Д.В., Грайфер Е.Д., Федоров В.Е.
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ В ЭКОЛОГИИ 261

Максимова Д.С.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (УУКМ) 3D-АРМИРОВАНИЯ С ВАРИАЦИЕЙ ДИАМЕТРА СТЕРЖНЯ 264

Мальцев И.А., Кульметьева В.Б., Поносова А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrO_2, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ 266

Мартиросян А.М., Агбалян С.Г., Ордян Н.А., Казарян А.Н., Агбалян А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛМАЗЫ И ПРОЦЕССОВ ПРОИСХОДЯЩИХ НА ГРАНИЦЕ ПОКРЫТИЕ-МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗКА 270

Мартьянов А.К., Седов В.С., Ральченко В.Г., Хомич А.А., Поклонская О.Н.
ВСТРАИВАНИЕ АТОМОВ КРЕМНИЯ В АЛМАЗ ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ: ОТ СЛАБОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДО ОБРАЗОВАНИЯ SiC 274

Маслов А.Л., Полушин Н.И.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ НАНОПОРОШКА АЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ 276

Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Гурьянов В.В.,
Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С.
АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ АКТИВАЦИИ 278

Михайлина А.А., Приходько А.В., Коньков О.И.
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ С ПРИРОДНЫМ УГЛЕРОДОМ ИЛИ КАК ПОЛУЧИТЬ ГРАФЕН 280

Мордкович В.З., Жукова Е.А., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} 283

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.
ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТОВ ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ 285

Мошников И.А., Ковалевский В.В.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИПСОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ШУНГИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ 287

Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.
АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА НАНОАЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА 290

Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Ташлицкий В.Н., Мелик-Нубаров Н.С., Бадун Г.А.
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ КАК ПЛАТФОРМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ (НА ПРИМЕРЕ МИРАМИСТИНА) 292

Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Коробков В.И.,
Константинов А.И., Габбасова Д.Т., Маторин Д.Н., Куликова Н.А.
ПОСТУПЛЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В ПРОРОСТКИ ПШЕНИЦЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФОТОСИНТЕЗ 294

Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Соболева О.А., Бадун Г.А.
ИЗМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ИХ МОДИФИКАЦИИ ПЛЮРОНИКАМИ 296

Нестеров А.А., Макарова Л.Е., Матыгуллина Е.В.
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА 298

Нечаев Ю.С., Филиппова В.П., Шурыгина Н.А., Симбухов И.А.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АТОМНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ГРАФИТОМ И ГРАФЕНОМ. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА КУРДЮМОВА И СПИЛЛОВЕР-ЭФФЕКТА 300

Николаев А.И., Пешнев Б.В., Филимонов А.С.
ЭВОЛЮЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК САЖ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 303

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А.,
Устинов А.Ю., Зиатдинов А.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л.
ФТОРИРОВАНИЕ ЛИГНИНА И ЕГО ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА 306

Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И., Мухгалин В.В.
ВЛИЯНИЕ АЛЛОТРОПНОЙ ФОРМЫ УГЛЕРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Cu-C 309

Ножкина А.В., Костиков В.И., Лаптев А.И., Власов И.И., Дудаков В.Б.
ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ 313

Овчарик Ю.В., Дыскина Б.Ш.
ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ВЫХОД И СТРУКТУРУ ПЕКОВОГО КОКСА 318

Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Кучина И.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫТРАВЛИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛА 320

Ожерелков Д.Ю., Степашкин А.А., Комиссаров А.А.
ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДИСКРЕТНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ 321

Пак Д.Ю., Баграмов Р.Х., Бланк В.Д.,
Кириченко А.Н., Пивоваров Г.И., Прохоров В.М.
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-ГРАФЕН И Al-hBN 324

Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Иванова Л.Р., Шилько С.В.
СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНО- И МИКРОВОЛОКОН В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ МАТРИЦЫ 326

Паньков А.М., Попов М.Ю., Тюкалова Е.В.,
Кульницкий Б.А., Караева А.Р., Мордкович В.З., Бланк В.Д.
ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 60 ГПа 330

Парницкий А.М., Сенють В.Т., Жорник В.И., Валькович И.В.
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ, ТИТАНОМ И ВОЛЬФРАМОМ 332

Пенцак Е.О., Анаников В.П.
ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И РОСТ НАНОТРУБОК В УСЛОВИЯХ СВЧ-ОБРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ 336

Петровых А.П., Абатуров А.Л., Москалев И.В., Киселькoв Д.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕКОВ 339

Петрунин Е.Ю., Шешин Е.П.
РАЗРАБОТКА МЕХАНИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ СОЗДАНИЯ КАТОДНОГО УЗЛА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН 342

Пешнева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Кочнева В.О.
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КОКСА 343

Пинаков Д.В., Макотченко В.Г., Логвиненко В.А., Грайфер Е.Д., Федоров В.Е.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРИДДИУГЛЕРОДА 345

Пономарев А.Н., Хромова И.А., Мельников Л.А.
СОПОСТАВЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГОМОЛОГОВ НАНОУГЛЕРОДА В ТГц ОБЛАСТИ ЧАСТОТ 348

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Герус Ж.В., Ковалева М.Г., Любушкин Р.А., Кудрявцев Ю.А.
СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ 351

Попов М.Ю., Мордкович В.З., Перфилов С.А., Овсянников Д.А., Хохлов Н.В., Прохоров В.М., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРИТА 354

Попова Н.А., Степанов Г.В., Драчев А.И., Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В., Бейлина Н.Ю.
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН 355

Прокудин С.В., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 670 К 357

Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Седанова А.В.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ 359

Разживина И.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.
АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ В ИССЛЕДОВАНИИ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА 362

Райская Е.А., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.
МОРФОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА 365

Ракша Е.В., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю.
КОНКУРЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНТЕРКАЛАНТОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ В НИТРАТ ГРАФИТА 367

Рахметулина Л.А., Финаенов А.И., Яковлев А.В., Забудьков С.Л.
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ 368

Ребров А.К.
ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР 370

Рудь А.Д., Корниенко Н.Е., Кирьян И.М., Кириченко А.Н., Кучеров А.П.
ЛОКАЛЬНО-АЛЛОТРОПНЫЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА 373

Рязанова А.И., Львова Н.А., Ананьина О.Ю.
ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ 377

Савватимский А.И., Онуфриев С.В.
ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ 379

Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Ракша Е.В.
УПРАВЛЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИОННЫМИ ЭФФЕКТАМИ В СОЕДИНЕНИЯХ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА: НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ 383

Садовой В.Ю., Терентьев С.А., Тетерук Д.В., Корнилов Н.В.
ВЛИЯНИЕ ВЫБРАННОГО ТИПА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА НА КАРТИНУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ 385

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГРАФИТА: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ И МЕТОДИК 388

Салихов Д.А., Дыскина Б.Ш.
К ВОПРОСУ О ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ И ПЕКОВЫХ КОКСОВ 392

Шабин П.А., Сарин В.А., Винс В.Г., Ридер Е.Э.
ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗА 394

Седловец Д.М., Князев М.А., Трофимов О.В.
СЕЛЕКТИВНЫЙ РОСТ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ 395

Синицын Д.Ю., Аникин В.Н.
КОМПОЗИЦИОННОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ (УУКМ) 400

Синицына О.В., Мешков Г.Б., Яминский И.В.
ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ЛОКАЛЬНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФИТА И ГРАФЕНА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ 402

Скокан Е.В., Чилингаров Н.С., Хаврель П.А., Кнотько А.В.,
Леванов А.В., Исайкина О.Я., Медведев А.А., Дейко Г.С., Шульга Ю.М.
**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ
И МИКРОСТРУКТУРУ ОКСИДА ГРАФЕНА** 404

Скрыльник П.Г., Зиатдинов А.М.
КОМПОЗИТЫ НАНОГРАФИТОВ И ИХ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ 406

Смовж Д.В., Зайковский А.В., Новопашин С.А., Федосеев А.В.
**ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР** 408

Смолянский А.С., Рындя С.М., Желтова А.В., Нечаев Ю.С.,
Zahra Gohari Bajestani, Alp Yurum, Yuda Yurum
**ФРАКТАЛЬНАЯ МИКРОГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ
МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК ИСХОДНОГО
И НАВОДОРОЖЕННОГО ГРАФЕНА** 411

Соколина Г.А., Архипов И.И., Грашин С.А.
**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ТОКАМАКЕ Т-10** 415

Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Озолин А.В.
**ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИПОЕВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ** 418

Соколова М.О., Полушин Н.И., Маслов А.Л.
**ИССЛЕДОВАНИЕ СЦЕПЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДАМИ, К АЛМАЗНЫМ ПОЛИКРИСТАЛЛАМ МАРКИ АСПК** 421

Соколова Е.В., Закревская Л.В., Ваганов В.Е.
**КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ
ФАСАДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА** 423

Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Савинский Н.Г., Иржак В.И.
**ОКИСЛЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА:
СИНТЕЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ** 424

Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б.,
Павлюченко Е.П., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А.
**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА** 426

Спицын Б.В., Жевненко С.Н.
ТЕРМОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА 429

Степашкин А.А., Калошкин С.Д., Чуков Д.И., Пятов И.С., Дениев М.Я.
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ 430

Судник Л.В., Дубкова В.И., Корженевский А.П.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШИХТОЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ 434

Суровикин Ю.В.
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА 437

Суровикин Ю.В., Резанов И.В., Сырьева А.В.
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА 440

Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Волков А.П., Трощиев С.Ю., Тетерук Д.В., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Приходько Д.Д., Буга С.Г.
ТОНКИЕ АЛМАЗНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ДИОДОВ ШОТТКИ ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОТЩЕПЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ 442

Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И.
УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ САПРОПЕЛЯ 444

Тетерук Д.В., Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Корнилов Н.В., Трощиев С.Ю., Лупарев Н.В., Волков А.П., Голованов А.В.
ПОДАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА НА ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ 446

Тюкалова Е.В., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Бланк В.Д.
ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПОЛОСЫ В C_{60} ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В АЛМАЗНОЙ КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ 448

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А.
ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ И ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА 450

Уляшев В.В., Исаенко С.И.
ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ШУНГИТА В ГРАФИТ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ 453

Урбанович В.С., Судник Л.В., Нисс В.С., Григорьев С.В., Ойченко В.М., Ваганов В.Е.
СПЕКАНИЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТОВ Si_3N_4-C(НАНО) И ИХ СВОЙСТВА 455

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ 458

Федоров В.Е., Грайфер Е.Д., Козлова М.Н.,
Леднева А.Ю., Артемкина С.Б., Полтарак П.А.
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ 461

Федоров И.А., Шешин Е.П.
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ПОНИЖЕННОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 463

Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ ... 465

Филиппова В.П., Глезер А.М., Исаев А.А.
АНАЛИЗ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ И КРАТНОСТЬЮ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В НАНО-РАЗМЕРНЫХ ФАЗАХ АЛЛОТРОПНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ 467

Филоненко В.П., Зибров И.П., Тренихин М.В.
НИТРИД УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР 470

Фролов А.М., Шейндлин М.А.
ИЗУЧЕНИЕ СУБЛИМАЦИИ УГЛЕРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СВЫШЕ 4200 К МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ 473

Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Лобач А.С., Казаков В.А., Шмыткова Е.А.
СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА 474

Харитонов А.П., Симбирцева Г.В., Ткачев А.Г., Блохин А.Н.,
Дьячкова Т.П., Максимкин А.В., Чуков Д.И., Мостовой А.С., Pal K.
УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ФТОРИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, МАЛОСЛОЙНЫМ И МНОГОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ 478

Харитонов А.П., Jinlong Zha, Dubois M.
РЕГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ/ГИДРОФОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПРИВИВКОЙ МОНОМЕРОВ 480

Харитонов А.П., Zha J., Peyroux J., Batisse N., Claves D.,
Dubois M., Monier G., Taffin De Givenchy E., Guittard F.
СОЗДАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ МЕТОДА ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ 481

Хорьков К.С., Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Кочуев Д.А., Прокошев В.Г.
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР 482

Целуйкин В.Н., Куприянов Ю.Ю., Целуйкина Г.В., Фроловичева О.А.
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ 484

Черненко Н.М., Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю.,
Борисов А.М., Машкова Е.С., Черненко Д.Н.
ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОФРИРОВАННОГО ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ УГЛЕРОДНОГО ПАН-ВОЛОКНА 486

Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Ушакова И.Н.,
Екимов Е.А., Солдатов А.В., Бенавидес В.
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 489

Чернышева М.Г., Бадун Г.А.
МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛЮРОНИКАМИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ 491

Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р., Подъячева О.Ю.
РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР 493

Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Мостовая К.С.
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ 494

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородина Т.И.,
Киселев В.И., Рабаданов К., Шаталова Т.Б.
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ 497

Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А.,
Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Голубев А.А., Кириченко А.Н.
СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ 500

Шешин Е.П.
ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ С АВТОКАТОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 502

Шульженко А.А., Jaworska L., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Романко Л.А.
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СВЕРХТВЕРДЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И N-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ 505

Шумилова Т.Г., Медведев В.Я., Иванова Л.А.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ФОТОННОГО ТИПА ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА 509

Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Ткачев С.Н.
ДИФФУЗИОННЫЙ (НЕРАСПЛАВНЫЙ) МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА 511

Эйсмонт З.В., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В.
МОДЕЛЬ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ВОЛОКНИСТОМ (ЗЕРНИСТОМ) ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ 513

Юдин И.Б., Плотников М.Ю., Ребров А.К.
АТМОСФЕРА У ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА ПРИ ГАЗОСТРУЙНОМ СИНТЕЗЕ 516

Юдин И.Б., Плотников М.Ю., Ребров А.К.
ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК АТОМАРНОГО ВОДОРОДА 519

Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Филимонов Д.А., Маянов Е.П.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ 522

Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Братков И.В., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ГРАФИТОВОЙ ФАЗОЙ 524

Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В., Кузнецова Н.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 527

Яфаров А.Р., Яфаров Р.К.
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 530

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ И АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ПРИ АКТИВАЦИИ ГАЗОВ НАГРЕТОЙ СТЕНКОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО КАНАЛА

Андреев М.Н.[1], **Бъядовский Т.Т.**[1], **Володин В.А.**[2, 3], **Кубрак К.В.**[1], **Ребров А.К.**[1]
([1]ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия;
[3]ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет», г. Новосибирск, Россия)
e-mail: arsolid@mail.ru

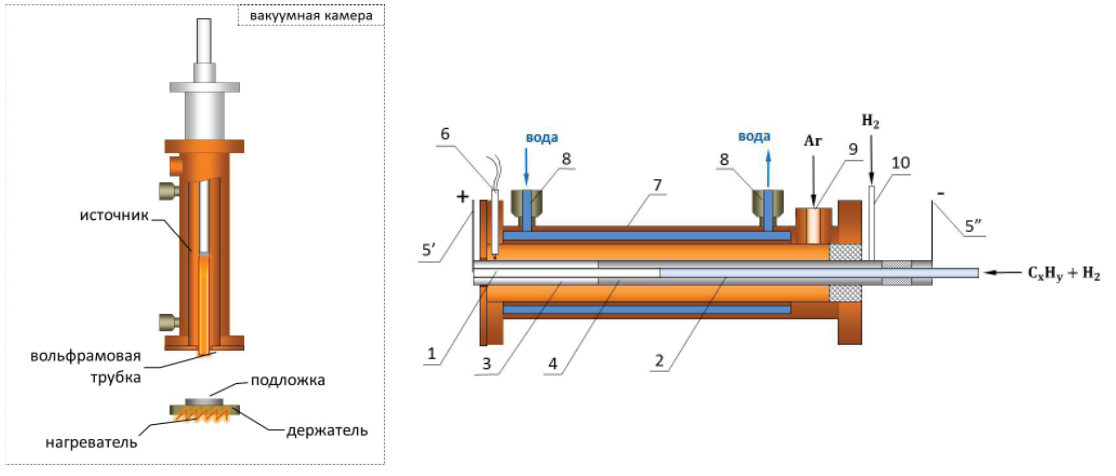
Введение

В работе представлено развитие метода [1, 2] газофазного осаждения углеродных и алмазоподобных структур, основой которого состоит в термической активации газовой смеси на металлических поверхностях цилиндрических каналов. Отличительной особенностью активации является использование гетерогенных процессов диссоциации газов-предшественников при многократном столкновении молекул с горячей поверхностью.

Проведено исследование влияния на характерные свойства получаемых покрытий следующих параметров осаждения: температуры стенки цилиндра, изготовленного из фольги, концентрации метана в смеси H_2 + CH_4, давления в камере осаждения, температуры подложки, расхода смеси. Диапазон параметров позволяет вести процесс осаждения в условиях близких как к замороженному составу смеси после разложения газов в реакторе, так и полностью равновесному.

Экспериментальная часть

Схематическое изображение экспериментальной установки представлено на рис. 1*а*. Внутри вакуумной камеры для активации газовой смеси располагался термический реактор.



а *б*

Рис. 1. Общая схема эксперимента (*а*); поперечный разрез реактора (*б*): 1 – капилляр из вольфрама (для подачи смеси H_2 + CH_4); 2 – капилляр из кварцевого стекла; 3 – нагреватель (активатор) из вольфрамовой фольги толщиной 30 микрон; 4 – молибденовая трубка-держатель; 5′, 5″ – тоководы; 6 – вольфрам-рениевая термопара; 7 – медный корпус; 8 – водяные каналы; 9 – канал для подачи теплоизолирующего аргона; 10 – канал для подачи водорода

Смесь газов, состоящая из молекулярного водорода и углеродосодержащего газа, подаётся в канал реактора. Газы смеси могут подаваться совместно или раздельно и в различных пропорциях. Активированная смесь газов из реактора попадает в вакуумную камеру и с около- или сверхзвуковой скоростью транспортируется к подложке, закреплённой на некотором расстоянии параллельно плоскости сечения сопла на термостатированном подложкодержателе. В качестве подложек были использованы молибденовые шайбы (Ø 25, толщина 2 мм).

В общем виде термический реактор представляет собой одностенный цилиндрический канал (в схеме для совместной подачи газов) или цилиндрический канал с расположенным внутри него капилляром (в схеме с раздельной подачей). Во всех случаях канал устанавливается внутри теплоизолирующего медного корпуса. Канал и капилляр изготавливаются из тонкой вольфрамовой фольги. Нагрев канала осуществляется резистивно. На рис. 1*б* представлен вариант с раздельной подачей газов. Для уменьшения тепловых потерь используется аргоновая завеса между каналом и полированной поверхностью медного корпуса, а также его водяное охлаждение.

Описание эксперимента и результаты

Методы электронной микроскопии в применении к полученным покрытиям показали характерный средний размер частиц от единиц до десятка микрометров. На вид частицы представляют собой шарообразные композитные образования с включениями кристаллической фазы. Предположительно, кристаллическая фаза образована включениями наноструктурированного напряжённого алмаза, что подтверждается результатами анализа спектров комбинационного рассеяния (пик 1333,5 $см^{-1}$), представленными на рис. 2. Также в спектре заметны пики аморфного углерода (так называемые D- и G-пики) [3]. Результаты рентгеновской спектроскопии также подтвердили наличие алмазной фазы (пик 44° по 2θ).

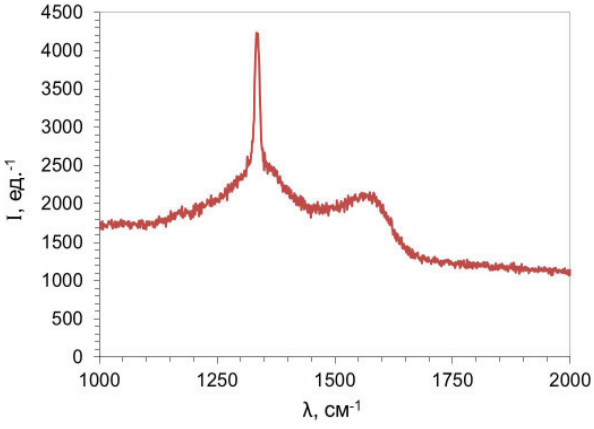


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца

При исследовании параметрического влияния геометрии канала были испытаны трубки диаметром 6 мм и длиной 60, 40 и 27 мм (т. е. 10; 6,7 и 4,5 калибров). Диаметр капилляра – 3 мм. Трубки изготавливались из вольфрамовой фольги толщиной 0,03 мм. Проведенные исследования показали, что для активации газовой смеси достаточно канала длиной 27 мм.

Литературные данные [4, 5] показывают, что при активации смеси метана и водорода нагретой вольфрамовой нитью наиболее оптимальной для получения алмазоподобных покрытий температурой поверхности нити является 2000–2200°C. Однако при 2300°C реакция карбидизации на поверхности вольфрамового активатора уравновешивается реакцией декарбидизации, и это приводит к сохранению его каталитических свойств [6]. Эксперименты с варьированием температуры канала активатора показали, что на поверхности подложек при 2300°C образуется значительно меньше сажи или не образуется вовсе. Расстояние «трубка-активатор – поверхность подложки» было 10 мм и во всех сериях экспериментов оставалось постоянным.

Общий расход газовой углеродосодержащей смеси является важным параметром для создания газодинамических условий как внутри трубки-активатора, так и на поверхности подложки. Осаждение в схеме с сопутствующими газами проводилось при значениях объёмного расхода водорода 500 и 1500 ст.см^3/мин. В схеме с раздельной подачей расход в канале и капилляре составлял соответственно 1500 и 1500 ст.см^3/мин.

При постоянной величине объёмного расхода молекулярного водорода (1500 ст. см^3/мин) через канал/капилляр концентрация метана в смеси составляла 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 %. Образование алмазной фазы происходило при концентрациях метана 0,5 и 1,0 %. При 2,0 и 5,0 % алмазной фазы не наблюдается. Наиболее крупные частицы достигают при 1 % содержания метана. При концентрации метана 5 % на поверхности подложки наблюдается появление сажи. Вариации давления от десятых долей до десятков мм рт.ст. в камере осаждения показали, что при давлении 20 мм рт. ст. получаемые частицы имеют наибольший размер (около 12 мкм). Влияние температуры подложки на получаемые образцы исследовалось при температурах 685, 750, 880 и 975°С. Согласно анализу спектров комбинационного рассеяния алмазная фаза наблюдается при температурах подложки 750 и 880°С. При температуре 975°С алмазной фазы не выявлено. В проведённых сериях продолжительность проведения экспериментов составляла 2 ч. Повторные эксперименты большей продолжительности (4,5 и 6 ч) позволили получить частицы размером до 25 мкм.

Выводы

В ходе проведённых работ по получению алмазоподобных покрытий методом газофазного осаждения из смеси водорода с углеродсодержащим газом (метаном) были определены наиболее оптимальные параметры осаждения. Данными параметрами являются:

- температура вольфрамового активатора 2300°С;
- давление в камере осаждения 20 мм рт.ст.;
- концентрация метана в смеси 1 %;
- объёмный расход водорода 1500 ст.см^3/мин;
- объёмный расход аргона 300 ст.см^3/мин;
- температура подложки 880°С;
- расстояние «подложка – срез сопла» 10 мм.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00061).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Yudin I.B.** // Thin Solid Films. 2015. V. 575. P. 113–116.
2. **Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б.** // Прикладная механика и техническая физика. 2014. Т. 55. № 2. С. 94–100.
3. **Володин В.А., Емельянов А.А., Ребров А.К. и др.** // ИФЖ. 2012. Т. 85. № 1. С. 93–101.
4. **Dua A.K. et al.** // Applied Surface Science. 2004. V. 229. P. 254–262.
5. **Teng Ch.-Ch., Ku F.-Ch., Sung Ch.-M. et al.** // J. Nanomater. 2010. V. 2010. P. 1–9.
6. **Sommer M., Smith F.W.** // J. Mater. Res. 1990. V. 5. N 11. P. 2433–2440.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ПЕКИ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Андрейков Е.И.[1, 2], Фризоргер В.К.[3], Маракушина Е.Н.[3], Лазарев Д.Г.[3]
([1]АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»,
г. Екатеринбург, Россия;
[2]ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия;
[3]ООО «РУСАЛ-ИТЦ», г. Красноярск, Россия)
e-mail: cc@ios.uran.ru

Основным видом связующего для производства анодной массы является каменноугольный пек, остаток дистилляции каменноугольной смолы. Каменноугольная смола является побочным продуктом процесса получения металлургического кокса из углей, поэтому масштабы ее производства и качественные характеристики определяются потребностью в металлургическом коксе и существующим состоянием технологии коксования углей. В настоящее время в связи со снижением производства металлургического кокса, производство каменноугольной смолы и связанное с ним производство каменноугольного пека падает. Это заставляет искать новые пути для увеличения ресурсов связующего для анодной массы. Нефтяные пеки имеют невысокое содержание канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), по сравнению с каменноугольным пеком, однако более низкие коксообразующие свойства препятствуют их использованию в качестве связующего для анодных масс. Известно использование нефтекаменноугольных пеков вместо каменноугольного пека. Поскольку каменноугольный пек является основным источником эмиссии ПАУ на алюминиевых предприятиях с самообжигающимися анодами Содерберга, использование нефтекаменноугольных пеков с пониженным содержанием ПАУ, позволяет существенно снизить эмиссию канцерогенных веществ из промышленных электролизеров.

Для получения нефтекаменноугольных пеков используется смешение (компаундирование) каменноугольных и нефтяных пеков [1]. Недостатком этого подхода к получению нефтекаменноугольных пеков является необходимость наличия промышленного производства нефтяного пека. Кроме того, проведение стадии смешения каменноугольного и нефтяного пеков требует капитальных и энергетических затрат, связанных с созданием и функционированием установки, включающей обогреваемые емкости для пеков и аппаратуру для перемешивания.

Разработана технология получения модифицированных каменноугольных пеков для производства анодной массы путем совместной дистилляции каменноугольных смол и двух видов промышленного ароматизированного сырья, тяжелого газойля каталитического крекинга нефтепродуктов и смолы установок полукоксования углей. Процесс совместной дистилляции с получением пека может быть осуществлен на действующих установках переработки каменноугольной смолы.

В условиях действующего коксохимического производства по двухстадийной схеме, включающей стадии совместной дистилляции каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга, и термоокисления пека, получена опытная партия модифицированного (нефтекаменноугольного) пека в объеме 306 т. В таблице приведены характеристики усредненной пробы нефтекаменноугольного пека в сравнении с каменноугольным пеком, произведенным из той же каменноугольной смолы.

Опытная партия нефтекаменноугольного пека испытана в ОАО «РУСАЛ Красноярск» для выпуска подштыревой анодной массы. В ходе промышленных испытаний проводили перестановку токоподводящих штырей на электролизере с использованием опытной подштыревой анодной массы. Установлено, что показатели технологического хода опытного электролизера не хуже показателей электролизера-свидетеля.

Таблица

Сравнение характеристик нефтекаменноугольного и каменноугольного пека

Параметр	Нефте-каменноугольный пек	Каменноугольный пек
Температура размягчения (метод «кольцо и стержень»), °С	88,1	95,3
Вязкость при 185°С, сПз	376	484
Коксовый остаток (ISO 6998), %	53,7	55,3
Массовая доля веществ, %, нерастворимых: - в толуоле - в хинолине	 29,1 4,7	 31,3 5,1
Дистилляция до 360°С, %	2,1	3,5
Плотность действительная, г/см^3	1,285	1,307
Зольность, %	0,2	0,13
Содержание серы, %	0,64	0,37
Содержание Na, %	0,023	0,016
Бенз(а)пирен, мг/г	6,8	10,4

Совместная дистилляция смеси каменноугольной смолы и смолы полукоксования с использованием стадии термоокисления остатка дистилляции также позволяет получить модифицированные пеки, удовлетворяющие требованиям к высокотемпературным пекам для производства анодов. Поскольку смола полукоксования практически не содержит бенз(а)пирена, полученные с ее использованием компаундные пеки имеют пониженную канцерогенность. Для компаундирования желательно использовать каменноугольные смолы с повышенным содержанием нерастворимых в хинолине веществ для компенсации отсутствия этих веществ в смоле полукоксования. Высокие температуры при дистилляции смеси смолы полукоксования и каменноугольной смолы приводит к протеканию реакций поликонденсации высокомолекулярных компонентов смол. В результате не аддитивно увеличивается выход пека, в получаемом пеке растет содержание высокомолекулярной α-фракции и снижается выход летучих веществ. Варьирование соотношения исходных смол, а также технологических параметров стадий совместной дистилляции и термоокисления низкотемпературного пека со стадии совместной дистилляции позволяет управлять качественными характеристиками конечного продукта. По разработанной технологии получены образцы модифицированных пеков, удовлетворяющие требованиям к электродным связующим и имеющие пониженное содержание канцерогенных ПАУ. Содержание бенз(а)пирена в модифицированных пеках составило 0,5–0,6 %, что в 1,7–2 раза ниже, чем в каменноугольном пеке. Характеристики лабораторных образцов анодов, полученных с использованием пеков, полученных из смесей каменноугольной смолы и смолы полукоксования, подтвердили целесообразность дальнейших исследований по вовлечению продуктов низкотемпературного пиролиза углей в производство электродных пеков-связующих.

Таким образом, разработан новый подход к получению модифицированных каменноугольных пеков с пониженным содержанием бенз(а)пирена, который может быть реализован с минимальными затратами на действующих установках переработки каменноугольной смолы коксохимических предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Boenigk W. Gilmet G., Schnitzer D. et al.** Production of low PAH pitch for use in Soederberg smelters // Light Metals. 2002. P. 519-524.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КАРБИДА БОРА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ

Анненков М.Р.[1, 2], Кульницкий Б.А.[1, 2], Пережогин И.А.[1, 2], Овсянников Д.А.[1], Попов М.Ю.[1, 2], Бланк В.Д.[1, 2]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: annenkov@phystech.edu

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали образцы B_4C, обработанные в камере высокого давления типа алмазных наковален со сдвигом. Целью работы было изучение особенностей структуры карбида бора после деформации в алмазных наковальнях. Показано, что такая обработка карбида бора ведет к растрескиванию частиц преимущественно по плоскостям {102} и {101}. Нами были получены изображения высокого разрешения и дифрактограммы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2010 (ускоряющее напряжение 160 кВ) с приставками EDS и GIF Quantum для EELS.

Благодаря своим уникальным химическим, физическим и механическим свойствам карбид бора активно используется в современной технике. Его применение часто связано с интенсивными ударными нагрузками, поэтому необходимо знать прочностные характеристики данного материала. Процесс деформации B_4C был исследован в ряде работ [1, 2].

Наши исследования B_4C под давлением проводились в сдвиговой камере с алмазными наковальнями «СКАН», подробное описание камеры представлено в работе [3]. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял от 0,3 до 0,5 мм. Исходный материал загружался в стальную гаскету и помещался между двумя наковальнями. Диаметр отверстия в гаскете, куда помещался образец, составлял половину диаметра рабочей поверхности наковальни. В опытах использовался карбид бора в виде порошка с зернистостью 15 мкм. Образцы B_4C нагружались одноосным сжатием до давления 25–55 ГПа. После достижения заданного давления образцы подвергались сдвиговой деформации путем поворота наковален друг относительно друга вокруг оси нагрузки. Угол поворота во всех случаях составлял 90°. После поворота давление в образце снижалось на 1–2 ГПа.

На рис. 1*a* и *b* показаны трещины по плоскостям {101} и {102}, обнаруженные в образце, обработанном давлением 25 ГПа. Всего было проанализировано около 20 трещин. Из них 6 раз встречалась плоскость {101} и 9 раз плоскость {102}. По-видимому, можно говорить о преимущественном растрескивании карбида бора при деформации в условиях алмазных наковален. Кроме этих плоскостей при приложении большего давления (55 ГПа) наряду с уже наблюдавшимися трещинами (рис. 2) были обнаружены двойники с плоскостью двойникования {203}. Таким образом, в результате обработки образца B_4C в камере высокого давления типа алмазных наковален со сдвигом в широком диапазоне давлений, обнаружены два эффекта: двойникование по плоскости {203} и образование

трещин в плоскостях {102} и {101}. Обсуждаются возможные механизмы такого поведения карбида бора.

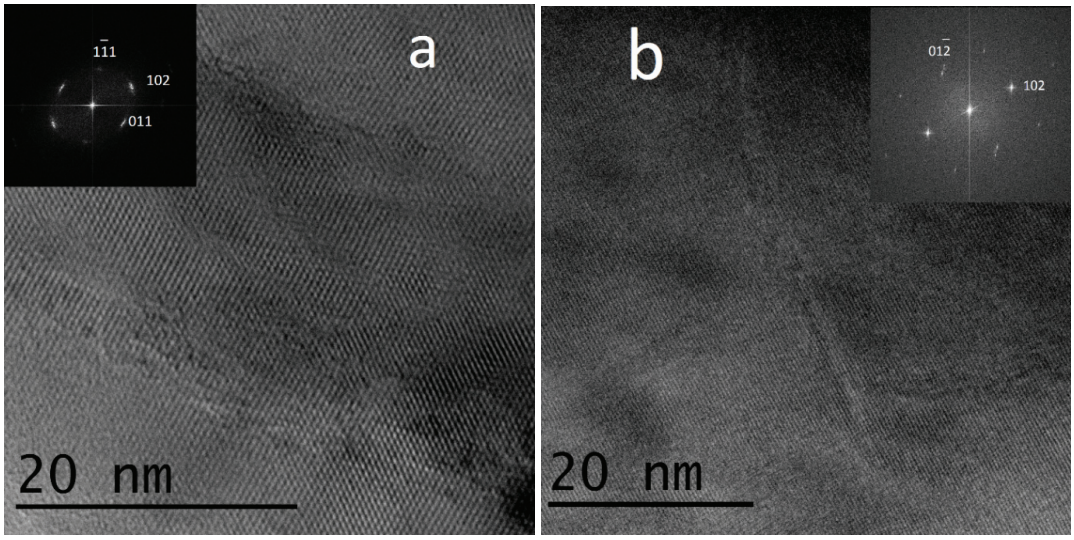


Рис. 1. Трещины в карбиде бора в плоскостях {101} (a) и {102} (b)

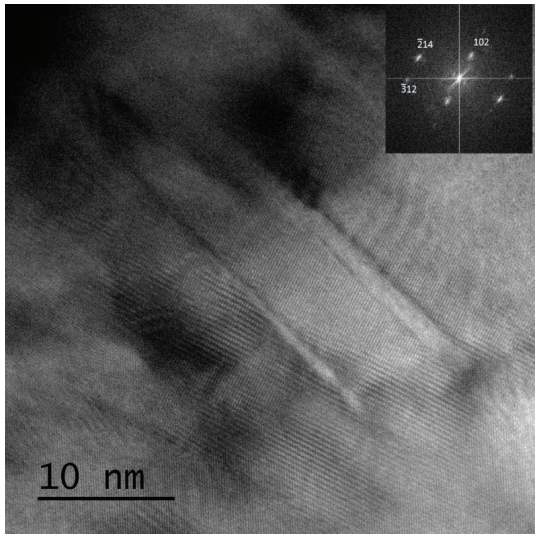


Рис. 2. Трещины в карбиде бора в плоскости {102}

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-19-00279.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ge D., Domnich V., Juliano T. et al.** // Acta Mater. 2004. V. 52. N 13. P. 3921–3927.
2. **Ghosh D., Subhash G., Lee C.H., Yap Y.K.** // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. N 6. P. 061910.
3. **Blank V.D., Zerr A.Yu.** // High Pres. Research. 1992. V. 8. P. 567–571.

ПРОБЛЕМА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА: ВОЗМОЖНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА УГЛЕРОДНЫЕ МИШЕНИ В ВОДЕ

Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Осипов А.В.
(ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия)
e-mail: arak@vlsu.ru

Углеродные наноструктуры: наноалмазы, фуллерены, графен и т. д., демонстрируют разнообразие свойств, несмотря на одинаковый химический состав [1]. Развитие методов получения углеродных материалов с контролируемой структурой придали задаче получения одной из них – карбина – новые возможности [2]. Расстояние между атомами в цепи карбина – 0,128 нм, а между цепями – 0,295 нм; это существенно меньше, чем расстояние между атомами и слоями графита (соответственно, 0,142 нм и 0,335 нм), что теоретически позволяет получать материал прочнее графена [3].

Однако синтез совершенных монокристаллов карбина сталкивается с серьезными трудностями принципиального характера. Поскольку линейные цепочки углерода неустойчивы, то при достижении некоторого критического размера они переходят в другие формы.

В работах [4, 5] обсуждаются теоретические и экспериментальные условия синтеза карбина при воздействии на углеродные мишени лазерным излучением с наносекундной длительностью импульсов. Механизм этого процесса – расщепление графитовых слоев и образование линейных цепочек углерода.

Для углеродных материалов могут реализовываться различные сценарии перехода «твердое тело-жидкость-пар» (напр., [6]). Особое место здесь занимает лазерное воздействие на углеродные мишени, когда состояние среды меняется в зависимости от скорости нагрева образца и свойств окружающей этот образец среды. Изменяя длительность лазерного импульса, можно существенным образом изменять режим модификации поверхности образца и, как следствие – при помещении мишени в жидкость – формировать, микро- и наночастицы в объеме образующегося в этом случае коллоида [7].

В настоящей работе мы приводим наши новые результаты по лазерно-индуцированному синтезу карбина в коллоидной системе.

Для синтеза карбина мы использовали коллоидные системы на водной основе, предварительно полученные при воздействии высокоэнергетического (до 10 Дж в импульсе) лазерного излучения (с миллисекундной длительностью импульсов) на мишени из шунгита, с последующим облучением коллоида лазерными импульсами наносекудной длительности. Выбор нами шунгита был связан с тем, что он обладает аморфной структурой с наличием в ней фуллеренов натурального происхождения и наноструктурированного углерода.

Для облучения данной коллоидной системы использовался Yb-волоконный лазер с длительностью импульса 100 нс, энергией в импульсе – до 1 мДж и частотой следования импульсов – 20 кГц. Это позволило реализовать фрагментацию частиц в коллоиде и обеспечить самосборку углеродных цепочек (ср. с [7]).

Непосредственное измерение спектров комбинационного рассеяния в коллоидных системах позволяет говорить о том, что в процессе воздействия мы получаем карбин (рис.). В исходной коллоидной системе ярко выражены два пика D (1380 $см^{-1}$) и G

(1580 см$^{-1}$), соответствующие исходному образцу из шунгита. По мере увеличения времени воздействия интенсивность D-пика начинает существенно уменьшаться, что позволяет говорить о деформировании графеновых слоев.

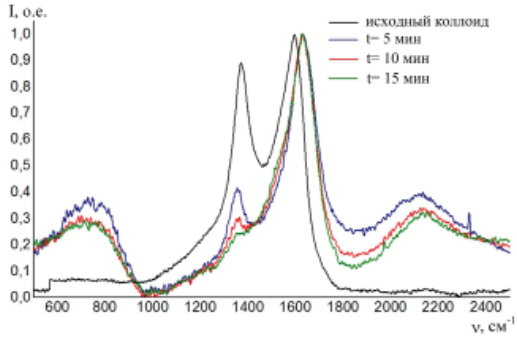


Рис. Спектр комбинационного рассеяния исходной коллоидной системы и последующих систем, полученных после облучения наносекундным лазерным излучением с интенсивностью 10^6 Вт/см^2 с временем воздействия от 5 до 15 мин

Для времени воздействия 15 мин спектр в данной области переходит полностью в LLCC (long linear carbon chains)-полосу – типичную для линейного углерода [8]. Одновременно с трансформацией пика наблюдается сдвиг G-пика до значения 1610 см$^{-1}$, при этом D-пик испытывает сдвиг в область 1360 см$^{-1}$, что может говорить о разрыве связей между графеновыми слоями. Появление интенсивной полосы в диапазоне 600 – 900 см$^{-1}$, по всей видимости, отвечает за деформацию цепочек карбина, структура которого наиболее ярко выделена в диапазоне спектра 1900 – 2300 см$^{-1}$.

Заключение

Предложенный метод двухэтапного синтеза карбина позволяет существенно упростить процесс его получения и имеет основное преимущество – время, требуемое для синтеза. В противоположность, обычные ионные методы твердофазного синтеза покрытий карбина требуют нескольких часов и менее управляемы в аспекте выбора оптимальных/управляемых режимов.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания ВлГУ № 2014/13 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, частично при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-32-60067 мол_а_дк, № 16-32-00759 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Беленков Е.А., Грешняков В.А.** // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1640.
2. **Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н.** // Успехи химии. 1982. Т. 51. Вып. 5. С. 736.
3. **Liu M., Artyukhov V.I., Lee H. et al.** // ACS-Nano. 2013. DOI: 10.1021/nn404177r.
4. **Cannella C.B.** // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. N 37. P. 21605.
5. **Pan B., Xiao J., Li J. et al.** // Science Advances. 2015. V. 1. N 9: e1500857. 10 p. (DOI: 10.1126/sciadv.1500857.
6. **Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В.** // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931.
7. **Антипов А.А., Аракелян С.М., Гарнов С.В. и др.** // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 8. С. 731.
8. **Shi L., Rohringer P., Suenaga K. et al.** // Nature materials. 2016. DOI: 10.1038/NMAT4617.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, И ОКСИДА ГРАФЕНА

Архангельский И.В.[1], Тихонов Н.А.[1], Медведев А.А.[1], Кнотько А.В.[1], Скокан Е.В.[1], Чилингаров Н.С.[1], Шульга Ю.М.[2]

([1]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: arkh1@yandex.ru

В последнее время широкое применение в практике нашли углеродные материалы, полученные различными способами расслоения окисленного графита. К таким материалам можно отнести т. н. «оксиды графена», получаемые из оксида графита либо в результате быстрого нагрева, терморасширенный графит, ТРГ (в англоязычной литературе используется термин TEGO, thermally exfoliated graphite oxide); либо воздействием микроволнового излучения, MEGO (microwave exfoliated graphite oxide). Эти продукты расслоения близки по электрофизическим свойствам, и часто используются для получения сложных по составу композитных материалов. Отличительной особенностью ТРГ является возможность его прессования без связующего. Причём, в зависимости от давления продуктами такой обработки могут быть материалы с различной пористостью и плотностью. Так, при низких давлениях формируются высокопористые низкоплотные углеродные материалы (НУМ), а при больших – плотные, прочные и гибкие графитовые фольги.

В настоящей работе исследовалась кинетика и механизм окисления образцов НУМ разной плотности, а также оксида графена MEGO. Таблетки НУМ готовили прессованием ТРГ при различных давлениях; плотности полученных образцов TRG0.1 и TRG1 составили, соответственно, 0,1 г/см^3 и 1,0 г/см^3. Структурные различия образцов (метод сканирующей электронной микроскопии, SEM) обусловлены наличием макропор в образце низкой плотности. Идентичность дифрактограмм образцов (метод РФА) свидетельствует об одинаковой микроструктуре, и указывает на неизменность размеров кристаллитов при прессовании ТРГ.

Исследование кинетики окисления осуществлялось с использованием синхронного термоаналитического комплекса STA 449 Jupiter (NETZSCH). Эксперименты проводились при трех скоростях нагревания 5, 10, 15 К/мин, в токе осушенного воздуха с расходом 70 мл/мин в интервале температур 40–1000°С. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью пакетов программ фирмы Netzsch: «Proteus Analysis», «Peak Separation», «Thermokinetics». Теоретические основы программного пакета и примеры решаемых практических задач описаны в [1].

Из общепринятых представлений о механизме окисления графита и графитизированных углеродных материалов [2] следует, что образование газообразных продуктов реакции, CO и CO_2, происходит в результате протекания

трёх основных процессов:

- диссоциативная хемосорбция кислорода:

$$2C_{акт} + O_2 \rightarrow 2C(O)_{адс}; \quad (1)$$

- образование и десорбция окислов углерода с поверхности твердого реагента:

$$C(O)_{адс} \rightarrow CO; \quad (2)$$

$$2C(O)_{адс} \rightarrow CO_2 + C_{акт}. \quad (3)$$

Из результатов термогравиметрических (ТГ) и калориметрических (ДСК) исследований следует, что механизмы окисления TRG0.1 и TRG1 различны, и, следовательно, аррениусовские параметры в соответствующих кинетических уравнениях также будут различны.

Кинетические параметры процессов окисления образцов TRG0.1 и TRG1 были рассчитаны по экспериментальным ТГ-кривым. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Кинетика окисления образца TRG0.1 контролируется реакцией на поверхности исходного твердого реагента и протекает по первому порядку, при достаточно большом значении энергии активации. Морфология образца TRG0.1 дает основания полагать, что концентрация «активных» атомов углерода достаточно велика для того, чтобы процесс диссоциативной хемосорбции (1) не являлся лимитирующей стадией при избытке окислителя во внешней среде. Следовательно, суперпозиция реакций (2) и (3) определяет протекание окисления этого образца. Для образца TRG1 кинетическая картина существенно иная. Процесс окисления хорошо аппроксимируется уравнением Праута-Томпкинса, которое характеризует автокаталитические процессы, протекающие по механизму цепного разветвленного зародышеобразования. Для этого образца характерна слоистая графитоподобная морфология. Следовательно, «активные» атомы углерода расположены, в основном, по ребрам графеновых пачек и процесс активации окисления энергетически выгоден только для этих атомов. Концентрация «активных» атомов в образце TRG1 заметно ниже, чем у образца TRG0.1, что проявляется в меньшей доле CO_2, образующейся при окислении (см. (1–3)). Можно полагать, что для образца TRG1 лимитирующей стадией является процесс диссоциативной хемосорбции кислорода (1). По результатам ДСК измерений были получены теплоты (энтальпии) окисления образцов, и рассчитаны доли CO_2 в образующейся смеси окислов углерода. Данные представлены в таблице.

Таблица

Термические характеристики процесса окисления образцов TRG0.1 и TRG1

Скорость нагревания	TRG0.1				TRG1			
q K/min	T_0–T_f °C	ΔT °C	ΔH_{ox} kJ/mol	CO_2 % mol	T_0–T_f °C	ΔT °C	ΔH_{ox} kJ/mol	CO_2 % mol
5	595–780	195 ± 8	−174 ± 15	22 ± 5	620–813	193 ± 6	−143 ± 6	11 ± 2
10	602–795	193 ± 8	−187 ± 17	27 ± 6	630–851	221 ± 6	−169 ± 6	20 ± 2
15	621–821	200 ± 8	−180 ± 17	24 ± 6	645–892	237 ± 6	−173 ± 8	22 ± 3

Установлено, что окисление образца TRG0.1 начинается при температуре на ~ 25°C ниже образца TRG1, что обусловлено его большей дефектностью. Окисление образца TRG0.1 при использованных скоростях нагревания характеризуется постоянством температурного интервала протекания процесса, а также величин энтальпии окисления и доли CO_2. Окисление же образца TRG1, напротив, отличается явным увеличением температурного интервала с повышением скорости нагревания. Заметно меньшая концентрация активных центров в образце TRG1 обуславливает низкую скорость окисления и невысокие значения аррениусовских параметров, что приводит к увеличению температуры начала окисления и уменьшению энтальпии процесса.

Процесс окисления MEGO (т. н. «оксид графена») существенно отличается от окисления НУМ. Температура onset, принимаемая за начало процесса на 180°C ниже чем у ТРГ0.1, а энтальпия окисления MEGO в 2,5 раза меньше. Следует полагать, что в этом соединении содержится достаточное количество кислорода, чтобы существенно понизить его стабильность к окислению в ряду исследованных углеродных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шулепов С.В.** Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия. 1990. 336 с.
2. **Radovic L.R., Walker P.L., Jenkins R.G.** // Fuel. 1983. V. 62. N 7. P. 849.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ОКИСИ МУЛЬТИСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Асанов И.П.[1], Макотченко В.Г.[1], Даниленко А.М.[1], Мельников В.П.[2], Червонобродов С.П.[3]

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия;
[2] ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, г. Москва, Россия;
[3]ООО «Карбонлайт», г. Москва, Россия)
e-mail: asan@niic.nsc.ru

Проведено исследование влияния размерных эффектов на составы и свойства полифториддиуглерода, образующегося при фторировании мультислойных графенов (МСГ), полученных при деструктивном термическом разложении интеркалированных соединений полифториддиуглерода идеализированного состава $C_2F \cdot xR$, где R – органическое или неорганическое вещество, газообразным трифторидом хлора при комнатной температуре. Было показано [1, 2], что в отличие от графита, который при его фторировании трифторидом хлора образует интеркалированное соединение полифториддиуглерода с трифторидом хлора идеализированного состава $C_2F \cdot xClF_3$, C_2F на основе МСГ не образует устойчивого интеркалированного соединения с трифторидом хлора. Исследование интеркалирующей способности C_2F на основе МСГ показало, что он не способен образовывать интеркалированные соединения с различными классами органических и неорганических веществ аналогичные интеркалированным соединениям C_2F на основе графита. Отсутствие интеркалирующей способности C_2F на основе МСГ было объяснено высокой степенью расщепления МСГ вдоль оси «с» (3–4 нм), при которой МСГ способен проявлять свойства 2D структуры. Размерные эффекты оказали влияние на химические свойства C_2F на основе МСГ и на температуру его разложения, оказавшуюся приблизительно на 350°С ниже температуры разложения полифториддиуглерода на основе графита.

Интерес к исследованиям в этом направлении обусловлен тем, что химические и физические свойства твердых веществ изменяются при уменьшении размера частиц. К настоящему времени доказано, что размерные эффекты присущи всем твердым веществам [3, 4]. Эти эффекты начинают проявляться при размере частиц ~ 100 нм и особенно характерны при размере частиц менее 10 нм. Очевидно, следует ожидать, что размерные эффекты должны оказывать влияние, как на составы, так и особенно на свойства соединений на основе расширенных графитов по мере увеличения степени их расщепления вдоль оси «с».

Степень расщепления вдоль оси «с» мультислойного графена, образующегося при деструктивном термическом разложении интеркалированных соединений полифториддиуглерода идеализированного состава $C_2F \cdot xR$, где R – органическое или неорганическое вещество, составляет 3–4 нм, т. е. лежит в области наиболее характерного проявления влияния размерных эффектов на химические и физические свойства твердых соединений на основе мультислойных графенов.

Поэтому нами было исследовано влияние размерных эффектов на составы и

свойства окиси мультислойного графена.

В работе использовали мультислойные графены со средней степенью расщепления 3–4 нм, образующиеся при деструктивном термическом разложении интеркалированных соединений полифториддиуглерода общего состава $C_2F \cdot xR$, где R – трифторид хлора, трифторидом брома, ацетон и тетрахлорид углерода. МСГ. Свойства МСГ образующиеся из этих интеркалированных соединений полифториддиуглерода отличаются друг от друга [5].

Нам не удалось получить окись МСГ (ОМСГ) по методу Хаммерса, т. к. при добавлении перекиси водорода для окисления диоксида марганца происходит бурное вскипание реакционной смеси, вызванное полным окислением МСГ до CO/CO_2, т. е. происходит «холодное горение» МСГ.

Поэтому ОМСГ получали по методу Штауденмаейра при нагревании реакционной смеси до 45–50°С в течение от 2–4 до 15–20 часов. Исследования показали, что составы и свойства ОМСГ практически не зависят от свойств исходных МСГ, но сильно зависят от других факторов и, особенно от температуры синтеза и его длительности. По мере увеличения времени синтеза цвет ОМСГ изменялся от черного через темно-зеленый до соломенно-желтого. При этом выход ОМСГ по МСГ составлял: для ОМСГ черного цвета ~ 60 мас. %, для ОМСГ зеленого цвета – 30 мас. % и для ОМСГ соломенно-желтого цвета – 10–12 мас. %. Поэтому ОМСГ получали по методу Штауденмаейра нагреванием реакционной смеси до 45°С в течение 3–4 часов. После этого времени реакционную массу переносили на стеклянный фильтр и промывали дистиллированной водой. Во всех случаях, водный фильтрат окрашивался в коричневый цвет. Потом реакционная масса промывалась 5 % раствором соляной кислоты до бесцветного окрашивания фильтрата и отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы. После высушивания реакционной массы получали твердый продукт черного цвета, который по данным рентгенофазового анализа (рис. 1) не содержал примесной фазы МСГ и содержал по данным элементного анализа, масс. %: С – 50,70, О – 44,29, F – 1,80, Н – 2,70, т. е. на основании данных элементного анализа и рентгенофазового анализа можно предположить, что полученный продукт представляет собой окись МСГ с эмпирической формулой $C_{2,00}O_{1,31}F_{0,03}H_{1,28}$.

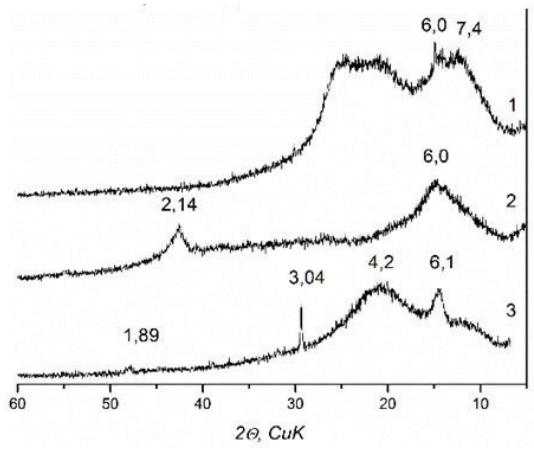


Рис. 1. ОМСГ черного цвета (1), ОМСГ черного цвета, обработанная N_2O_4 (2), ОМСГ зеленого цвета (3)

На дифрактограмме ОМСГ (рис. 1) наблюдаются три уширенных рефлекса при 7,4 Å, 6,0 Å и 3,6 Å, в то время как на рентгенограммах окиси графита, как правило, наблюдается один уширенный рефлекс при 7,4–7,8 Å.

В ИК-спектрах ОМСГ кроме линий присущих ОГ присутствует интенсивный пик при 1384 $см^{-1}$, который можно отнести к эпоксидной С–О–С связи.

Для удаления интеркалированной в ОМСГ воды она была обработана жидким тетраоксидом диазота по методу [6].

Характер ИК-спектра ОМСГ обработанной N_2O_4 (рис. 2) практически не изменяется за исключением исчезновения пика в области 3429 $см^{-1}$. В ИК-спектре ОМСГ обработанной N_2O_4 (рис. 2) отсутствуют так же пики при 1740, 1380 и 740 $см^{-1}$, лежащие в области поглощения N_2O_4, т. е. на основании ИК-спектров можно предположить, что полученная ОМСГ не содержит гидроксильных групп, а в графеновой плоскости присутствуют только эпоксидные С–О–С связи. На дифрактограммах ОМСГ обработанной тераоксидом диазота (рис. 1) отсутствует пик при 7,4 Å и присутствуют пики при 6,0 Å и 2,13 Å. На основании этих данных можно предположить, что после обработки ОМСГ тетраоксидом диазота образуется ОМСГ, не содержащая интеркалированной воды, т. е. пик при 6,0 Å можно отнести к межслоевому расстоянию ОМСГ, не содержащей интеркалированной воды. В этом случае ОМСГ с межслоевым расстоянием 7,4 Å является интеркалированным соединением ОМСГ с водой второй ступени: Ic = (2·6,0 + 2,8)/2 = 7,4 Å, где 2,8 – ван-дер-ваальсовский диаметр атома кислорода воды.

Таким образом, образующаяся при синтезе ОМСГ, состоит из двух форм – безводной ОМСГ (6,0 Å) и ОМСГ с интеркалированной водой второй ступени (7,4 Å). Можно предположить, что, если полифториддиуглерода на основе МСГ вследствие высокой степени расщепления вдоль оси «с» уже не способен образовывать интеркалированные соединения аналогичные интеркалированным соединениям полифториддиуглерода на основе графита [1, 2], то вследствие хорошего взаимодействия интеркалированной воды с окисью графита, ОМСГ с боле высокой степенью расщепления вдоль оси «с» не способно образовывать интеркалированное соединение с водой, то менее расщепленные такое соединение образуют.

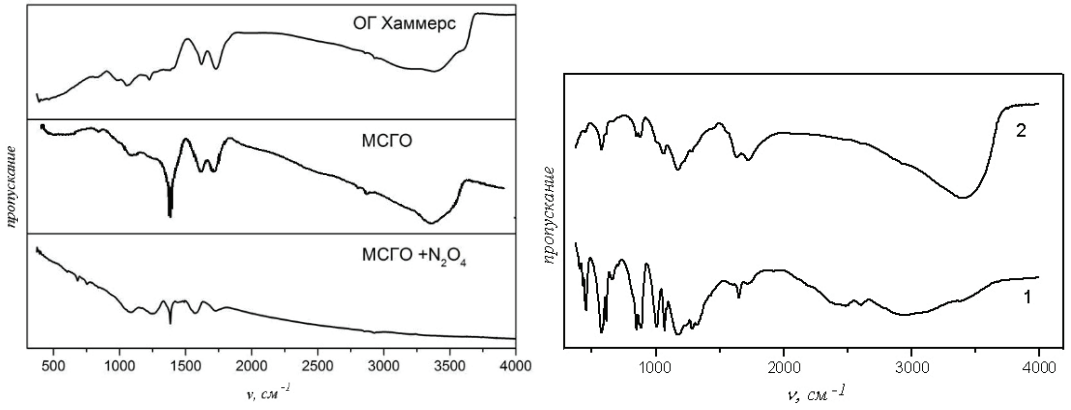


Рис. 2. ИК-спектры ОМСГ и соединений, выделенных из водного фильтрата

Выход ОМСГ по МСГ составлял 60 %, т. е. можно предположить, что ~ 40 % МСГ уходит на образование соединений, окрашивающих водный фильтрат в коричневый цвет. Водные фильтраты коричневого цвета проявляли слабый эффект Тиндаля. При центрифугировании водных фильтратов (7,5 G) твердый осадок практически не образуется. При фильтровании водного фильтрата через фильтр с размером пор 20 нм твердый осадок так же практически не выделяется. При выдерживании водного фильтрата на воздухе после испарения воды выделялось сильно увлажненное вещество темно-коричневого цвета, ИК-спектр которого

приведен на рис. 2. При дальнейшем выдерживании этого вещества на воздухе выделяется влажное вещество, которое, судя по ИК-спектру, является окисью графита (рис. 2).

При выделении ОМСГ темно-зеленого (выход по МСГ 30 %) и соломенно-желтого (выход по МСГ 10 %) цветов в водном фильтрате отсутствуют продукты окисления МСГ. ИК-спектры этих ОМСГ практически не отличаются от ИК-спектров ОМСГ черного цвета. Однако на дифрактограммах этих ОМСГ отсутствует пик при 7,4 Å, что связано, очевидно, с «выгоранием» краевых атомов углерода не только в плоскости «a–b», но и по оси «c», что приводит к уменьшению числа графеновых слоев в стопках, и как следствие к потере способности интеркалировать воду.

Таким образом, если при фторировании как графита, так и мультислойных графенов (толщина стопок графеновых слоев 3–4 нм) образуется полифториддиуглерода, т. е. размерный фактор, не влияет на степень фторирования, а только на интеркаляционную способность C_2F на основе графита и на основе МСГ, то при окислении размерный фактор влияет не только на интеркаляционную способность, но и на соотношение атомов и функциональных групп в окиси графита и в окисях мультислойных графенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00048.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Kibis L.S. et al.** // Chem. Asian J. 2013. V. 8. P. 2015–2022.
2. **Makotchenko V.G., Pinakov D.V., Logvinenko V.A.** // Chem. Asian J. 2015. V. 10. P. 1761–1767.
3. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005. 416 с.
4. **Родунер Э.** Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера. 2010. 352 с.
5. **Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S. et al.** // Carbon. 2011. V. 49. N 10. P. 3233–3241.
6. **Makotchenko V, Nazarov A.** // Journal of Structural Chemistry. 2009. V. 50. P. 1088–1095.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Афанасьев В.П., Похиленко Н.П.
(ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: avp-diamond@mail.ru

Попигайский метеоритный кратер на севере Красноярского края образовался 35,7 млн. лет назад в результате удара о землю космического тела хондритового состава диаметром около 5 км. Удар пришелся на гнейсы архейского возраста, содержавшие большое количество графита. В результате удара произошел прямой переход графита в смесь высокобарических фаз углерода – обычного кубического алмаза и лонсдейлита с гексагональной структурой, имеется также остаточный графит. Эти параморфозы высокобарических фаз по графиту называют обычно импактным алмазом. Нами изучены импактные алмазы из месторождения Скальное, представляющего фрагмент кратера, где содержание алмазов в среднем 23 карата на тонну импактита, но достигает по отдельным блокам 100 каратов/т. Коренной породой является тагамит – переплавленые породы мишени, но алмазы имеются и в зювитах – туфовой породе, образовавшейся за счет выброшенного и выпавшего обратно материала. Процесс обогащения включает дробление породы до фракции менее 2 мм и последующую флотацию, в результате которой получается концентрат, содержащий алмазы и остаточный графит в соотношении примерно 1:100. Извлеченные алмазы имеют размерность от 1 мм до микронных размеров и главным образом оскольчатую форму.

Деформационный механизм преобразования графита в импактный алмаз обусловил поликристаллическое строение параморфоз с размером субиндивидов в первые десятки – сотни нанометров. Соотношение алмазной и лонсдейлитовой составляющих сильно колеблется – от практически чистого агрегата кубического алмаза до смеси кубической, лонсдейлитовой фаз и остаточного графита с содержанием лонсдейлита до 50–60 %. Соответственно различается окраска параморфоз: в первом случае они прозрачные, полупрозрачные, бесцветные, во втором случае темные, часто черные из-за остаточного графита. Осколки имеют хорошо выраженную отдельность, унаследованную от исходного графита и представляют собой пластинки.

С начального периода изучения импактных алмазов в 70-е годы прошлого века была установлена их уникальная абразивная способность, в полтора – два раза превышающая обычные природные и синтетические алмаза алмазы соответствующей размерности. Нами проведены повторные исследования абразивной способности, подтвердившие эту особенность: порошки импактных алмазов превосходят аналогичные порошки синтетических алмазов в 1,8–2,4 раза. Максимальная абразивная способность характерна для порошков светлых алмазов (сорт А), состоящих из практически чистой кубической фазы. Сорт Б (темные алмазы, состоящие из кубической, лонсдейлитовой фаз и остаточного графита) имеет относительно пониженную абразивную способность. Отсюда ясно, что уникальная абразивная способность импактных алмазов связана не с примесью лонсдейлита, а с нанополикристаллическим строением параморфоз. Основное направление технологического использования импактных алмазов связано с их исключительными абразивными свойствами. Нами совместно с Институтом им. Бакуля НАН Украины проведены исследования по компактированию импактных алмазов при высоких давлении и температуре с целью получения режущих элементов для металлообработки. Использование кремния как связки показало наилучшие результаты. Исследования в этом направлении продолжаются.

CVD-АЛМАЗНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТА ИЗ ТВЕРДОГО СПЛАВА В СВЧ-ПЛАЗМЕ

Ашкинази Е.Е., Седов В.С., Совык Д.Н., Хомич А.В., Ральченко В.Г., Конов В.И., Цыганков П.А., Виноградов Д.В.
(ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
г. Москва, Россия)
e-mail: ashkinazi@nsc.gpi.ru

Прочность и износостойкость твердосплавного инструмента (WC-Co) для обработки современных композитов, содержащих высокоабразивные компоненты, может быть резко повышена нанесением из газовой фазы на его поверхность покрытий из CVD-алмаза, обладающих рекордно высокими твердостью и теплопроводностью, а также низким коэффициентом трения, что позволяет увеличить скорость и качество резания, и решить задачу экологически чистой обработки путем отказа от применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Для подавления взаимодействия кобальтовой связки и осаждаемого алмаза, а также для повышения адгезии применяют барьерные слои из материалов обладающих низким коэффициентом диффузии в углероде и кобальте, с близким коэффициентом термического расширения, что благоприятно влияет на снижение остаточных термических напряжений [1]. Одним из таких материалов является вольфрам W, демонстрирующий экстремальные силы межатомной связи с алмазом, карбиды которого могут служить надежным барьером против диффузии углерода и кобальта [2]. Исследования [3,4] показали, что слои W, нанесенные при низкой температуре могут улучшать адгезию и образовывать карбид WC в процессе синтеза алмаза, без ухудшения механических свойств алмаза. В настоящей работе мы использовали тонкие пленки W в качестве промежуточного слоя на сплаве ВК6, на который затем наносили алмазное покрытие в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (ООО «Оптосистемы», 5 кВт, 2,45 ГГц) с групповым расположением пластин ВК6 на подложкодержателе диаметром 100 мм (рис. 1*а*). На твердосплавных пластинах ВК6 квадратной и треугольной форм получены однослойные микрокристаллические алмазные покрытия толщиной h = 3–5 мкм (рис. 1*б*).

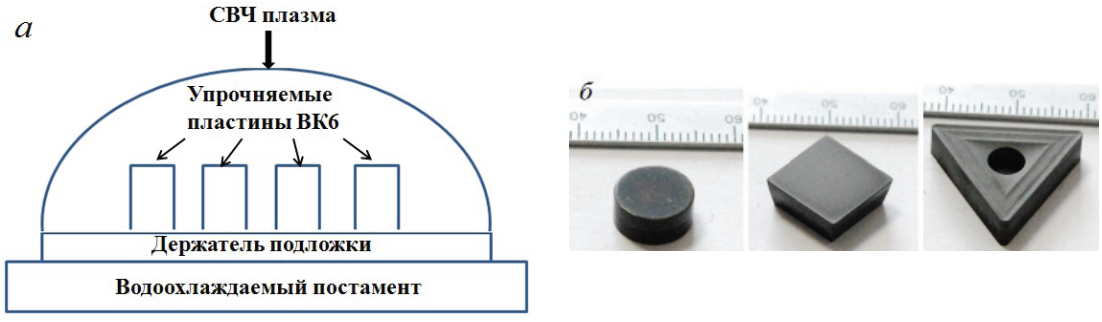
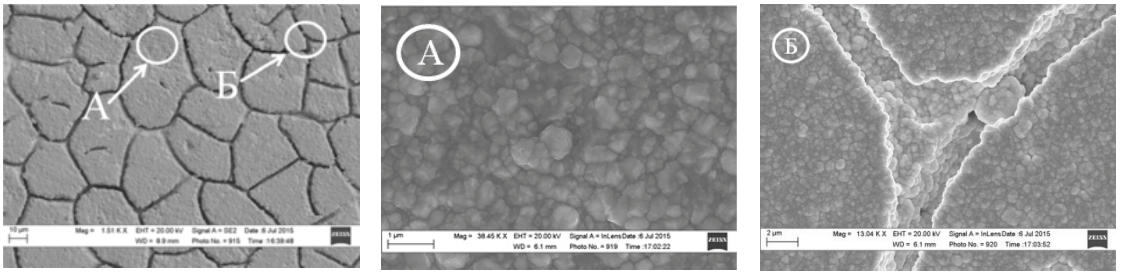


Рис. 1. Схема СВЧ реактора для осаждения алмазных пленок (*а*)
и образцы полученных покрытий на круглой, квадратной и треугольной пластинах ВК6 (*б*)

Подготовка подложек включала избирательное травление ВК6 для создания развитого рельефа из субзерен и границ макрозерен WC. Использовали реагенты

Мураками ($K_3[Fe(CN)_6]$: KOH : H_2O = 1 : 1 : 10 – на первой стадии травления, и смесь Каро (3 мл 96 % вес. H_2SO_4 : 95 мл 37 % вес. H_2O_2 в воде) – на второй. Панорамное изображение в растровом электронном микроскопе (РЭМ) макрозерен и границ между ними после двухстадийного травления реагентами Мураками и Каро, также наноструктура субзерен границ макрозерен представлены на рис. 2.



а *б* *в*

Рис. 2. Изображения РЭМ: (*а*) макрозерен и границ между ними после травления реагентами Мураками (20 мин) и Каро (10 с), (*б*) наноструктуры субзерен в области А, (*в*) наноструктуры границ макрозерен в области Б

Далее на протравленные подложки наносили слои диффузионного протектора W толщиной h = 0,2–1,2 мкм в магнетронном разряде на постоянном токе 0,5 А при напряжении 360 В в среде аргона (99,998 %) при давлении 0,5 Па. Предварительно выполнялась очистка ионным пучком аргона при средней плотности тока 1,0 мА/см^2 и энергии около 500 эВ за время от 5 до 120 минут.

Групповой рост однослойных микрокристаллических (MCD) и нанокристаллических алмазных (NCD) покрытий толщиной от долей микрометра до более, чем 5 мкм осуществляли на опытных образцах ВК6 круглой формы (диаметром d = 10 мм), а также на квадратных и треугольных пластинах TNMM 220408 производства Sandvik марки TK20 (российский аналог – ВК6), высота всех пластин – 4,5 мм. Синтез алмазных пленок проводили при следующих условиях: СВЧ мощность 2,5–2,9 кВт, температура подложки 750–800°С, давление в камере 9,3–10,6 кПа, газовая смесь H_2/CH_4 = 96/4 (%), расход газа 1,0 дм^3/мин, длительность процесса осаждения – 5 часов. Для оценки адгезии MCD и NCD покрытий использовали метод Роквелла, измерения на различном удалении от кромки подложки выполняли на твердомере КВ 3000 при нагрузке на алмазный конус 1500 Н (шкала С). Для контрольных 4-х образцов с NCD покрытием (подслой W толщиной h = 600 нм), получено среднее значение твердости 80,0 HRc с очень малым разбросом (± 0,6 HRc) (рис. 3), на четырех образцах с MCD покрытием (толщину подслоя W изменяли от 200 нм до 1200 нм) среднее значение твердости составило 78,7 ± 2,5 HRc. Наименьшая площадь зоны индентирования и наибольшая твердость соответствовала подслою W толщиной 1200 нм.

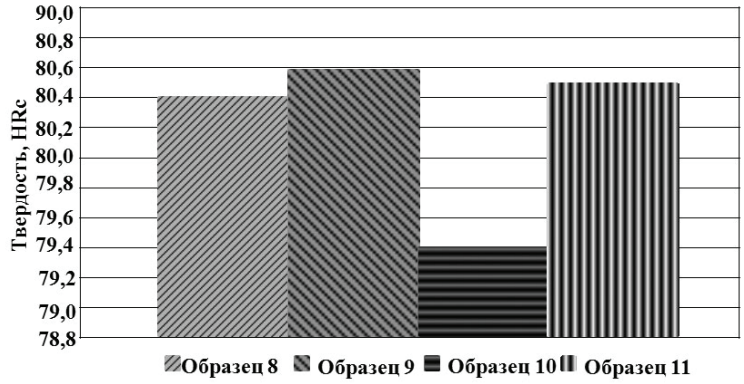
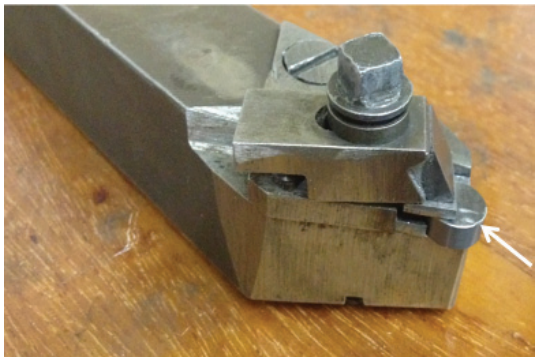
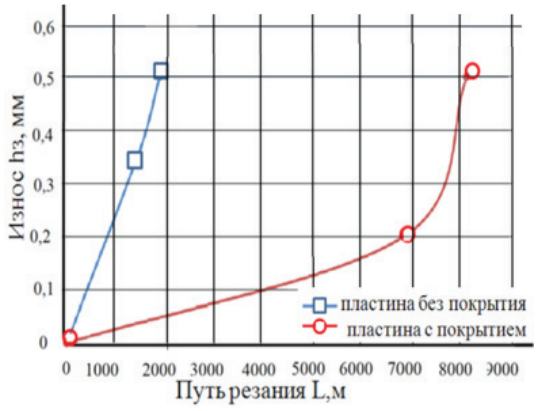


Рис. 3. Диаграмма значений твердости при оценке адгезии NCD однослойных покрытий на подслое W h = 600 нм круглых образцов ВК6 методом Роквелла HRc

Сравнительную износостойкость образцов проверяли при точении силумина А390. Геометрия режущей пластины: радиус закругления режущей кромки – 5 мм; передний угол $\gamma = -6°$, задний угол $\alpha = 6°$. Режимы резания: средняя скорость резания (м/мин) v = 200; продольная подача (мм/об) S = 0,15; глубина резания (мм) t = 0,5. На рис. 4 показаны пластина с NCD покрытием, установленная в резец для испытаний, и зависимость износа от длины резания для пластин алмазным покрытием и без оного. Таким образом, износостойкость инструмента с покрытием возросла минимум в 4 раза.



а



б

Рис. 4. Эксперимент по сравнительной износостойкости при точении силумина А390, (*а*) образец пластины с NCD покрытием (показан стрелкой), установленной в резец для испытаний (*б*) зависимость износа h3 от длины резания L для пластины без покрытия (квадраты) и с алмазным покрытием (кружки)

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-19-00279.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Polini R.** // Thin Solid Films. 2006. V. 515. N 1. P. 4–13.
2. **Сергейчев К.Ф. и др.** // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 453.
3. **Zalavutdinov R.Kh., Gorodetsky A.E., Zakharov A.P. et al.** // Journal of Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. P. 1014.
4. **Лахоткин Ю.В., Кузьмин В.П.** Патент РФ № 2238922. Адгезионное композиционное покрытие на алмазах, алмазосодержащих материалах и способ его нанесения. 2004.

СТОЙКОСТЬ ИНСТРУМЕНТА С ОДНОСЛОЙНЫМ CVD АЛМАЗНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ашкинази Е.Е.[1], Виноградов Д.В.[1], Хомич А.В.[1], Ральченко В.Г.[1], Конов В.И.[1], Дрыжак Е.А.[2]

([1]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия;

[2]ФГБОУ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия)

e-mail: ashkinazi@nsc.gpi.ru

Стойкость твердосплавного инструмента (WC-Co) при обработке современных композитов, содержащих высокоабразивные компоненты, может быть резко повышена за счет снижения коэффициентов трения между кромками резца и обрабатываемой деталью при нанесении на их поверхности CVD-алмазных покрытий из газовой фазы, обладающих рекордно высокими твердостью и теплопроводностью.

В данной работе выполнены динамические исследования сил резания, а также экспериментально определены силы и коэффициенты трения на поверхностях режущего клина пластин из твердого сплава ВК6 с однослойным MCD и NCD алмазным покрытием и без него с углом в плане 90°. Расчетные формулы коэффициентов трения на передней и задней поверхностях были получены в соответствии с расчетной схемой, рис. 1 (слева).

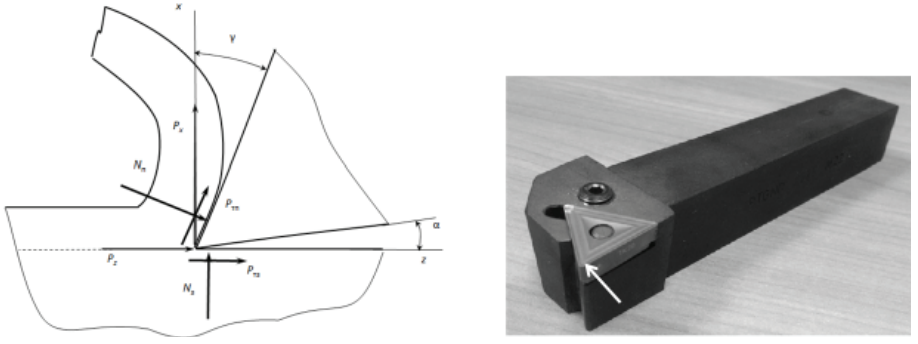


Рис. 1. Схема действия сил в сечении, перпендикулярном режущей кромки (слева) и пример резца использованного в исследованиях с треугольной пластиной, режущая кромка выделена стрелкой

С учетом того, что угол в плане экспериментального резца составляет 90°, можно записать: $P_Z = P_{ТЗ} + P_{ТП} \sin\gamma + N_П \cos\gamma$; $P_X = N_З + P_{ТП} \cos\gamma + N_П \sin\gamma$, где P_Z и P_X – тангенциальная и осевая составляющие силы резания; $P_{ТЗ}$ и $P_{ТП}$ – силы трения по задней и передней поверхности режущего клина; $N_З$ и $N_П$ – силы нормального давления на заднюю и переднюю поверхность. При переднем угле $\gamma = 0°$ определяем составляющие сил резания: $P_Z = P_{ТЗ} + N_П$; $P_X = N_З + P_{ТП}$. Откуда коэффициенты трения на передней и задней поверхностях можно рассчитать

по формулам: $K_З = \frac{P_{ТЗ}}{N_З}$ и $K_П = \frac{P_{ТП}}{N_П} = \frac{P_X - N_З}{P_Z - P_{ТЗ}}$. Силы $P_{ТЗ}$ и $N_З$, действующие на заднюю поверхность, были определены по методике, основанной на положении, что сила резания, действующая на заднюю поверхность, не зависит от силы резания, действующей на переднюю поверхность, не зависит от толщины срезаемого слоя (подачи), переднего угла и степени деформации стружки [1–3]. Исходя из этого силы, действующие на заднюю поверхность равны силам при нулевой толщине срезаемого слоя ($S = 0$). В экспериментах использовали круглые режущие пластины из твердого сплава ВК6, установленные в специальную державку так, что передний угол (γ) равен −6, задний (α) – 6° (рис. 2*а*); сменные многогранные пластина TNMM 220408 производства Sandvik из твердого сплава ТК20 (российский аналог – ВК6), установленные в державку PTGNR 2525 (α = 5°, γ = 0°, φ = 90°) (рис. 2*б*). Пластины имели однослойное микрокристаллическое (MCD) и нанокристаллическое алмазное (NCD) покрытие толщиной от долей микрометра до более, чем 5 мкм, высота всех пластин – 4,5 мм. Синтез алмазных покрытий проводили в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (ООО «Оптосистемы», 5 кВт, 2,45 ГГц) при следующих условиях: СВЧ мощность 2,5–2,9 кВт, температура подложки 750–800°С, давление в камере 9,3–10,6 кПа, газовая смесь H_2/CH_4 = 96/4 (%), расход газа 1,0 дм^3/мин, длительность процесса осаждения – 5 часов. Исследования проводились на токарном станке 1К62 с использованием динамометра фирмы Kistler на базе лаборатории кафедры «Инструментальная техника и технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана. В экспериментах использовались заготовки из алюминиевого сплава А390 Al-Si alloy (диаметром 85 мм) и из углерод-углеродного композита (диаметром 20 мм). Параметры режима резания следующие: при обработке алюминиевого сплава: V = 197 м/мин, t = 0,15 мм, S = 0,15 мм/об; при обработке углеродного композит V = 47,7 м/мин, t = 0,15 мм, S = 0,15 мм/об. Обработка данных силовых измерений проводилась с использованием программы DynoWare фирмы Kistler. После приработки на скорости 90–100 м/мин в течение 4,5 мин было выполнено точение заготовки из А390 Al-Si alloy на скоростях резания от 160 до 210 м/мин (глубина резания 0,5 мм, подача 0,15 мм/об.). Общая наработка до износа равного 0,5 мм составила для пластины без покрытия 1887 м, а для пластин с покрытием – 8152 м. Увеличение стойкости при использовании пластин с CVD алмазным покрытием составляет 4,3 раза. Полные стойкостные исследования при точении треугольными пластинами не проводились, однако косвенно об их износостойкости можно судить по величине износа, образовавшегося на задней поверхности пластин после измерений сил резания. Износ на задней поверхности пластин с покрытием составляет 0,1 мм, а без покрытия – 0,24 мм. Увеличение износостойкости составляет 2,4 раза. В соответствии с принятой методикой были выполнены измерения сил резания при различных подачах (толщинах срезаемого слоя) и получены линейные зависимости составляющих силы резания P_Z и P_X, представленные на рис. 3 и 4. Интерполяция зависимостей позволила установить величины сил $P_{ТЗ}$ и $N_З$, которые для случая точения пластинами без покрытия составляют 98 Н и 119 Н, соответственно, а для точения пластинами с CVD алмазным покрытием – 74 Н и 121 Н. Коэффициенты трения на передней $K_П$ и задней $K_З$ поверхностях, определенные по указанной методике, представлены в

табл. 1. Видно, что коэффициент трения для пластин с покрытием ниже, чем при использовании пластин без покрытия на 26 % на задней поверхности и на 43 % – на передней поверхности.

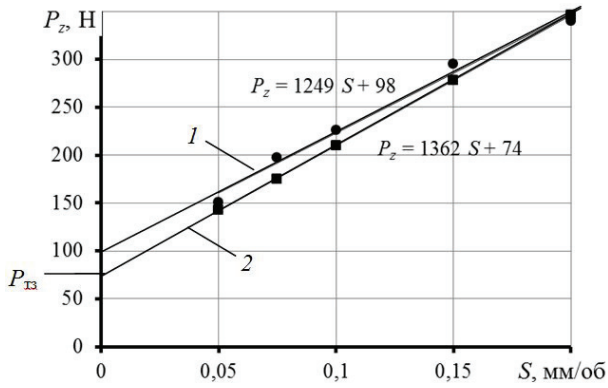


Рис. 3. Зависимости силы P_Z от подачи S (толщины срезаемого слоя):
1 – пластина без покрытия; *2* – пластина с CVD алмазным покрытием

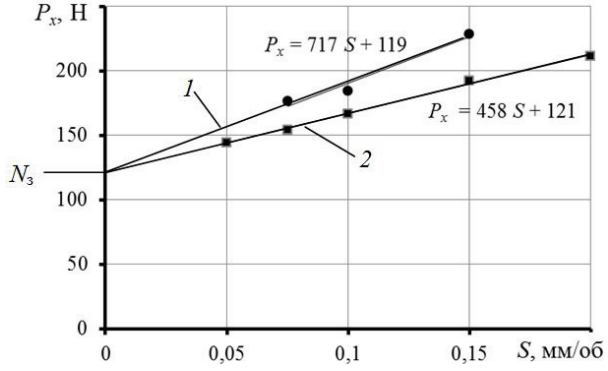


Рис. 4. Зависимости силы P_X от подачи S (толщины срезаемого слоя):
1 – пластина без покрытия; 2 – пластина с CVD алмазным покрытием

Таблица 1

Коэффициенты трения на передней и задней поверхностях инструментов с CVD алмазным покрытием и без покрытия

Режущая пластина	$P_{тз}$	$N_з$	$K_з$	$K_П$
Без покрытия	98	119	0,82	0,60
С CVD алмазным покрытием	74	121	0,61	0,34

Примечание. Коэффициент трения по передней поверхности зависит от величин составляющих силы резания, действующей на инструмент P_Z и P_X, поэтому в таблице представлен $K_П$, полученный как среднее значение коэффициентов трения, рассчитанных при различных величинах подачи

Результаты исследования сил резания при точении заготовок из алюминиевого сплава и углеродного композита круглыми пластинами представлены в табл. 2.

Таблица 2

Величины составляющих силы резания при точении круглыми пластинами заготовок из алюминиевого сплава А390 и углеродного композита

Обрабатываемый материал	Составляющая силы резания	Режущая пластина			
		№13 без покрытия	№5 с покрытием	№18 MCD	№10 NCD
Силумин А390	P_X, Н	67,9	39,8	37	74,5
	P_Y, Н	218,6	115,3	92,4	250,4
	P_Z, Н	162	121	100,8	168,3
Углерод-углеродный композит (УУК)	P_X, Н	9,3	−6,7	10,5	8,9
	P_Y, Н	100,3	41,5	42,1	38,2
	P_Z, Н	53,9	29,8	26,8	33,6

Анализ результатов показывает, что при использовании пластин с CVD алмазным покрытием силы резания уменьшаются в 1,8 раза при точении алюминиевого сплава и в 2,2 раза – при обработке заготовок из углеродного композита.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-19-00279.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Розенберг А.И., Еремин А.Н.** Элементы теории процесса резания металлов. Свердловск: Машгиз. 1956. 319 с.
2. **Зорев Н.Н.** Вопросы механики процесса резания металлов. М.: Машгиз. 1956. С. 368.
3. **Виноградов Д.В.** Исследование и разработка методов оценки работоспособности быстрорежущих инструментов: дисс. ... канд. техн. наук. М., 1995. 237 с.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ВВЕДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В СОСТАВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И МЕДИЦИНЕ

Бадун Г.А., **Чернышева М.Г.**
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: badunga@yandex.ru

Углеродные наноматериалы, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, находят широкое применение во многих сферах деятельности человека [1]. В результате неизбежно появление значительного количества углеродных наноматериалов в окружающей среде. Исследование биологических эффектов, вызываемых наноматериалами, является важнейшей задачей при создании новых технологий и товаров. За последнее десятилетие активно разрабатываются новые способы доставки лекарственных средств с привлечением углеродных наноматериалов [2–4]. Как для токсикологических исследований, так и при разработке новых лекарственных средств требуется знать количественные характеристики всасывания, распределения, метаболизма и трансформации углеродных наноматериалов в живых организмах. Для определения их содержания в различных объектах применяют большой набор методов. Для этого удобно использовать различные типы меток, в том числе радиоактивных [4]. Регистрация радиоактивных излучений повышает чувствительность и точность определения соединений, содержащих в своем составе радионуклиды, позволяет легко отличить углерод эндогенного и экзогенного происхождения. Однако для введения радионуклидов в углеродные наноматериалы требуется адаптация известных методов и разработка новых.

В докладе проводится анализ литературных данных по методам введения радионуклидов в углеродные наноматериалы [5–9], а также излагаются оригинальные подходы для введения трития в различные углеродные наноматериалы и применения полученных меченых препаратов [10–14].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 14-03-00280-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R.** // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4744−4822.
2. **Zhang X., Xu X., Bertrand N. et al.** // Advanced Drug Delivery Reviews. 2012. V. 64. P. 1363–1384.
3. **Zhu Y., Li J., Li W. et al.** // Theranostics. 2012. V. 2. P. 302–312.
4. **Vaijayanthimala V., Lee D.K. et al.** // Expert Opinion on Drug Delivery. 2015. V. 12. P. 735–749.
5. **Liu Y., Welch M.J.** // Bioconjugate Chemistry. 2012. V. 23. P. 671–682.
6. **Liu Z., Cai W. et al.** // Nature Nanotechnology. 2007. V. 2. P. 47–52.
7. **Rojas S.,` Gispert J.D. et al.** // ACS Nano. 2011. V. 6. P. 5552–5559.

8. **Czarny B., Georgin D. et al.** // ACSNano. 2014. V. 8. P. 5715–5724.
9. **Girard H.A., El-Kharbachi A. et al.** // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 2916–2918.
10. **Badun G.A., Chernysheva M.G. et al.** // Radiochimica Acta. 2014. V. 102. N 10. P. 941–946.
11. **Badun G.A., Chernysheva M.G. et al.** Langmuir hydrogen dissociation approach in radiolabeling carbon nanotubes and graphene oxide // Radiochimica Acta. 2016 (in press).
12. **Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Алдобаев В.Н.** Получение меченных тритием модифицированных одностенных углеродных нанотрубок для фармакокинетических исследований // Радиохимия. 2016. Т. 58 (в печати).
13. **Алдобаев В.Н., Ерёменко Л.А. и др.** // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2011. Т. 3. № 2. С. 16–23.
14. **Алдобаев В.Н., Ерёменко Л.А. и др.** // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2013. Т. 5. № 1. С. 24–31.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕМЕЙСТВА СИБУНИТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Пучков С.С., Пьянова Л.Г.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: baklanova@ihcp.ru

Набор каталитических процессов, осуществляемых с применением углеродных материалов, в последние годы постоянно расширяется [1, 2]. Это обусловлено тем, что для каждого нового процесса, как правило, конструируются углеродные материалы со специально подобранными морфологией первичных частиц [3], пористой структурой [4], геометрической формой и размерами катализаторов [5]. В свое время это привело к расширению ассортимента известного углеродного материала Сибунит, созданного в 80-е годы сибирскими учеными.

Технологический процесс получения Сибунита включает в себя три стадии:

- гранулирование, на которой дисперсный технический углерод в смеси с водным раствором органических соединений гранулируется с образованием сферических гранул размером 0,1–5 мм;

- уплотнение (или науглероживание), на которой в пористую структуру гранул технического углерода осаждается пиролитический углерод, образующийся при пиролизе углеводородных газов при температуре 700–1100°С. В результате происходит формирование углерод-углеродных композитов, различающихся степенью уплотнения, т.е. соотношением пироуглерод/сажа;

- активация, на которой уплотнённые (науглероженные) гранулы подвергаются паро-газовой активации при температуре 850–950°С, в результате чего наиболее реакционноспособная часть углеродного композита выгорает и в объёме гранул формируется развитая мезопористая структура.

На протяжении последних тридцати лет в результате интенсивных исследований был достигнут определенный прогресс в части модифицирования свойств традиционного, углеродного материала Сибунит, выпускаемого в тоннажных количествах. Прежде всего, это касается формы и геометрических размеров зерен: гранулы, черенки, лепестки, блоки сотовой структуры (honeycomb monolith), внешний вид которых приведен на рис. 1.



Рис. 1. Мезопористый углеродный материал Сибунит различных форм и размеров

Второе направление исследований – создание технологий синтеза Сибунита, различающихся текстурой: микромезопористый, ультрамикропористый, макропористый углеродные материалы. Третье направление – модифицирование химического состава поверхности углеродных элементов. Полученные результаты позволили

значительно расширить области применения Сибунита.

Для создания новых более эффективных и селективных катализаторов необходимо обеспечить синтез углеродного носителя (Сибунита) с регулируемой оптимальной для каждого каталитического процесса системой пор, например, обеспечить присутствие микропор. Для решения данной задачи была разработана технология [6], в соответствии с которой на стадии гранулирования технического углерода вводился фурфуриловый спирт (ФС). Последующие стадии высокотемпературной термообработки, сопровождались полимеризацией, деструкцией и карбонизацией введенного ФС, что и обеспечило получение углеродного материала с суммарным объемом пор 0,8–0,9 $см^3/г$ и объемом микропор 0,21–0,26 $см^3/г$. На основе данного носителя был приготовлен катализатор синтеза винилацетата [7] и показано, что применение данного катализатора позволяет увеличить эффективность процесса синтеза винилацетата за счет повышения активности и селективности, а также высокой механической прочности.

В докладе также будут представлены результаты изучения влияния текстурных параметров Сибунита и способа приготовления катализаторов состава Ni-Mo/Сибунит на их активность в модельных реакциях превращения дибензотиофена (ДБТ) и 1-метилнафталина (1-МН). Эти работы были начаты еще в 1980-х годах Ермаковым, Лихолобовым и Старцевым [8] и было показано, что использование Сибунита в качестве носителя катализатора гидрообессеривания приводит к повышению активности в 1,5–2 раза.

В соответствии с третьим направлением исследований были разработаны научные основы технологии получения Сибунита, обладающего ультрамикропористой текстурой и высокими газоразделительными свойствами.

В качестве исходной углеродной матрицы использовали углеродные блоки (см. рис. 1), имеющие 60 ячеек на 1 $см^2$, ширину ячейки 0,5 мм и толщину стенки 0,2 мм. Удельный суммарный объем пор исходного материала составлял 0,240 $см^3/г$, удельная поверхность – 280 $м^2/г$, средний диаметр пор в исходных блоках был 3 и 80 нм. В качестве модификаторов углеродной подложки выбраны фурфуриловый спирт и 50 % растворы фурфурилового спирта в воде и в бензоле.

Таблица

Адсорбционная емкость диоксида углерода на различных углеродных материалах при 1 атм и 30°С

Углеродный сорбент	Адсорбционная емкость CO_2, мкмоль/г
УМС «Coconut» (USA)	1110
УМС «Кедр» (ИППУ СО РАН)	570
Активный уголь «БАУ»	502
Активный уголь «СКН-4М»	365
Сибунит гранулированный, $S_{уд.}$ = 431 $м^2/г$	68
УМС-мембрана № 1 (водный раствор ПФС)	321
УМС-мембрана № 2 (ПФС)	690

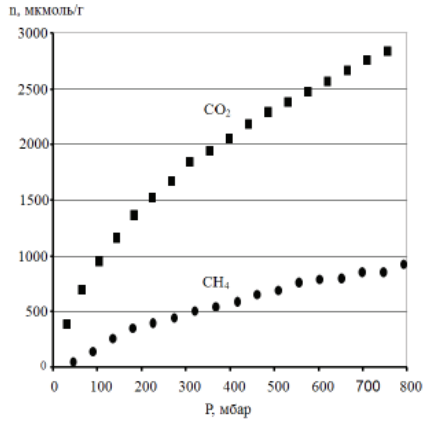


Рис. 2. Изотермы адсорбции CO_2 и CH_4 при 30°С на УМС-мембранах (расчет на 1 г композита)

Было установлено, что при модифицировании углеродного мезопористого блока смесью ФС + вода снижаются объемы макропор и мезопор практически до нулевых значений и происходит существенное увеличение объемов ультрамикропор и микропор. Объем микропор составляет 0,11 ± 0,05 $см^3/г$ и наиболее выражена доля микропор в интервале 0,45–0,65 нм и 0,70–0,90 нм. В таблице и на рис. 2 приведены значения адсорбционной емкости модифицированных углеродных блоков по отношению к молекулам CO_2 и CH_4 соответственно. Как следует из материала таблицы при модифицировании Сибунита сорбционная емкость по CO^2 возрастает более чем в 10 раз.

Как видно из рис. 2, сорбционная емкость данного материала по отношению к газам с более крупными молекулами (CH_4) ниже в несколько раз, что свидетельствует о газоразделительной способности углеродного блока, из мезопористого углеродного материала Сибунит, текстура которого изменена методом полимерного модифицирования 50 % водным раствором фурфурилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Li Y., Li Z.-G., Zhou R.-X.** // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 279. P. 140.
2. **Mondai K.C., Cele L.M., Witcomb M.J.** // Catalysis Communications. 2008. V. 8. P. 494.
3. **Xiao Y., Liu Y., Cheng L.** //Carbon. 2006. V. 44. N 8. P. 1589.
4. **Dubey A., Mishra B.G., Sachdev D.** // Applied Catalysis. A: General. 2008. V. 338. P. 20.
5. **Perez-Cadenas A.F., Zieverink M.M., Kapteijn F.** // Carbon, 2006. V. 44. N 1. P. 173.
6. **Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Лавренов А.В.** Патент РФ № 2451547. Способ получения пористого углеродного носителя. 2010.
7. **Зотов Р.А., Зайцева Н.А., Пахомов Н.А. и др.** Патент РФ № 2464089. Катализатор и способ получения винилацетата из уксусной кислоты и ацетилена. 2011.
8. **Yermakov Y.I., Starsev A.N., Shuropat S.A. et al.** // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 36. P. 65.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГРАФИТА В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ: ПУТЬ К НОВЫМ УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ

Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А., Василевич А.В., Тренихин М.В., Муромцев И.В., Дроздов В.А.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: baklanova@ihcp.ru

Графит, как технически важный материал, интенсивно изучается на протяжении последних десятилетий, что объясняется, прежде всего, его уникальными физическими и химическими свойствами, например, высокой электрической проводимостью вдоль базисных плоскостей, сравнимой с металлами, склонностью к образованию со многими веществами соединений внедрения [1, 2].

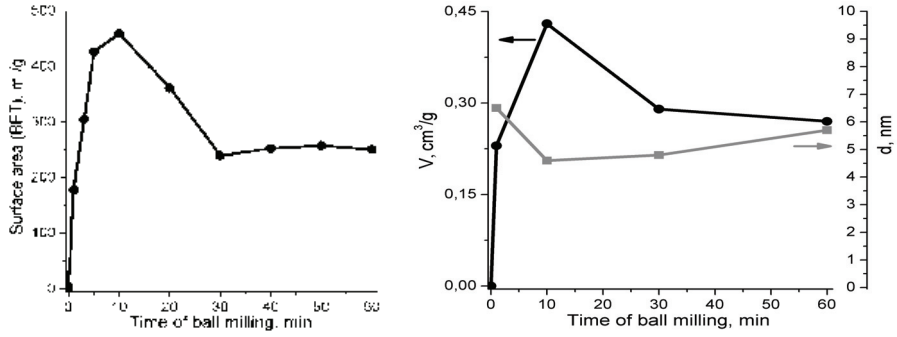
На сегодняшний день при изучении графита, по-прежнему, остается важным вопрос изменения его состава и структуры под влиянием различных внешних воздействий. В статьях [3–5] авторы изучали изменение морфологии графита при воздействии ультразвука. Было показано, что ультразвуковая обработка графита приводит к увеличению электропроводимости и плотности, что, по мнению авторов, обусловлено расслоением исходного графита в процессе ультразвуковой обработки на графеновые и нанографитовые слои.

Интенсивно развиваются подходы к изучению изменения свойств графита при механическом воздействии [6–8]. Известно, что при механическом диспергировании происходит непрерывное раскалывание частиц измельчаемого вещества с образованием новой твердой поверхности, свободной в первый момент от адсорбционных слоев и в силу этого, обладающей значительной реакционной способностью и возникновением новых активных центров различной природы. Кроме этого, механическое воздействие на материал способно приводить к изменению микроструктуры материала, что обуславливает уменьшение размера частиц и зерен, возникновение пространственных дефектов. Знание природы этих процессов играет важную роль при создании композиционных материалов с новыми свойствами.

В данной работе изучено влияние интенсивных механических воздействий (механической активации), развиваемых при обработке графита в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 на воздухе, на изменение структуры графита и его химического состава, включая состояние поверхности. Полученные результаты показали, что при проведении механической активации (МА) возможно получение окисленного разупорядоченного пористого углеродного материала, обладающего повышенной реакционной активностью и способностью к интеркаляции. В докладе будут приведены результаты изменения содержания металлов в графите в процессе МА, полученные методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, показано изменение размера частиц графита по результатам метода лазерной дифракции, его текстуры и истинной плотности.

Также в докладе будут приведены результаты рентгенографического исследования, анализа спектров комбинационного рассеяния света и электронно-микроскопических снимков высокого разрешения, что позволит проследить за структурными изменениями в графите в процессе МА.

Поскольку механическая активация графита проводилась на воздухе, то представлялось интересным изучить изменение химического состава графитовой поверхности в процессе МА, в частности оценить природу и количественное содержание кислородсодержащих групп.



а *б*

Рис. 1. Зависимость изменения удельной поверхности S_{BET} (*а*), суммарного объема пор V и среднего размера пор d (*б*) от времени механической активации

На рис. 1*а*, *б* приведены кривые изменения удельной поверхности (рис. 1*а*), суммарного объема пор и среднего диаметра пор (рис. 1*б*) графита, механоактивированного в течение 1–60 мин. Исходный графит имел удельную поверхность S_{BET} = 3 м^2/г и суммарный объем пор V_{Σ} = 0,15 см^3/г. Как видно из рис. 1, уже через 1–3 мин механического воздействия удельная поверхность S_{BET} образцов графита возрастает до 178–305 м^2/г и продолжает увеличиваться до 427–460 м^2/г при увеличении времени механической активации до 15 мин. Дальнейшее увеличение времени обработки до 30 мин приводит к снижению величины удельной поверхности до 230–250 м^2/г, которая в дальнейшем остается практически постоянной при увеличении времени механической активации до 60 мин.

Таблица

Количество кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов

Время механической активации	Количество кислородсодержащих групп, мэкв/г
Исходный графит	0,02
5 мин	0,45
10 мин	0,55
20 мин	0,47
30 мин	0,65
40 мин	0,75
50 мин	0,75
60 мин	0,8

Учитывая тот факт, что механическая активация графита проводилась на воздухе, важно было оценить изменение химии поверхности графита в процессе механической активации в окислительной среде. По методике Boehm H.P., было количественно определено содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности для исходного графита и механоактивированных образцов. Результаты представлены в таблице. Как видно из таблицы, кислородсодержащие функциональные группы практически отсутствуют на поверхности исходного графита. При проведении механической активации на воздухе суммарное количество кислородсодержащих групп монотонно возрастает до 0,8 мэкв/г при увеличении времени МА от 5 до 60 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе механической активации графита в атмосфере воздуха при ускорении мелющих тел 100 g в течение 10–60 мин. происходит окисление поверхности графита, что приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп более чем на два порядка.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) исследовано влияние процесса МА на морфологию и структуру графита. На рис. 2*а*, *б* представлены электронно-микроскопические снимки синтетического графита до (*а*) и после механической активации (*б*) в при ускорении мелющих тел 100 g в течение 60 мин.

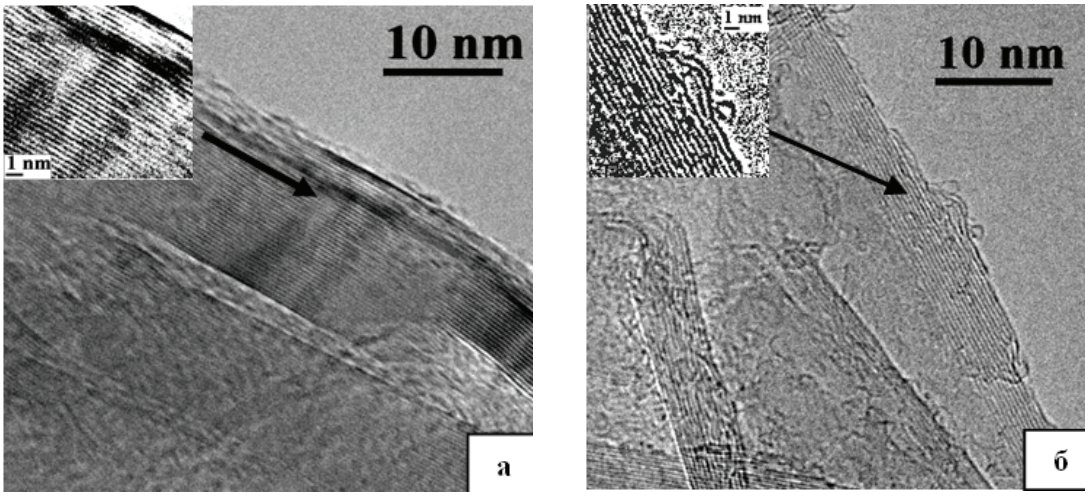


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов синтетического графита марки «осч» до (*а*) и после механической активации при ускорении мелющих тел 100 g в течение 60 мин (*б*)

На ЭМ снимках исходного графита видны протяжённые графеновые слои расположенные параллельно друг другу. В образце графита после механической активации при 100 g в течение 60 мин картина существенно меняется. Анализ ЭМ изображения показывает наличие графеновых слоёв, уложенных в пакеты с большим количеством дефектов структуры и сильной искривлённостью углеродных слоёв (рис. 2*б*). Длина графеновых пакетов находится в диапазоне 5–10 нм. Как видно из ЭМ-снимков (рис. 2*б*) для образца, механоактивированного в течение 60 мин, наблюдаются протяжённые графеновые пакеты и присутствуют графитовые кристаллиты состоящие из 10–20 графеновых слоёв. Зафиксировано также образование наноколец (возможно наносфер) размерами 1–2 нм (рис. 2*б*).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tidiani M., Lachter J., Kabre T.S., Bragg R.H.** // Carbon. 1986. V. 24. P. 447–449.
2. **Sun T., Dong L., Wang C., Guoi W. et al.** // New carbon materials. 2013. V. 28. P. 349–354.
3. **Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E. et al.** // Powder Technology. 2012. V. 221. P. 351–358.
4. **Ioni Yu.V., Tkachev S.V., Bulychev N.A., Gubin S.P.** // Inorganic Materials. 2011. V. 47. P. 597–602.
5. **Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S. et al.** // Russian Chemical Reviews. 2011. V. 80. P. 784–804.
6. **Xing T., Li L.H., Hou L. et al.** // Carbon. 2013. V. 57. P. 515–519.
7. **Antisari M.V., Montone A., Jovic N. et al.** // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 1047–1050.
8. **Chen Y., Gerald J.F.** // Applied physics letters. 1999. V. 74. P. 2782–2784.

Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Бакланова О.Н., Василевич А.В., Лавренов А.В.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: baklanova@ihcp.ru

Одним из современных направлений по созданию катализаторов процессов гидропереработки тяжелых нефтяных фракций является синтез нанесенных Ni-Mo катализаторов, при использовании в качестве носителя – углерода.

Углерод, как носитель, имеет несколько существенных преимуществ: развитая пористая текстура, возможность регенерирования активных металлов из отработанных катализаторов путем сжигания углерода. Известно, что отсутствие химического взаимодействия между активным компонентом и носителем позволяет получать при сульфидировании высокоактивную Ni-Mo-S фазу типа II. В качестве носителя для получения NiMo/C нанесенных катализаторов был выбран углеродный материал Сибунит.

Для Сибунита характерным является высокая химическая чистота (содержание углерода ≥ 99,5 %) и геометрическое соответствие структуры Сибунита и активного компонента, что обеспечивает высокую дисперсность последнего.

Текстурные характеристики выбранных Сибунитов приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, выбранные образцы Сибунита обладают развитой пористой текстурой: суммарный объем пор составляет 0,83–0,96 $см^3/г$, удельная поверхность $S_{уд}$ = 425–594 $м^2/г$. Следует отметить, что для одного из образцов Сибунита (Сиб-2) характерно присутствие в текстуре значительного количества микропор (~ 23 %).

Таблица 1

Текстурные характеристики углеродных носителей

Показатель	Сиб-1	Сиб-2
Размер частиц, мм	0,2–0,5	0,2–0,5
Удельная поверхность, $S_{уд}$, $м^2/г$	425	594
Суммарный объем пор, V_{Σ}, $см^3/г$	0,960	0,830
Объем мезопор, $V_{мез}$, $см^3/г$	0,858	0,578
Объем микропор, $V_{мик}$, $см^3/г$	0,022	0,19
Средний диаметр пор, нм	9,0	5,6

Предшественники катализаторов состава Mo-Ni/Сиб-1 и Mo-Ni/Сиб-2 готовили методом пропитки носителя по влагоёмкости водными растворами парамолибдата аммония (ПМА) $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich) и нитрата никеля (НН) $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich).

Пропитку проводили последовательно: сначала носитель пропитывали раствором ПМА, а затем пропитывали раствором НН. Образец после каждой пропитки сушили при 120°С. Предшественники катализаторов были сульфидированы при 400°С под давлением водорода 4,0 МПа потоком осерняющей смеси: 1,47 % раствор диметилдисульфида в н-гептане.

Количество металлов, нанесенных на носитель и содержание серы после проведения сульфидирования, определяли методом ICP-AES. Содержание металлов и серы на опытных образцах катализаторов составило Mo 4,2 %, Ni 1,0 %, S 3,3 %, для промышленного нанесенного катализатора содержание металлов составляло

Mo 6,5 % Ni 2,9 %, S 1,6 %.

В качестве модельного сырья использовали раствор, содержащий 1 % 1-метилнафталина (1-МН) и 1 % дибензотиофена (ДБТ) в н-гептане. Испытания проводили при температуре 320°С, давлении водорода 3,5 МПа, массовая скорость подачи сырья 2 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырье 600 (расход водорода 20 мл/мин, расход сырья 4 г/ч).

В табл. 2 и 3 приведены значения конверсии и состава продуктов реакций превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена после 3 часов испытаний. В качестве сравнения в табл. 2 и 3 приведены результаты испытаний промышленного нанесенного катализатора Ni-Mo-S/Al_2O_3 при тех же условиях.

Таблица 2

Конверсия сырья и состав продуктов реакции превращения 1-метилнафталина на катализаторах состава Ni-Mo-S/Сиб и промышленном нанесенном катализаторе

Катализатор	Ni-Mo-S/ Сиб-1	Ni-Mo-S/ Сиб-2	Ni-Mo-S/ Al_2O_3
Конверсия, %	81,0	93,2	95,1
Выход продуктов, %:			
- метилтетралин	42,3	14,1	40,8
- метилдекалин	38,7	79,2	59,2

Как видно из табл. 2, конверсия 1МН на катализаторах Ni-Mo-S/Сибунит несколько ниже, чем на промышленном образце. Однако состав продуктов реакций гидрирования 1-МН показывает, что увеличение объема микропор в носителе приводит к повышению гидрирующей способности катализатора: содержание более гидрированного продукта – метилдекалина в продуктах реакции увеличилось на 50 % по сравнению с катализатором на мезопористом носителем (Обр. Сиб-1) и на 25 % по сравнению с промышленным нанесенным катализатором.

Из анализа табл. 3 можно сделать следующие выводы. Конверсия ДБТ для всех испытанных катализаторов составляет 99,8–99,9 %. Это свидетельствует об одинаковой гидрообессеривающей активности испытанных катализаторов.

Таблица 3

Конверсия сырья и состав продуктов реакции превращения дибензотиофена на катализаторах состава Ni-Mo-S/Сиб и промышленном нанесенном катализаторе

Катализатор	Ni-Mo-S/ Сиб-1	Ni-Mo-S/ Сиб-2	Ni-Mo-S/ Al_2O_3
Конверсия, %	99,9	99,8	99,8
Выход продуктов, %:			
- бифенил	1,7	2,0	12,5
- циклогексилбензол	98,2	94,0	81,3
- бициклогексил	0,04	4,0	6,3

Снижение содержания бифенила в продуктах реакции на катализаторах Ni-Mo-S/Сибунит до уровня 1,7–2,0 %, свидетельствует о более высокой активности этих катализаторов в реакции гидрогенолиза по сравнению с промышленным катализатором Ni-Mo-S/Al_2O_3, для которого содержание бифенила в продуктах реакции составляет 12,5 %.

СИНТЕЗ КАРБИДСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Бакланова О.Н., Василевич А.В., Тренихин М.В., Лавренов А.В.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: baklanova@ihcp.ru

Карбиды молибдена в последние годы все более широкое применение. Это связано с их уникальной электронной структурой, схожей со структурой благородных металлов. Карбиды молибдена рассматриваются как перспективные катализаторы, которые могут заменить дорогостоящие благородные металлы (Pt, Pd и Ir) [1]. Карбиды молибдена показывают хорошую каталитическую активность и селективность в реакциях гидрирования, гидродесульфуризации, гидродеазотирования, гидродеоксигенации, изомеризации, сухого риформинга метана, ароматизации алканов, в реакции Фишера-Тропша, и др. [2–4].

Традиционный метод получения карбида молибдена основан на многочасовой температурно-программируемой реакции MoO_3 с углеродсодержащими газами, такими как ацетилен, метан, этан, пропан, бутан или их смесями при высокой температуре (800–1200°C) с последующей стадией пассивации [5]. В работе представлен одностадийный способ получения карбида молибдена и карбидсодержащего композита методом механической активации при комнатной температуре.

Преимуществом данного способа являются получение карбидов Mo высокоэкологичным методом одностадийного твердофазного синтеза при проведении механической активации смеси исходных компонентов в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2 планетарного типа при комнатной температуре, в течение 15–30 мин.

Две серии образцов были синтезированы путем механической активации на воздухе и в атмосфере инертного газа. Порошки оксида молибдена (IV), цинка и сажи с различным молярным соотношением были подвергнуты механической активации на воздухе при ускорение мелющих тел 1000 м/с^2, в течение 15 мин (Образец-1). Образец-2 был получен путем пропитки технического углерода (П145) 16 %-ным водным раствором гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ по влагоемкости. Механическую активацию проводили в инертной атмосфере (аргон) при ускорении мелющих тел 1000 м/с^2, в течение 30 мин.

Механоактивированный образец-2 подвергали термообработке при 800°C в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование полученных образцов и определен их фазовый состав.

На рис. 1*а–г* представлены электронно-микроскопические снимки карбидсодержащего углеродного композита после стадии механической активации (МА) и термообработки в инертной атмосфере. Установлено, что размеры первичных частиц карбида молибдена после МА составляют 5–10 нм, причем наблюдаются как конгломераты частиц сложного состава, так и отдельно расположенные частицы фаз Mo_2C и Fe_2MoC. После прокаливания образца размеры частиц карбидов молибдена и железа уменьшились до 2–5 нм (рис. 1*а*, *г*).

Анализ рис. 1*г*, свидетельствует о присутствии в данном катализаторе развитой мезопористой структуры, которая, вероятно, определяется мезопористой структурой исходной углеродной матрицы, в которую при МА внедряются частицы карбидов молибдена и железа. Следует отметить равномерное распределение частиц Mo_2C и Fe_2MoC по углеродной матрице.

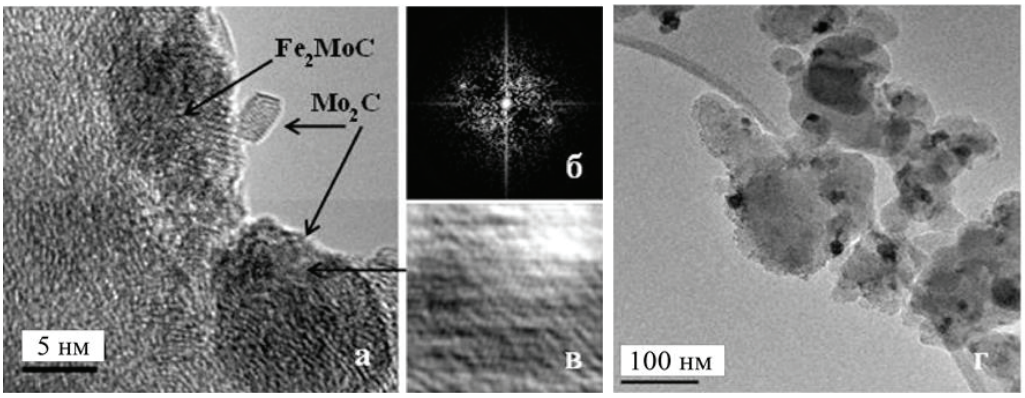


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки карбидсодержащего углеродного композита полученного методом механической активации и термообработкой в инертной атмосфере; электронограмма (*б*) и изображение кристаллической решетки (*в*) Mo_2C, полученные с участка, отмеченного стрелкой

Отличительными признаками данного метода синтеза являются использование в качестве источника углерода технического углерода марки П-145 с размерами частиц 18–22 нм и применение интенсивного механического воздействия при центростремительном ускорении мелющих тел не менее 1000 м/с^2 в течение 30–60 мин.

Каталитическая активность образца-2 была оценена в реакции гидродесульфуризации 1 % дибензотиофена (ДБТ) в н-гептане. Каталитические испытания проводили при температуре 320°С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч$^{-1}$ и отношении водород/сырье, равном 600.

Конверсия ДБТ в течение всего времени испытания (6 ч) практически не меняется и остается на уровне 80–85 %. Продуктами реакции ДБТ являются бифенил (БФ) и циклогексилбензол (ЦГБ), причем содержание БФ в составе продуктов реакции при увеличении времени контакта от 2 до 6 ч возрастает от 30 % до 70 %, а содержание ЦГБ в течение всего времени протекания реакции не превышает 9 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Xia Z.P., Shen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q.** // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 453. P. 185.
2. **Furimsky E.** // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 240. P. 1.
3. **Puello-Polo E., Brito J.L.** // Catalysis Today. 2010. V. 149. P. 316.
4. **Szymanska-Kolasa A., Lewandowski M., Sayag C. et al.** // Catalysis Today 2007. V. 119. P. 35.
5. **Liu X.F., Nie H., Zhang L., Gao X.D.** // Petrol Process Petrochem. 2004. V. 35. P. 7.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДА И УРАНА ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В ПАРАХ ВОДЫ

Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.
(ФГБОУ ВО «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства РФ по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», г. Екатеринбург, Россия;
(ФГБОУ ВО «Уральский государственный аграрный университет», г. Екатеринбург, Россия)
e-mail: NMBarbin@mail.ru

В настоящее время в мире существует пять типов ядерных реакторов. Это реактор ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор), РБМК (реактор большой мощности канальный), реактор на тяжелой воде, реактор с шаровой засыпкой и газовым контуром, реактор на быстрых нейтронах. Наиболее распространены в России реакторы на тепловых нейтронах, в которых замедлителем и теплоносителем является обычная вода (ВВЭР) и водографитовые реакторы, в которых в качестве замедлителя выступает графит[1].

По состоянию на 2014 год в России эксплуатируется одиннадцать энергоблоков с РБМК-1000 на трех АЭС: Курской, Ленинградской, Смоленской [1].

Реактор РМБК-1000 представляет собой цилиндр диаметром 11,8 м и высотой 7 м, сложенный из графитовых блоков. Через каждый блок проходит сквозное отверстие – канал. Всего 1872 отверстия: 1661 предназначены для кассет с ядерным топливом, 221 для управляющих стержней содержащих поглотитель нейтронов (кадмий, бор). Надежность графитовой кладки является одним из факторов, определяющих безопасность работы АЭС.

Особо опасными радиоактивными веществами, присутствующим в реакторном графите являются изотопы урана.

Природный уран представляет собой смесь трех изотопов: ^{234}U(0,006 %), ^{235}U(0,7 %), ^{238}U(99,3 %). Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 227–240 [2].

Уран является основным энергетическим сырьем для получения ядерного горючего.

Периоды полураспада радионуклидов урана составляют $4{,}468\cdot10^{-9}$ лет для ^{238}U, $2{,}342\cdot10^{-7}$ лет для ^{236}U, $7{,}038\cdot10^{-8}$ лет ^{235}U [3].

Величина всасывания урана в организме при различных путях поступления зависит от растворимости его соединений. У взрослых людей в организме задерживается в среднем 1,1 %, у подростков 1,8 % суточного поступления [2].

Острая и хроническая интоксикация характеризуется политропным действием урана на различные органы и системы. Растворимые и нерастворимые соединения урана вызывают однотипный характер поражения, разница заключается лишь в скорости интоксикации и степени тяжести поражения. В ранние сроки воздействия преобладает химическая токсичность элемента, в поздний период оказывает действие радиационный фактор. При длительном поступлении в организм труднорастворимых соединений урана, когда наблюдается биологическое действие урана, как α-излучателя, развивается хроническая лучевая болезнь [2].

С помощью программы TERRA были произведены расчеты, методом термодинамического моделирования. Исследовалось поведение урана и углерода в радиоактивном графите при его нагревании в парах воды. Программа предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния с использованием модели идеального газа. В программу для работы с часто применяемыми простыми веществами встроена простая, открытая для расширения база данных [4–12].

Термодинамическое моделирование проводилось в парах воды. Диапазон температуры: 373–3273 К. Содержание углерода в системе составляло 5 г, воды – 15 г и урана – 0,00058 г.

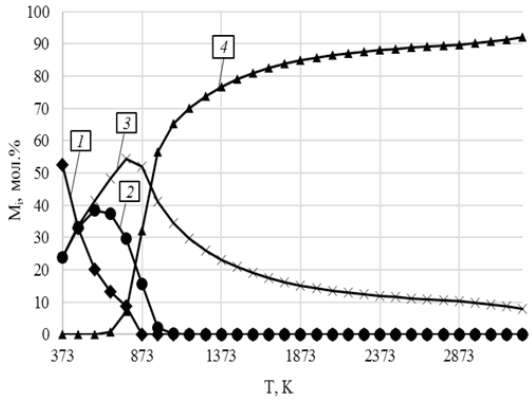


Рис. 1. Распределение углерода по фазам:
1 – С (конд.); *2* – CH_4; *3* – CO_2; *4* – CO

Распределение углерода по фазам в рассматриваемой системе представлено на рис. 1. В интервале температур от 373 К до 573 К уменьшается содержание конденсированного углерода (52,59–20,15 мол. дол.), увеличивается содержание газа CH_4 (23,73–38,3 мол. дол.) и увеличивается содержание газа CO_2 (23,73–41,42 мол. дол.). При дальнейшем увеличении температуры до 773 К содержание газа CH_4 уменьшается до 29,64 мол. дол., увеличивается содержание газа CO_2 (41,42–54,45 мол. дол.), увеличивается содержание газа CO до 7,17 мол. дол. При повышении температуры на 100 К практически полностью сгорает конденсированный С, уменьшается содержание газообразного CO_2 (54,45–52,1 мол. дол.), газообразного CH_4 (29,64–15,69 мол. дол.) и увеличивается содержание газообразного CO до 32,19 мол. дол. В диапазоне температур от 873 К до 1073 К практически полностью сгорает газообразный CH_4. При температуре от 873 К до 3273 К уменьшается содержание газообразного CO_2 до 7,91 мол. дол. и увеличивается содержание газообразного до 92,08 мол. дол.

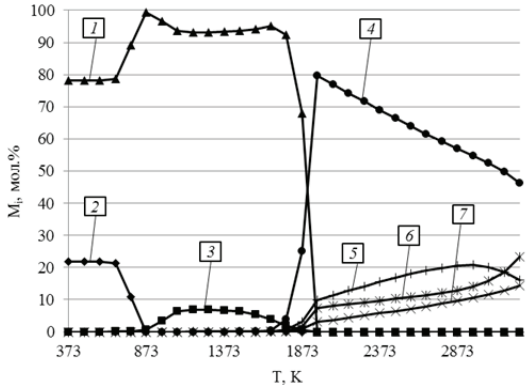


Рис. 2. Распределение урана по фазам:
1 – UO_2 (конд.); *2* – UO_2Cl_5 (конд.);
3 – $CaUO_4$ (конд.); *4* – UO_3; *5* – UO_3^-;
6 – UO_2^+; *7* – UO_2

Распределение урана по фазам представлено на рис. 2. При температуре от 373 К до 673 К весь уран находится в конденсированной фазе в виде UO_2 (78,1 мол. дол.) и UO_2Cl_5 (21,3 мол. дол.). При повышении температуры от 673 К до 873 К практически полностью сгорает конденсированный UO_2Cl_5 и увеличивается содержание конденсированного UO_2 до 99,3 мол. дол. В интервале температур от 873 К до 1273 К уменьшается содержание конденсированного UO_2 до 93,1 мол. дол. и увеличивается содержание конденсированного $CaUO_4$ до 6,84 мол. дол. При температуре от 1273 К до 1673 К увеличивается содержание конденсированного UO_2 на 1,94 мол. дол. и уменьшается содержание конденсированного $CaUO_4$ на 3 мол. дол. В диапазоне температур от 1673 К до 1973 К практически полностью сгорает конденсированный UO_2 и конденсированный $CaUO_4$. В этом же интервале температур увеличивается содержание газообразного UO_3 до 79,67 мол. дол., ионизированного UO_3^- до 9,85 мол. дол., ионизированного UO_2^+ до 7,35 мол. дол., газообразного UO_2 до 3,11 мол. дол. При температуре от 1973 К до 2973 К уменьшается содержание газообразного UO_3 (79,6–54,7 мол. дол.), увеличивается содержание газообразного UO_2 (3,11–10,51 мол. дол.), увеличивается содержание ионизированного UO_3^- (9,8–20,7 мол. дол.), увеличивается содержание ионизированного UO_2^+ (7,3–13,9 мол. дол.). В интервале температур от 2973 К до 3273 К уменьшается содержание газообразного UO_3 (54,7–46,1 мол. дол.), увеличивается содержание газообразного UO_2 (10,51–14,4 мол. дол.), уменьшается содержание ионизированного UO_3^- (20,7–15,9

мол. дол.), увеличивается содержание ионизированного UO_2^+ (13,9–23,2 мол. дол.).

Выделим фазовые состояния углерода и урана в температурных диапазонах. В диапазоне температур от 373 К до 873 К углерод находится в переходной фазе, т. е. происходит образование газовой фазы: уменьшается содержание конденсированного углерода практически до нуля и увеличивается содержание газообразного CO. В этом же диапазоне температур уран находится в конденсированном состоянии: уменьшается содержание конденсированного UO_2Cl_5 практически до нуля и увеличивается содержание конденсированного UO_2. При температуре от 873 К до 1673 К углерод полностью переходит в газовую фазу: увеличивается содержание газообразного CO и уменьшается содержание газообразного CO_2. В этом же температурном интервале уран находится в конденсированном состоянии в виде газообразных UO_2 и $CaUO_4$. В диапазоне температур от 1673 К до 3273 К углерод находится в газовой фазе в виде газообразных CO и CO_2. В этом же диапазоне температур уран находится в переходной фазе в виде газообразных UO_3, UO_2 и ионизированных UO_3^-, UO_2^+.

В результате проведенной работы было определено, что при высокой температуре углерод и уран находятся в виде газа. Данный газ в случае разрушения ядерного реактора может быть перенесен в окружающее пространство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Росатом: Производство электроэнергии (URL: http://www.rosatom.ru).
2. **Баженов В.А., Булдаков Л.А., Василенко И.Я. и др.** Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. Л.: Химия. 1990. 464 с.
3. Table of Radionuclides. Gif-Sur-Yvette Cedex, France: CEA (Commissariat à L'énergie Atomique). 1999. ISBN-2-7272-0201-6. 62 p. (http://www.nucleide.org/DDEP_WG/introduction.pdf).
4. **Белов Г.В., Трусов Б.Г.** Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана. 2013. 96 с.
5. **Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23. № 10. С. 38–47.
6. **Кобелев А.М., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Расчет теплофизических свойств при нагревании системы радиоактивный графит-пары воды // Всероссийская конференция XXXI «Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск. 2014. Доклад № 8-7-13. С. 525–527.
7. **Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Барбин Н.М. и др.** // Техносферная безопасность. 2014. № 1 (2). С. 34–39.
8. **Кобелев А.М., Сидаш И.А., Барбин Н.М., Опарин И.Д.** Сравнительный термодинамический анализ поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа или в парах воды // Сб. докл. междунар. науч.-практ. конф. «Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло: прошлое, современное состояние, будущее». Екатеринбург: УрФУ. 2014. Ч. 1. С. 276–282.
9. **Кобелев А.М., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Расчет теплофизических свойств системы радиоактивный графит-пары воды при нагревании // Сб. докл. Всерос. конф. «XXXI Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: ИТ СО РАН. 2014. С. 204.
10. **Кобелев А.М., Сидаш И.А., Барбин Н.М.** и др. // Техносферная безопасность. 2015. № 1 (6). С. 27–31.
11. **Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония, америция и европия при горении радиоактивного графита в парах воды // Сб. докл. Междунар. конф. «IX Семинар вузов по теплофизике и энергетике». Казань: КГЭУ. 2015.
12. **Барбин Н.М., Сидаш И.А., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т. 23. № 11. С. 52–60.

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЗА СЧЕТ ПРИВЛЕЧЕНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Барнаков Ч.Н., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Усов О.М., Козлов А.П.

(Институт углехимии и химического материаловедения ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», г. Кемерово, Россия)

e-mail: barnakov@rambler.ru

Каменноугольный пек в наиболее значительных масштабах применяется в качестве связующего в производстве электродов, а также как сырье замедленного коксования в производстве игольчатого кокса. В промышленности каменноугольный пек обычно получают дистилляцией каменноугольной смолы (КС), но могут быть использованы также отдельные ее фракции, в частности, антраценовая (АФ). Получение пека может быть осуществлено также методами термокрекинга и термоокисления.

КС получается в процессе пиролиза угля при производстве кокса. Потребности в КС как сырье для получения каменноугольного пека превышают ее производство. Для уменьшения расхода смолы предлагается использовать добавки различных фракций каменноугольной смолы и нефти.

С целью расширения сырьевой базы производства каменноугольного пека в данной работе исследованы смеси КС и АФ с побочными продуктами химической промышленности, в качестве которых рассмотрены талловое масло (ТМ), смола полукоксования (СПК), кубовый остаток ректификации стирола (КОРС). ТМ является продуктом лесохимической промышленности и получается в процессе переработки целлюлозы; СПК относится к продуктам коксохимической промышленности и выделяется при пиролизе угля в процессе получения полукокса; КОРС является, в основном, олигомерным отходом производства стирола.

Пек получали методом окисления кислородом воздуха. Начальная температура окисления 260–270°С, конечная – 360–370°С; скорость подачи воздуха 63 л/час; время окисления 20–40 минут. По сравнению с термокрекингом метод термоокисления позволяет получить пек с более высоким выходом и КО и пониженным содержанием бенз(а)пирена [1, 2]. Ультразвуковую (УЗ)-обработку исходной смеси проводили с использованием лабораторного ультразвукового диспергатора мощностью 700 Вт в течение 1–3 часов, по предварительным данным, время 3 часа для УЗ обработки является оптимальным.

Результаты получения пеков с использованием исследуемого сырья представлены в таблице.

Видно, что уже при незначительном времени окисления из СПК получается пек с достаточно высокими характеристиками (образец 1). Использование смеси СПК с СК увеличивает выход пека и КО (образцы 2, 3) в зависимости от соотношения компонентов.

Использование в качестве сырья смеси СПК с ТМ также позволяет получить связующий пек с характеристиками, зависящими от соотношения компонентов.

Небольшая добавка ТМ в смолу полукоксования (смесь ТМ/СПК 1/6, образец 4) увеличивает выход и Тр пека по сравнению с пеком из СПК без ТМ (образец 1), однако КО пека при этом понижается. При большом избытке ТМ (ТМ/СПК 6/1, образец 5) в результате термоокисления получается мягкий пек, характеристики которого не определялись. УЗ-обработка смеси ТМ/СП 1/6 (образец 6) позволяет получить пек с близкими характеристиками за более короткое время окисления.

При использовании в качестве сырья смеси ТМ с АФ при соотношении компонентов 1/1 (образец 7), при термоокислении также получается мягкий пек с КО всего 17,5 %. Обработка УЗ смеси АФ/ТМ в соотношении 1/1 (образец 8) вызывает некоторое повышение выхода пека, но пек остается мягким.

Таблица

Характеристика пеков

№	Исходная смесь	Время окисления, минут	Выход пек / жидкий продукт, % / %	Тр*, °С	Содержание фракции, %				Зола, %	КО, %
					α	α1	β	γ		
1	СПК	20	30,2/64,0	75	20,0	1,9	37,4	42,6	0,04	40,8
2	СПК/КС 1/1	45	34,1/62,0	73	19,1	2,3	37,9	43,0	0,04	42,6
3	СПК/КС, ½	45	46,1/52,6	78	22,6	2,1	41,1	36,3	0,07	48,4
4	ТМ/СПК 1/6	30	35,0/54,2	93	11,1	0,45	38,2	50,7	0,31	34,2
5	ТМ/СПК 6/1, УЗ	30	46,8/41,5	мягкий	–	–	–	–	–	–
6	ТМ/СПК 1/6, УЗ	20	35,2/51,4	85	2,2	0,34	45,7	52,2	0,18	32,4
7	ТМ/АФ 1/1	30	29,6/68,5	мягкий	–	1,7	–	–	0,03	17,5
8	ТМ/АФ 1/1, УЗ	30	32,8/60,3	мягкий	–	–	–	–	–	–
9	КОРС	35	26,0/73,4	53	0,4	–	45,0	54,6	следы	21,0
10	КОРС/КС 1/1, УЗ	20	26,1/не опр.	92	5,8	0,2	49,4	44,8	0,12	34,3
11	КОРС/КС 1/1, УЗ	40	24,7/не опр.	104	12,7	0,4	47,8	39,5	0,25	40,5

Примечание: *По методу «Кольцо-Стержень»

Пек, полученный из КОРС (образец 9), характеризуется небольшим выходом и КО. Добавление к КОРС каменноугольной смолы до соотношения 1/1 и УЗ-обработка смеси при последующем термоокислении в течение 20 минут приводит к увеличению температуры размягчения получаемого пека и увеличению его КО, не изменяя выход продукта (образец 10). Увеличение продолжительности термоокисления еще более увеличивает КО и Тр (образец 11).

Кроме влияния на характеристики пека, УЗ-обработка приводит к значительному снижению содержания бенз(а)пирена как в исходной смеси, так и, соответственно, в получаемых пеке и жидких продуктах. Результаты определения бенз(а)пирена для смеси ТМ/АФ 1/1 (образец 8) показали, что после УЗ-обработки содержание бенз(а)пирена в смеси снижается почти в 2 раза – с 7,1 до 3,9 г/кг.

После термоокисления обработанной УЗ смеси в полученном пеке содержание без(а)пирена составило 4,2 г/кг, а в легкой фракции – 1,6 г/кг, что ниже, чем можно было ожидать с учетом его содержания в исходном сырье и выхода этих продуктов. Данный факт подтверждает снижение количества бенз(а)пирена при термоокислении.

Выводы

1. Показана возможность снижения расхода коксохимической смолы и антраценовой фракции и расширения сырьевой базы для получения связующего пека за счет смолы полукоксования, кубового остатка ректификации стирола и таллового масла.

2. Ультразвуковая обработка сырья при последующем его окислении кислородом воздуха повышает выход пека по сравнению с прямым окислением кислородом воздуха, при этом выход пека можно регулировать по температуре его размягчения, изменяя продолжительность термоокисления. С увеличением времени окисления температура размягчения и коксовый остаток пеков увеличиваются, но выход пека при этом снижается.

3. Ультразвуковая обработка сырья приводит к снижению концентрацию бенз(а)пирена в исходном сырье и получаемых пеке и легкой фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н.** // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 16–24.
2. **Сидоров О.Ф.** // Кокс и химия. 2013. № 2. С. 25–32.

ДВА МАРШРУТА ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МАССИВНЫХ СПЛАВАХ

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.
(ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: bauman@catalysis.ru

Спектр применения наноструктурированных форм углерода стремительно расширяется с каждым годом. Углеродные нанотрубки и нановолокна с успехом применяют в составе различных композиционных материалов на основе полимеров, цементного камня, керамики и т. д. [1]. Наиболее технологичным представляется процесс каталитического получения углеродного материала, идущий в соответствии с механизмом карбидного цикла [2]. Данный процесс может также служить основой для разработки технологий в области защиты окружающей среды [3]. Вовлечение хлорпроизводных углеводородов в производство углеродных наноразмерных продуктов (УНП) открывает перспективу совмещения его с другим важным процессом – утилизацией опасных отходов хлорорганического синтеза. По разным оценкам, в России накоплено не менее 1 млн. тонн таких отходов, представляющих чрезвычайные трудности для переработки и утилизации.

Процесс переработки отходов хлорорганического производства может быть катализирован с использованием массивных сплавов на основе никеля Ni-M [4]. Активность и производительность данных систем существенно зависит от состава массивного предшественника и эффективности протекания процесса углеродной эрозии [5].

В то же время было обнаружено, что в ходе разложения хлоруглеводородов и их смесей на системах Ni-M имеет место процесс их термической деструкции на каталитически инертных подложках (кварц), в результате чего происходит формирование субмикронных углеродных нитей. Например, при проведении длительных ресурсных испытаний по разложению 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) на массивном сплаве Ni-Cr было зафиксировано накопление углеродного продукта на стенках кварцевого реактора (в горячей зоне, свободной от катализатора). При изучении образца методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) оказалось, что продукт является структурированным и не содержит аморфной части, обычно присущей сажевым отложениям. По данным СЭМ (рис. 1), углеродный материал, образовавшийся на кварцевой стенке реактора, практически на 100 % состоит из углеродных нитей, имеющих близкий диаметр (0,2–0,3 мкм). Металлических частиц, которые могли бы катализировать образование таких нитей, в составе продукта найдено не было.

Формирование углеродных нитей также наблюдается в условиях некаталитической деструкции отходов производства винилхлорида и хлорметанов (рис. 2). Характерной особенностью морфологии таких нитей является наличие «наплывов», иногда имеющих полусферическую форму. Во всех рассмотренных случаях (деструкция ДХЭ и отходов хлорорганического синтеза) углеродные отложения имеют направленный характер роста, а образующиеся углеродные нити характеризуются близким диаметром (не более 2 мкм).

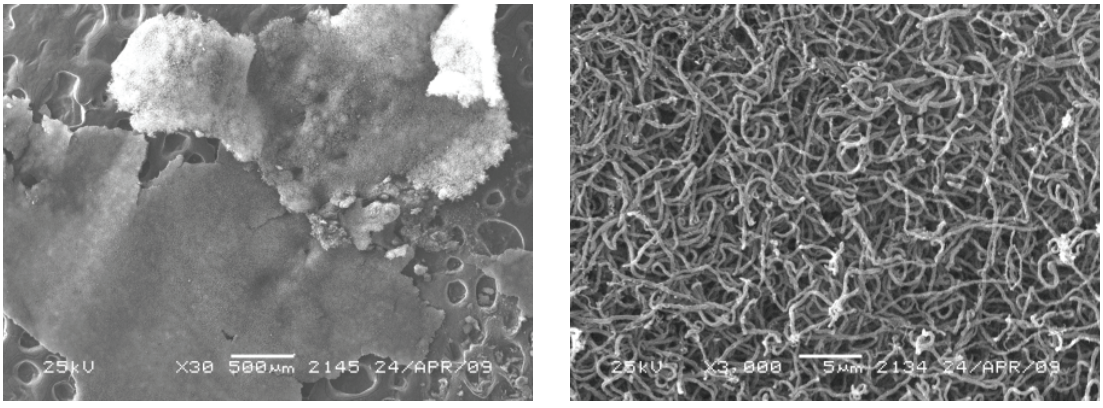
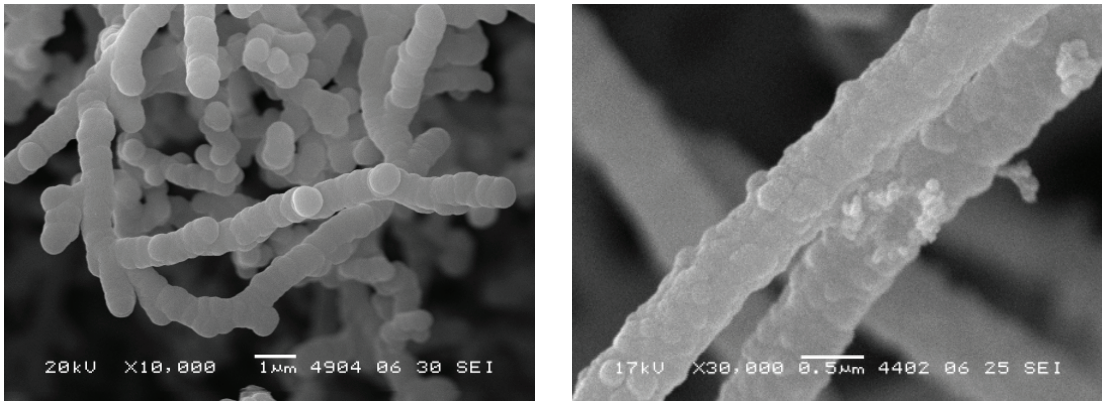


Рис. 1. Снимки СЭМ углеродных отложений,
образовавшихся кварцевой подложке в ресурсных испытаниях.
Разложение реакционной смеси: ДХЭ – 7 об. %, H_2 – 38 об. %, Ar – 55 об. % при T = 650°C



а *б*

Рис. 2. Структурированный углеродный продукт некаталитической природы, образовавшийся на поверхности кварца (стенка реактора) в результате термической деструкции отходов производства винилхлорида (*а*) и хлорметанов (*б*). T = 600°C, C(H_2) = 37 об. %

В докладе будет рассмотрен возможный механизм процесса структурной самоорганизации углеродных нитей, образующихся в результате термической деструкции хлорзамещенных углеводородов и их смесей на каталитически инертных подложках. Отдельное внимание будет уделено особенностям морфологии образующегося углеродного материала.

Работа выполнена при поддержке проекта Базового Бюджетного финансирования РАН (проект № V.45.3.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Раков Э.Г.** // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 27–47.
2. **Чесноков В.В., Буянов Р.А.** // Успехи Химии. 2000. № 7. С. 675–692.
3. **Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А.** // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598–603.
4. **Mishakov I.V., Bauman Y.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A.** // Topics in Catalysis. 2013. V. 56. P. 1026–1032.
5. **Grabke H.J.** // Materials and Corrosion. 1998. V. 49. P. 303–308.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Бейлина Н.Ю., Черненко Д.Н., Черненко Н.М.
(АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: beilinan@mail.ru

Разработка технологии и организация производства углеродных тканей из гидратцеллюлозного (ГЦ) сырья в России были осуществлены в 60–70 годах прошлого века. Созданное производство удовлетворяло потребности промышленности в углеродных тканях данного вида. Поэтому развёрнутых исследований по усовершенствованию технологии получения ГЦ-тканей в качестве специального прекурсора для углеродных тканей не проводилось. В 80-х годах эти работы были полностью прекращены из-за отсутствия сырья и потребителей продукции, а действующие на тот период производства углеродных тканей в настоящее время оказались за границей. Отсутствие в настоящее время в российской промышленности производства ГЦ-волокон и тканей, нестабильность зарубежных поставок, а также различие качества поставляемого сырья – вискозной кордной нити от различных поставщиков, сделало актуальной разработку технологии, которая обеспечивает получение стабильного высококачественного углеродного волокна из ГЦ-волокон различного целлюлозного сырья. Интенсификация процесса потребовала разработки и создания нового высокопроизводительного оборудования непрерывного действия для карбонизации ГЦ-тканей, в котором задействованы механизмы ускорения процесса тепломассопереноса с увеличением температуры нагрева в направлении транспортирования исходного материала через реакционную камеру.

В процессе разработки комплексного технологического процесса и оборудования технологической линии получения прочной углеродной ткани из ГЦ сырья различной природы выявлены физико-химические закономерности основных стадий и разработаны для них температурные и временные режимы:

- предварительная термическая обработка (ПТО) в течение 3 мин при 150°С (релаксация термообработкой);

- тепловлажностная обработка (ТВО) ГЦ-ткани в 10 %-ном водном растворе тиосульфата натрия при 80–100°С в течение 20–30 мин (релаксация ТВО);

- вентилируемая сушка при 100–105°С до постоянного веса (в течение до 25 мин);

- пропитка катализатором карбонизации на поверхности и пор ГЦ-волокна при 100°С в 17 %-ном водном растворе хлористого аммония и диаммоний фосфата (ХА + ДАФ) в течение 20–30 мин;

- обработка горячим паром при 120–130°С в течение 20–30 мин;

- вентилируемая сушка при 100–105°С до постоянного веса (до 25 мин);

- карбонизация ГЦ-ткани-прекурсора в реакционной камере малого объёма

с перфорированным экраном при 5-ти зонном нагреве до 320–360°С и скорости транспортирования 25 м/час;

- графитация карбонизованной ткани в инертной атмосфере при 2350–2400°С и скорости транспортирования 25 м/час.

Ранее проведенными исследованиями [1, 2] было показано, что процесс предварительной отделки исходной ГЦ ткани влияет на прочность графитированной ткани. Установлены параметры термического и тепловлажностного активирования ГЦ-волокна температура, состав и концентрации релаксационных растворов, влияющих на увеличение реакционной активности ГЦ ткани и на последующие процессы ее химико-термического превращения в прочную углеродную. Показано, что более полный эффект повышения прочности достигается при катализе процесса карбонизации активированного ГЦ волокна комплексным катализатором, включающим галоген- и фосфорсодержащие соединения, которые синергетически увеличивают активность каталитических реакций, и при которых продукты термического разложения катализатора удаляются из зоны реакции при возможно более низких температурах графитации. Показано, что при нанесении катализатора на отделанную ГЦ ткань важным является его осаждение на ткани в виде стекловидной аморфной плёнки на внешней и внутренней поверхности волокон.

Выявлена закономерность зарождения начальной стадии термохимического превращения ГЦ волокна в углеродное волокно: реакции пиролиза начинаются в наименее структурно-упорядоченных участках волокнистой целлюлозы, которые остаются аморфными после завершения процессов термического и тепловлажностного воздействия. На основании установленной закономерности разработан эффективный полихронный механизм термодеструкции волокнистой целлюлозы, в соответствии с которым происходит псевдоморфное превращение ГЦ-волокна в углеродное.

Впервые было установлено увеличение интенсивности процесса непрерывной карбонизации ГЦ-ткани, проявляющееся с повышением скорости нагревания ткани, при удалении летучих продуктов пиролиза непосредственно из температурной зоны их образования, что сокращает длительность их взаимодействия с карбонизуемой тканью и снижает их давление над тканью в реакционной зоне.

Установлено повышение физико-механических характеристик и степени структурного совершенства, получаемых графитированных волокон с увеличением скорости нагрева, сокращением длительности взаимодействия летучих продуктов пиролиза с карбонизуемой ГЦ-тканью.

Проведенные комплексные исследования физико-химических особенностей выше перечисленных процессов позволили разработать способ, технологическую схему и технологическое оборудование для получения из ГЦ-волокна различной структуры и свойств графитированной ткани с повышенной структурной упорядоченностью и высокими физико-механическими характеристиками [2–5]. Способ включает предварительную термическую, тепловлажностную обработку, нанесение катализатора, сушку, непрерывную карбонизацию и графитацию. Способ и оборудование прошли проверку на опытном производстве АО «НИИграфит».

В составе разработанной комплексной технологической линии осуществлен процесс непрерывной карбонизации ГЦ-ткани с высокими скоростями подъёма температуры и транспортирования через реакционную камеру, с удалением летучих продуктов из температурных зон их образования, исключающим их возврат в реакционную камеру. Это обеспечило увеличение производительности изготовления карбонизованной ткани не менее чем в три раза, по сравнению с ранее действующим производством, что впервые позволило совместить в поточном производстве операции карбонизации и графитации ткани.

Разработаны технологический процесс получения углеродной ткани ТП № 00200851-22-2012, технические условия ТУ 1916-032-00200851-2010, исходные данные для технологического регламента и эскизы конструкционно-технологической схемы на проектирование технологической линии непрерывного процесса получения углеродной ткани производственного масштаба.

Проведение эксперимента в лабораторных условиях и на опытной установке АО «НИИграфит», созданной для реализации разработанного технологического процесса, показало, что из исходных ГЦ тканей различных производителей возможно получение графитированной ткани повышенного качества, в сравнении с ранее получаемой углеродной тканью марки ТГН-2М.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 49–55.
2. **Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М. и др.** Патент РФ № 2502836. Способ получения углеродных волокнистых материалов из вискозных волокон. 2013.
3. **Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М. и др.** Патент РФ № 2534784. Установка для термической обработки углеродсодержащих волокнистых материалов. 2014.
4. **Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М.** Патент РФ № 2506356. Установка карбонизации волокнистых вискозных материалов для получения комбинированных углеродных нитей. 2014.
5. **Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М., Елизаров П.Г.** Патент РФ № 2520982. Способ карбонизации вискозных волокнистых материалов в процессе получения углеродных волокон. 2014.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ И АДСОРБЕНТОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В., Стариченко Н.С.
(АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит» г. Москва, Россия)
e-mail: beilinan@mail.ru

Углеродные молекулярные сита (УМС) – аморфные углеродные материалы с развитой системой наноразмерных пор, предназначенные для применения в системах короткоцикловой безнагревной адсорбции, позволяют разделять компоненты газовых смесей в зависимости от размеров и формы молекул. УМС находят свое применения для решения задач концентрирования и выделения из смесей чистых газов – азота, водорода, ксенона и других.

Несмотря на наличие в России достаточно большого количества научно-исследовательских работ по данной тематике производство УМС с повышенным ресурсом использования с размерами пор до 10 Å до настоящего времени не создано.

Существующие синтетические цеолиты имеют по сравнению с углеродными молекулярными ситами пониженный ресурс использования, могут быть необратимо загружены влагой, пригодны для получения чистого кислорода, но не пригодны для получения чистого азота и метана.

Для решения проблемы создания производства отечественных УМС нами были разработаны рецептуры материалов, способы их изготовления, выбрано недефицитное отечественное сырье, подобрано стандартное и сконструировано новое оборудование, обеспечивающее реализацию принципов и способа изготовления [1, 2].

Ключевой научно-технической проблемой создания производства УМС, как и других пористых углеродных материалов (ПУМ) является разработка принципиального технического решения (технологической схемы и технологического процесса), которое позволило бы осуществить в едином технологическом комплексе производство продукции широкой номенклатуры и свойств, например адсорбентов с регулируемой пористостью.

Предлагаемая нами технология позволяет обеспечить получение прочных гранул УМС регулируемой пористости в интервале 0,3–1,0 нм из древесного или каменного угля через стадии его термической обработки, размола до заданной величины тонкой фракции, смешения с каменноугольным пеком и порообразующими модификаторами, грануляции и одностадийной термообработки, без применения дополнительных модификаторов после термообработки. Требуемая пористость формируется заданной рецептурой смеси, параметрами формования (прессования), условиями термической обработки. Технологией обеспечивается также длительное сохранение свойств УМС и их разделительной способности, низкая истираемость при использовании в условиях короткоцикловой адсорбции.

Технология размола исходного углеродного сырья, многостадийное смешивание компонентов, прессование и термическая обработка гранул при определенных условиях, обеспечивает формирование в процессе низкотемпературного обжига пор наноразмера.

Углеродные молекулярные сита, полученные таким образом, имеют очень мелкие поры (нанопоры) размером от 3 до 10 Å.

Контроль размера пор осуществляется факультативно в процессе отработки технологии получения продукции при помощи метода капиллярной конденсации (прибор ASAP 2020) метода контактной эталонной порометрии.

Размер нанопор диаметром от 0,3 до 0,7 нм регулярно контролируется при анализе

удельной поверхности и сорбционного объема УМС по БЭТ на приборе Газометр ГХ-1, путем регистрации бимодального распределения пор при десорбции аргона. Морфология УМС представлена на фотографиях. Особенностью структуры является наличие мезофазных структур.

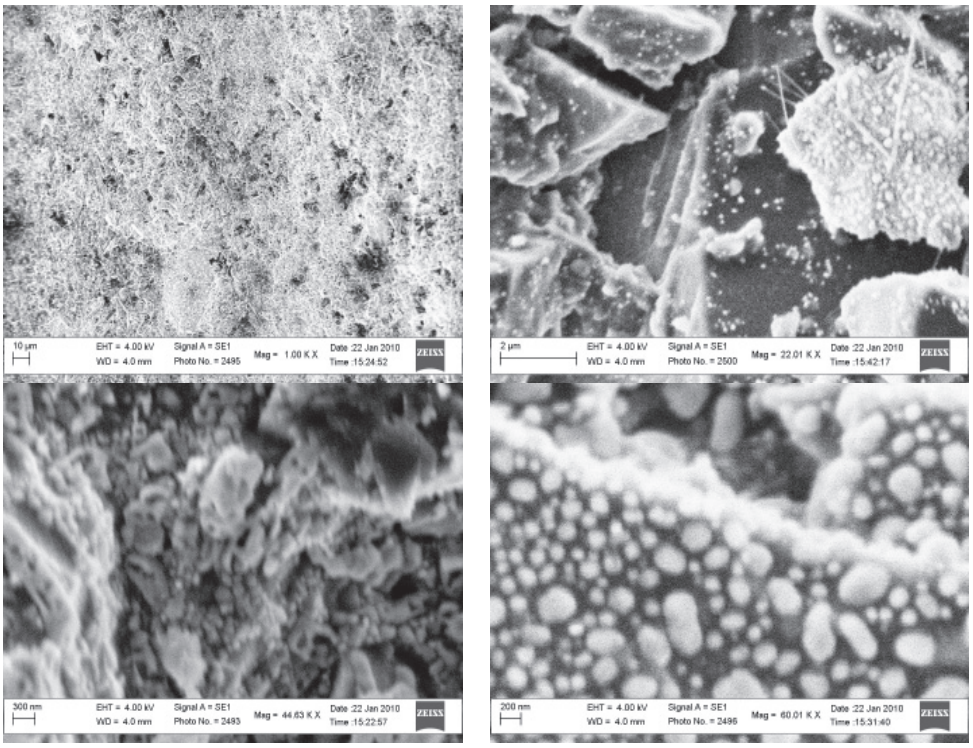


Рис. Структура УМС

Нами разработаны рецептуры для получения УМС на основе древесного, каменного и бурых углей. Предложенная компактная технологическая схема производства позволяет использовать различные виды сырьевых материалов без существенного изменения организационной схемы производства.

Организация тиражируемого производства УМС позволит в короткие сроки в процессе реализации проекта запустить производства УМС вблизи источников сырья (древесины, древесного (каменного) угля, наладить их сбыт и оснастить отечественные установки короткоцикловой адсорбции российскими УМС.

В настоящее время проект производства УМС осуществляется совместно предприятиями АО «АЭХК» и АО «НИИграфит» с целью создания инновационной продукции в интересах российских производителей и потребителей чистых газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В. и др.** Патент РФ № 2467793. Углеродное молекулярное сито. 2012.
2. **Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В., Стариченко Н.С.** Производственный комплекс для получения углеродных молекулярных сит и адсорбентов широкой номенклатуры и свойств // Высокие технологии: стратегия сотрудничества на пространстве ШОС. Матер. конф. XIV Моск. межд. форума «Высокие технологии XXI века: инновации на пространстве ШОС». М.: РФРВТ. 2013. С. 62–64.

ИЗМЕНЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Беляева Л.С.[1], Валинурова Э.Р.[2], Кудашева Ф.Х.[2], Гимаев Р.Н.[2]

([1]ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный университет», г. Уфа, Россия;

[2]ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия)

e-mail: lbeluevas@ya.ru, valinurova_elvira@mail.ru

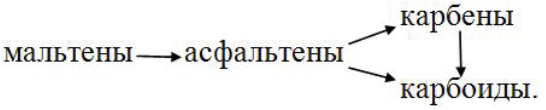
Систематизированные литературные данные по получению нефтяных пеков широкого назначения позволяют вовлекать в качестве потенциальных видов сырья широкий ассортимент продуктов нефтепереработки. Схемы их получения весьма разнообразны и включают ряд процессов. В целом все они сводятся к поликонденсации исходного углеводородного сырья, характеризующегося высоким содержанием ароматических структур. Групповой состав углеводородного нефтяного сырья характеризуется различным содержанием γ, β, α-фракций, способных селективно растворяться в гептане, толуоле, α-метилнафталине соответственно. Воздействие высоких температур способствует взаимному превращению фракций.

В настоящем сообщении рассмотрены кинетические процессы термопревращений смолы пиролиза бензина на установке периодического действия с водяным паром в интервале температур 340–380°С и продолжительности нагрева – 32 часа. Показано, что с повышением температуры содержание γ-фракции (мальтенов) с 37 мас.% до 7 мас.% резко падает. Затем устанавливается стабильное содержание фракции (5 мас.%).

В тоже время, массовая доля асфальтенов, т. е. β-фракции, имеет экстремальный характер. По мере снижения γ-фракции, содержание асфальтенов постепенно растет, достигает максимального значения (80 мас.%) и переходит к плавному снижению до 42–66 мас.%.

Концентрация α-фракции (карбенов) в течение всего времени изотермической выдержки постоянно возрастает. Начальный этап роста концентрации карбенов также сопровождается резким снижением содержания γ-фракции. Дальнейший рост концентрации карбенов обусловлен термическим превращением фракции асфальтенов. Происходит упорядочение больших плоских ароматических структур. При этом достигается пороговая концентрация α-фракции 30–40 мас.%. После чего наблюдается появление α_1-фракции, нерастворимой в известных органических растворителях, что позволяет, видимо, судить о появлении мезофазы.

Таким образом, изучение группового состава смолы пиролиза бензина и кинетика накопления и расходования фракций нефтяного пека при термообработке сырья позволяет заключить, что термические превращения протекают по типу последовательных реакций:



УПРАВЛЕНИЕ АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бенедиктов А.С., Шешин Е.П.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт
(государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: asb_sm@mail.ru

Создание стабильных матриц автоэмиссионных катодов из углеродных материалов является одной из самых актуальных задач современной вакуумной электроники. Так как катоды из углеродных материалов, в сравнении с другими видами источников свободных электронов, обладают рядом преимуществ, в частности, устойчивостью к колебаниям температуры, высокой крутизной вольт-амперных характеристик, малой чувствительностью к внешней радиации, то источники света, выполненные на основе матриц данных катодов являются перспективными.

Изучение автоэлектронной эмиссии углеродных материалов началось в 70-х годах и сразу же показало перспективность данного типа материалов. С момента открытия были проведены экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии углеродных материалов [1]. Автоэмиссионные катоды из углеродных материалов значительно дешевле и устойчивее металлических и полупроводниковых катодов, требующих для стабильной работы более высокого вакуума.

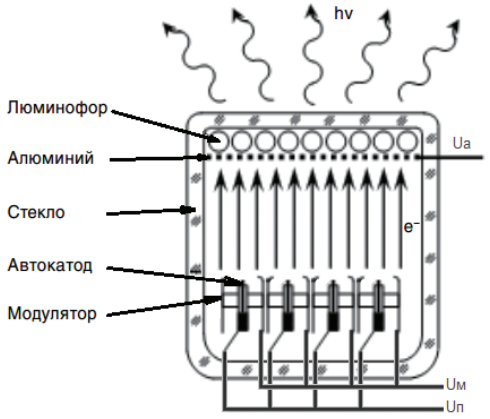


Рис. Структурная схема предлагаемого источника света, основанного на матрице автоэмиссионных катодов из углеродных материалов

Исходя из приведённых выше предпосылок, рассматривается возможность создания источника света на основе матрицы из автоэмиссионных катодов из углеродных материалов. На рис. приведена структурная схема подобного источника света.

Основная часть источника света или матрица автоэмиссионных катодов представляет собой объединение дискретных автоэмиссионных катодов (на первом этапе исследований) или матрицу углеродных острий, выполненных на общем гомогенном основании. В случае исполнения на основе дискретных компонентов предполагается отработка их согласованной работы, а также решение вопросов взаимного расположения компонентов с целью получения равномерного потока электронов. В случае исполнения на едином основании из полупроводникового кремния или стекла предполагается проведение исследований на совместимость углеродного острия с материалом подложки.

Также, важным аспектом, требующим отдельного рассмотрения в ходе данной работы, является обеспечение управляемости массива автоэмиссионных катодов и получение равномерного потока электронов в каждом участке поверхности

люминофора. Для решения этой задачи впервые в практике построения вакуумных источников света предполагается использовать драйвера диодов в качестве элемента, управляющего автоэмиссионными катодами. Драйвер диода представляет собой полупроводниковую интегральную схему, с помощью которой можно варьировать потенциал, подаваемый на эмиттер. Настройка и согласование драйверов обеспечивают, в конечном итоге, равномерный поток электронов, и, как следствие равномерный световой поток высокой интенсивности.

Таким образом, исследования по направлению разработки источника света высокой интенсивности на основе матрицы автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов являются актуальными и своевременными.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} В КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЕ $[(C_{70})_x(C_{60})_y]\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ (x + y = 3)

Благов М.А.[1, 2], **Спицына Н.Г.**[1], **Коновалихин С.В.**[3]
([1]ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия;
[3]ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
e-mail: spitsina@icp.ac.ru

Ранее [1] нами сообщалось о синтезе кристаллов состава $3C_{70}\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$. Однако по данным монокристального РСИ полностью установить структуру не удалось (рис. 1). Положение атомов молекул TMTSeF и C_6H_6 определено однозначно. Необычным было то, что координаты атомов С в фуллеренах C_{70} определены приблизительно и не полностью. Данные ИК-спектроскопии позволили предположить наличие в кристаллах фуллеренов C_{70} и C_{60}. Нами проведены исследования кристаллов $3C_{70}\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ методами кристаллохимического моделирования и порошковой рентгенографии. В данной работе приведены новые данные, подтверждающие гипотезу о сокристаллизации фуллеренов C_{60} и C_{70} в кристаллосольвате $[(C_{70})_x(C_{60})_y]\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ (x + y = 3).

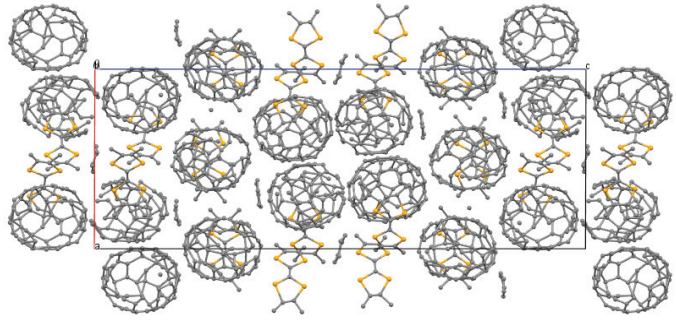


Рис. 1. Проекция структуры $3C_{70}\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ на плоскость ac элементарной ячейки

Для получения доказательств гипотезы было проведено РСИ поликристаллов предполагаемого состава $[(C_{70})_x(C_{60})_y]\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ (x + y = 3). Рентгенограмма показана на рис. 2*а*. Затем были проведены расчеты теоретических рентгенограмм по данным монокристального РСИ. На теоретической рентгенограмме рис. 2*б* показаны отражения, которые дают только молекулы TMTSeF и C_6H_6. На рис. 2*в* отражения, создаваемые только локализованными атомами фуллеренов.

Сопоставление экспериментальных и теоретических рентгенограмм показало, что в исследованных кристаллах есть отражения, как от фуллеренов, так и от молекул TMTSeF и C_6H_6. Появление отражения в области $2\theta \approx 9°$ следствие взаимодействий между молекулами фуллеренов, TMTSeF и C6H6. Об этом свидетельствует теоретическая рентгенограмма частично расшифрованной структуры (рис. 2*г*). Аналогичный результат был получен при сопоставлении теоретических рентгенограмм полного кристалла и фрагментов кристаллов $C_{60}\cdot TMTSeF\cdot 2CS_2$ и $2C_{60}\cdot 2TMTSeF\cdot C_6H_6$. Рентгенограммы были рассчитаны по данным РСИ [2,3]. Сопоставление результатов РСИ и кристаллохимического моделирования позволяет

с высокой степенью достоверности утверждать, что в исследованных нами кристаллах сокристаллизуются фуллерены состава C_{60} и C_{70}.

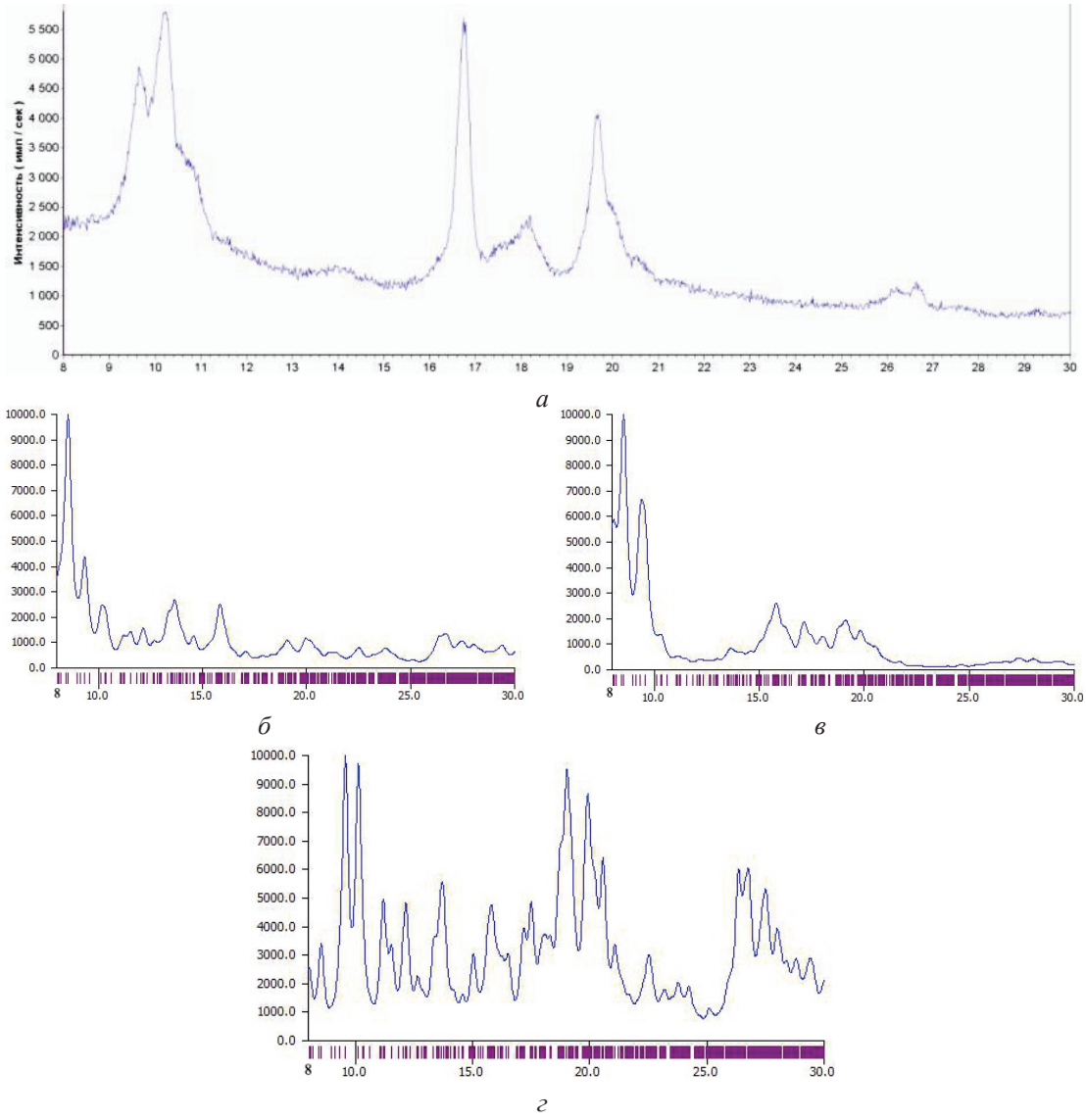


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма кристаллов предполагаемого состава $C_{70} + C_{60} + TMTSeF + C_6H_6$ (*а*) и теоретические рентгенограммы кристалла $3C_{70}\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ без фуллеренов (*б*), только с фуллеренами (*в*) и полной структуры (*г*). По оси абсцисс значения углов 2θ в град, по оси ординат относительная интенсивность в имп/с

Полученный результат является необычным, поскольку молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} имеют разный объем, разную симметрию. Последнее предполагает наличие очень слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Konovalikhin S.V., Dyachenko O.A.** // 3-rd Intern. Conf. «Fullerenes and Atomic Clusters». S-Peterburg. 1997. P. 209.
2. **Spitsina N.G., Konovalikhin S.V., Yagubskii E.B., Dyachenko O.A.** // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 48–52.
3. **Дьяченко О.А., Коновалихин С.В.** // Координац. химия. 1998. Т. 24. С. 700–713.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Блантер М.С.[1], Борисова П.А.[2], Бражкин В.В.[3], Соменков В.А.[2], Филоненко В.П.[3]

([1]ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (МИРЭА), г. Москва, Россия;
[2]НИЦ «Курчатовский Институт», г. Москва, Россия;
[3]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: mike.blanter@gmail.com

Кристаллический фуллерен C_{60} при повышенных температурах и давлениях превращается в различные полимеризованные фазы, аморфный углерод и кристаллический графит или нанокристаллический алмаз (см., например, [1–3]). Аналогичные исследования аморфного фуллерена C_{60} выполнены лишь при малых давлениях [4].

Аморфные фуллерены C_{60} и C_{70} были получены механоактивацией в шаровых мельницах типа Fritsch и спечены в интервале давлений 0,07–8 ГПа и температур 250–1450°C. Структура исследована методами дифракции нейтронов, рентгеновских лучей, синхротронного излучения и рамановской спектроскопии. В результате механоактивации на месте дифракционных максимумов появляются широкие гало (рис. 1).

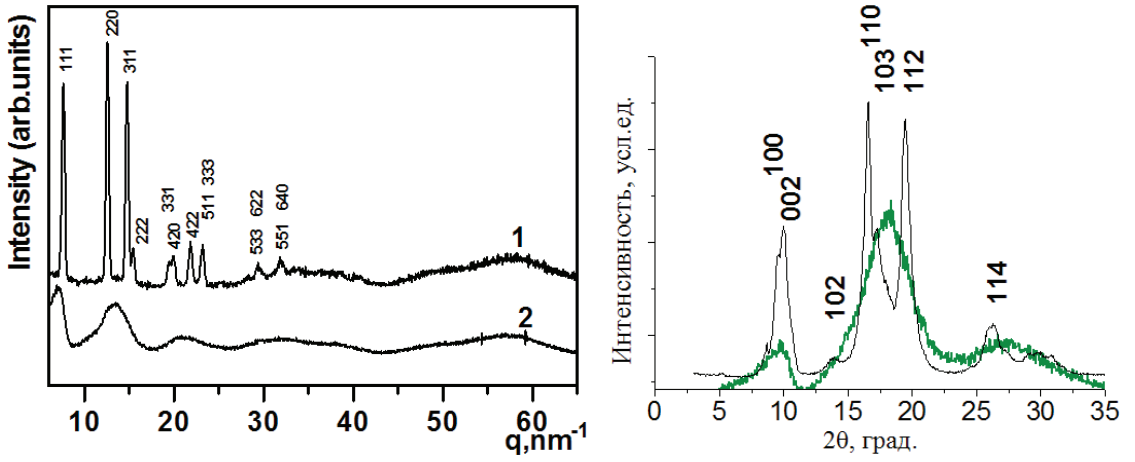


Рис. 1. Нейтронографические спектры кристаллических (верхние кривые) и аморфных (нижние кривые) фуллеренов C_{60} (левый рисунок) и C_{70} (правый рисунок). Данные по C_{70} взяты из [5]

В настоящей работе были исследованы фазовые структуры в аморфном фуллерене C_{60} [6]. В аморфном фуллерене при нагревании при высоких температурах и высоких давлениях не было обнаружено кристаллизации и образования полимеризованных фаз, как это происходит в кристаллическом фуллерене. Ниже 500°C до 8 ГПа сохраняется структура аморфного фуллерена, а при более высоких температурах, как и в случае кристаллического фуллерена, происходит переход сначала в аморфный, а потом в кристаллический графит. Приложение давления снижает устойчивость аморфного фуллерена к этим

превращениям и понижает их температуры, как и следовало ожидать в связи с меньшей плотностью фуллерена по сравнению с графитом. Обнаруженная в [7] промежуточная (графеноподобная) аморфная фаза, возникающая при отжиге аморфного фуллерена в вакууме в интервале температур ~ 1000–1300°C, при повышенном давлении не образуется вовсе. На основании выше описанных исследований была впервые построена кинетическая диаграмма превращений аморфного фуллерена C_{60} (рис. 2).

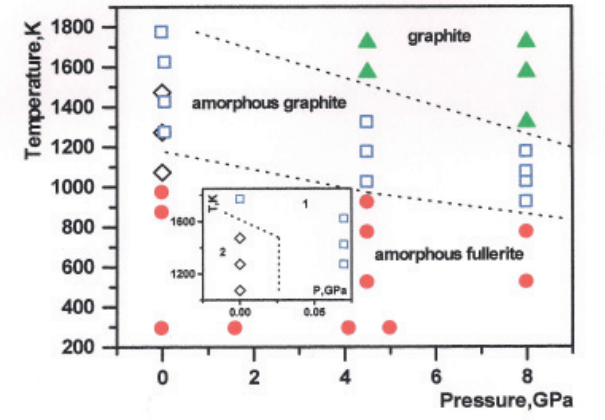


Рис. 2. Неравновесная (кинетическая) диаграмма фазовых превращений аморфного фуллерена C_{60}. Обозначения структур: ● – аморфный фуллерен; □ – аморфный графит; ▲ – кристаллический графит; ◇ – промежуточная аморфная фаза. Вставка – область низких давлений

Таким образом, термобарическое воздействие приводит к снижению термодинамической устойчивости фуллерена C_{60}, превращающегося при давлении до 8 ГПа в аморфный и кристаллический графит при более низких температурах, чем кристаллический фуллерен. Также не наблюдается такого разнообразия фаз, получаемых в различных диапазонах давлений и температур, как в кристаллическом фуллерене.

Исследования превращений в аморфном фуллерите C_{70} продолжаются и будут представлены на конференции.

Работа поддержана РФФИ по грантам № 13-02-00208а и № 16-02-00193а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** // Carbon. 1998. V. 36. P. 319–343.
2. **Sundqvist B.** // Advances in Physics. 1999. V. 48. P. 1–134.
3. **Brazhkin V.V., Lyapin A.G.** // J. Superhard Materials. 2012. V. 34. P. 400.
4. **Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С. и др.** // Изв. РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. С. 1634.
5. **Borisova P.A., Agafonov S.S., Glazkov V.P. et al.** // Crystallogr. Rep. 2011. V. 56. P. 1123–1125.
6. **Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al.** // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. P. 104–108.
7. **Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф., Соменков В.А.** // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1245.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СВЧ-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ «ARDIS-100»

Большаков А.П., Ральченко В.Г., Юров В.Ю., Попович А.Ф., Антонова И.А., Хомич А.А., Ашкинази Е.Е., Рыжков С.Г., Власов А.В., Хомич А.В.

(ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия)

e-mail: bolshak@ran.gpi.ru

Увеличение скоростей роста эпитаксиальных слоев алмаза, синтезируемых в СВЧ плазме методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), важный аспект развития технологии получения монокристаллов алмаза высокого качества для научных, инженерных и коммерческих приложений. Известно [1], что добавление N_2 в рабочую смесь (типовая смесь при CVD процессе получения алмаза – CH_4/H_2) в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен ppm может существенно увеличить скорость роста алмаза, однако при этом наблюдается активное встраивание азота в алмазную решетку и синтезируемый материал оказывается непригодным для некоторых применений, для которых предъявляются повышенные требования к чистоте материала. Например, для задач электроники содержание примесного азота в алмазном материале не должно превышать нескольких миллиардных долей (ppb). Такую чистоту, не только по примесям азота, а также высокое структурное совершенство обеспечивают установки для синтеза алмаза с активацией газа СВЧ плазмой.

Скорости роста также могут быть увеличены за счет повышения давления в камере, плотности вводимой в СВЧ разряд мощности, концентрации метана, а так же температуры плазмы при добавке Ar в метан-водородную смесь. В настоящей работе исследовались две последних возможности: в СВЧ плазмохимическом реакторе в широком диапазоне концентраций метана, до 15%, в газовых смесях CH_4/H_2 и $CH_4/H_2/Ar$ были синтезированы эпитаксиальные алмазные пленки и пластины толщиной от 0,3 до 1 мм со скоростями роста вплоть до ~ 100 мкм/час.

На рис. 1 показана схема СВЧ реактора «ARDIS-100» (ООО «Оптосистемы», 5 кВт, 2,45 ГГц) [2] с системой записи спектров оптической эмиссии (ОЭ), на котором проводились ростовые эксперименты.

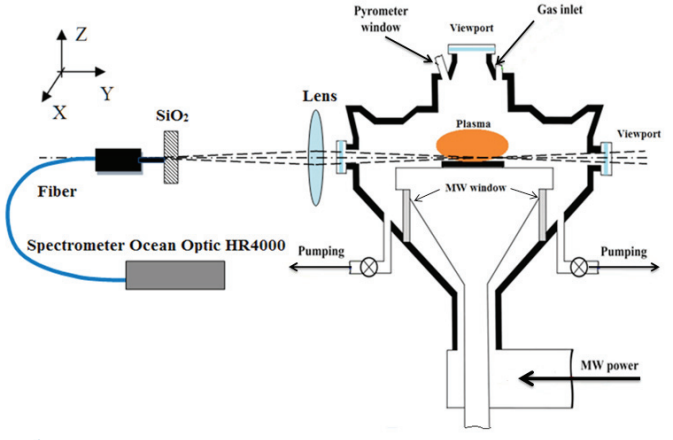


Рис. 1. Схема СВЧ реактора для осаждения алмазных пленок

Эпитаксиальный рост алмаза осуществляли на подложках из синтетического HPHT алмаза типа Ib в виде пластин с размерами от 3×3 до 6×6 мм^2 и толщиной 0,5 мм, ориентация ростовой (большей) грани (100). Для удаления поверхностных дефектов перед осаждением все подложки проходили предростовую обработку в H_2/O_2(2%) плазме в том же СВЧ реакторе: давление 70 Торр, СВЧ мощность 2,3–2,5 кВт, расход газа 500 sccm, время обработки 1–2 часа. Синтез алмазных пленок проводили при следующих условиях: а) для смеси CH_4/H_2 при давлении 130 Торр, общем потоке газа 500 sccm; б) для смеси CH_4/H_2/Ar(20%) при давлении 200 Торр, потоке 625 sccm. Добавка Ar позволила стабилизировать СВЧ плазму при более высоких давлениях и существенно увеличить скорость роста. Остальные параметры: СВЧ мощность 2,9–3,4 кВт, температура подложки 950–980°C (пирометр Micron M770), чистота используемых газов: 99,99999% H_2, 99,9995% CH_4, 99,999% Ar.

На рис. 2 приведены зависимости скорости роста эпитаксиальных слоев алмаза в смесях CH_4/H_2 и CH_4/H_2/Ar(20%). Для чисто метан-водородных смесей скорость роста растет с 3 до 60 мкм/час с ростом концентрации метана от 2% до 15%. При добавлении Ar в газовую смесь скорость роста увеличивается в 2–4 раза и достигает значения 105 мкм/час при 15% CH_4. Увеличение скорости роста может быть связано с ростом температуры плазмы. Дальнейшее повышение концентрации метана (в смеси с Ar) вплоть до 18% приводит к увеличению скорости до 120 мкм/час, но при этом наблюдается интенсивное образование неэпитаксиальных участков на поверхности алмазной пленки. Отметим, что при повышенных концентрациях метана (более 9–10%) в камере реактора, на его стенках и вокруг зоны роста, наблюдается интенсивное образование сажи, особенно при синтезе в Ar содержащих смесях.

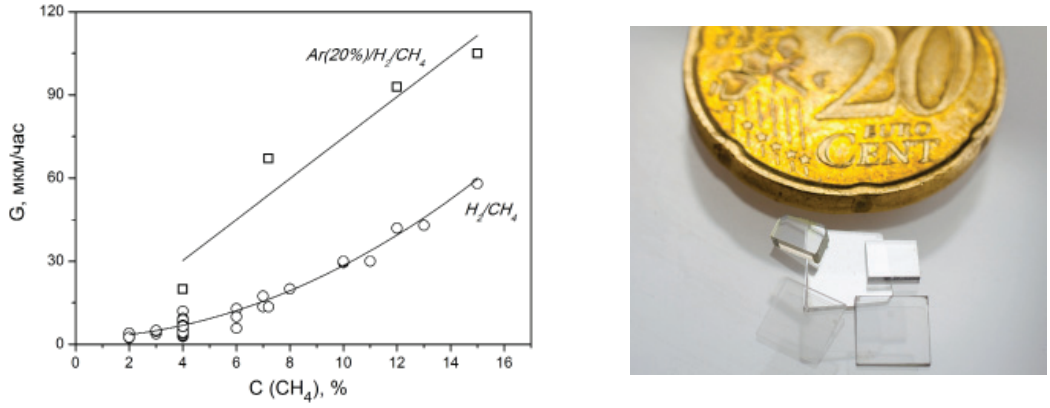


Рис. 2. Слева: зависимость скорости (G) роста алмазных эпитаксиальных пленок от содержания метана (C) в рабочей смеси CH_4/H_2 при давлении в камере 130 Торр (кружки) и в смеси Ar(20%)/CH_4/H_2 при давлении 200 Торр (квадраты). Справа: коллекция полированных монокристальных алмазных пластин (CVD), отделенных от подложки

В течение всех сеансов осаждения с помощью спектрометра Ocean Optics HR 4000 (диапазон длин волн 400–800 нм, спектральное разрешение 0,6 нм) записывались спектры оптической эмиссии (ОЭ) плазмы для более полного контроля CVD процесса. Регистрировали линии атомарного водорода H_α (656,5 нм), H_β (486,1 нм), H_γ (434,1 нм) серии Бальмера, три интенсивных полосы C_2 (полосы Свана) и относительно слабую полосу CH (431,4 нм и 432,4 нм). Данные ОЭ спектроскопии

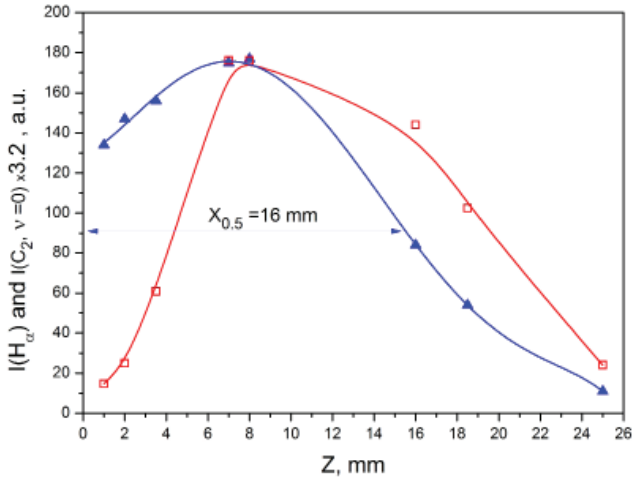


Рис. 3. Пространственные профили интенсивности $I(H_\alpha)$ (треугольники) и димера $I(C_2, \Delta\nu = 0)$ (квадраты) вдоль оси Z (удаляясь от подложки). Смесь 3% CH_4/H_2 (p = 130 Торр)

были использованы для оценки температуры плазмы [3], которая составила 3400 ± 300 K (3% CH_4, 130 Торр, 2,9 кВт), а также для получения пространственных профилей распределения радикалов в плазме (рис. 3).

Для исследования оптических свойств синтезированного материала с помощью лазерной резки (Nd:YAG лазер, λ = 532 нм) от образцов отделялась поликристаллическая рамка, образующуюся по периметру подложки в процессе роста, после чего CVD слой отделяли лазером от подложки HPHT и полировали с обоих сторон. Полученные пластины анализировали методами спектроскопии КР, фотолюминесценции (ФЛ), оптического поглощения. Спектры КР и ФЛ возбуждаемые на длинах волн 473 нм и 488 нм записывались при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR840 (Horiba Jobin-Yvon) в конфокальной геометрии со спектральным разрешением 1,0 $см^{-1}$ и пространственным разрешением ~ 1 мкм.

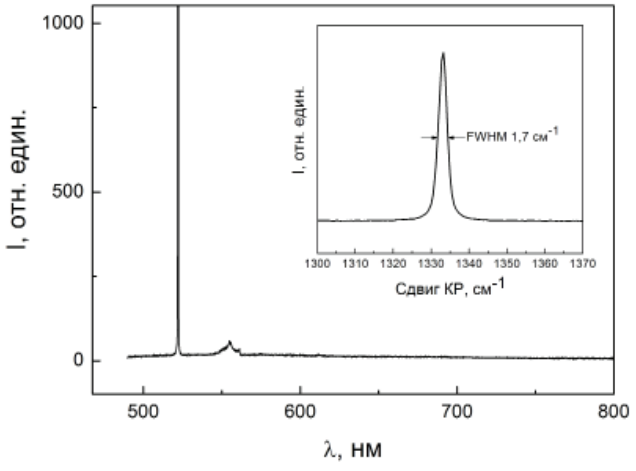


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции одного из синтезированных монокристаллов. Линии на 512 нм и 560 нм соответствуют 1-му и 2-му порядкам КР алмаза. Длина волны возбуждения 488 нм. На вставке спектр КР 1-го порядка высокого разрешения

Ширина пика КР (алмазная линия на 1332,5 $см^{-1}$) на полувысоте лежала в диапазоне 1,7–1,9 $см^{-1}$, что подтверждает высокое качество синтезированных монокристаллов (рис. 4). В спектрах ФЛ (рис. 4) не зарегистрировано линий, связанных с примесями Si или N, таких как SiV или NV. Коэффициент поглощения для пластины, выращенной при 15% метана, составил α ≈ 0,4 $см^{-1}$. Никакого ухудшения оптических свойств полученных кристаллов с увеличением скорости роста не было зафиксировано. Содержание примесного азота в кристаллах, синтезированных при невысоких концентрациях метана в смеси (< 8%), определенное по методике [4] из спектров поглощения по интенсивности линии на 270 нм, составило 5–45 ppb.

Для монокристаллического образца, выращенного при 4% CH_4, лазерным флэш-методом по методике [5] измерена температурная зависимость теплопроводности k(T) в диапазоне температур 220–420 K (рис. 5). При комнатной температуре T = 298 K

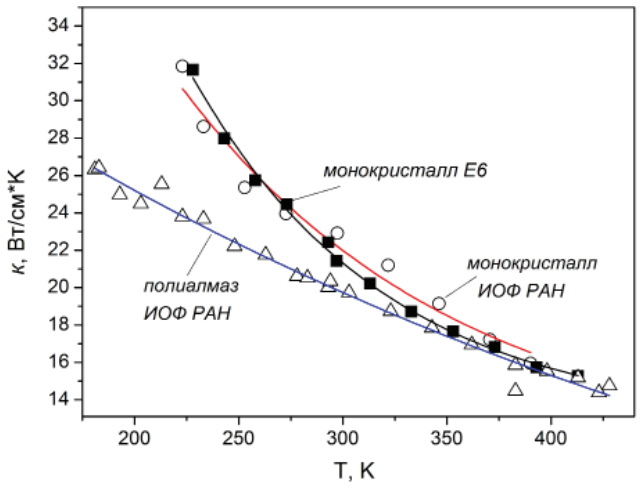


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности κ CVD алмазов: монокристалл, выращенный в ИОФ РАН (кружки), монокристалл производства компании E6 (квадраты), поликристаллическая алмазная пленка оптического качества толщиной 0,5 мм, ИОФ РАН (треугольники)

теплопроводность достигает значений 2300 ± 200 Вт/мК, близких к рекордным. Для сравнения здесь же приведены температурные зависимости теплопроводности для поликристаллической пленки оптического качества толщиной 0,5 мм, выращенной в том же реакторе (k_{298} = 2000 Вт/мК), и монокристалла CVD алмаза «электронного» качества (electronic grade) от компании Element Six (E6), k_{298} = 2200 ± 200 Вт/мК. Отметим близость кривых k(T) для нашего монокристалла и материала от E6 во всем исследованном диапазоне температур.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-12-01403.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yan C.S., Vohra Y.K., Mao H.K., Hemley R.J.** // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99(20). P. 12523.
2. **Большаков А.П., Ральченко В.Г., Польский А.В. и др.** // Российский химический журнал. 2012. Т. 56. № 1–2. С. 70–75.
3. **Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Yurov V.Y. et al**. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 62. P. 49–57.
4. **Nistor S.V., Stefan M., Ralchenko V. et al**. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 8741.
5. **Ekimov E.A., Suetin N.V., Popovich A.F. et al.** // Diamond Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 838.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Борецкий Е.А., Видяев Д.Г., Верхорубов Д.Л.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск, Россия)
e-mail: eboretsky@mail.ru

Помимо существующих форм углерода природного происхождения, искусственно были созданы модификации, имеющие более сложную структуру, отличающуюся своей упорядоченностью. К таким структурам можно отнести фуллерены, одно- и многостенные углеродные нанотрубки, графитовый нанослой, а также разновидности технического углерода, не обладающие постоянной структурой со смещенными друг относительно друга графитовыми слоями.

В настоящее время проводятся исследования по прикладному использованию этих структур, в частности изучается их применение в качестве сорбентов различных веществ [1]. Особый интерес вызывают свойства углеродных структур в процессах сорбции водорода.

С целью изучения сорбционных свойств систем, состоящих из углеродных наноструктур, была произведена оценка их сорбционной емкости. Расчет проводился по следующей методике: коэффициент покрытия наноструктуры водородом определялся отношением числа адсорбированных атомов водорода (N_H) к числу атомов рассматриваемой углеродной структуры (N_N) (1):

$$\theta = \frac{N_H}{N_N}. \qquad (1)$$

Удельная энергия адсорбционного процесса определялась по формуле (2):

$$E_{\text{адс}} = \frac{\left(E_{\text{сис}} - E_N - N_H E_H\right)}{N_H}, \qquad (2)$$

где $E_{адс}$ – удельная энергия адсорбции водорода; $E_{сис}$ – полная энергия углерод-водородной системы; E_N – полная энергия углеродной наноструктуры; E_H – энергия одного атома водорода; N_H – сумма атомов водорода адсорбированных поверхностью.

Рассматриваемая система признавалась стабильной в случае, если энергия адсорбции имела отрицательное значение.

После этого определялась зависимость энергии адсорбции системы от коэффициента покрытия, и производился расчет максимально возможной сорбционной емкости для каждой наноуглеродной структуры. Расчет проводился по формуле (3):

$$\eta_H = \frac{m_H}{m_H + m_N} \cdot 100\%, \qquad (3)$$

где η_H – максимальная сорбционная емкость по водороду, масс. %; m_H – масса адсорбированного водорода; m_N – масса свободной наноструктуры.

Таблица

Значения максимальной сорбционной емкости углеродных наноструктур

Структурная модификация углерода	Фуллерен C_{60}	ОУНТ	УНВ	Тех. углерод
η_H, масс. %	7,7	7,7	9,1	8,5

Расчеты проводились для значений давления 10 МПа и температуры 300 K. Результаты оценки максимальной сорбционной емкости для различных наноразмерных структур представлены в табл.

Полученные значения превосходят требования Международного энергетического агентства, согласно которым массовая доля хранимого водорода должна быть не менее 5 масс. % [2]. Таким образом, можно говорить о перспективности использования изучаемых материалов в качестве сорбентов водорода.

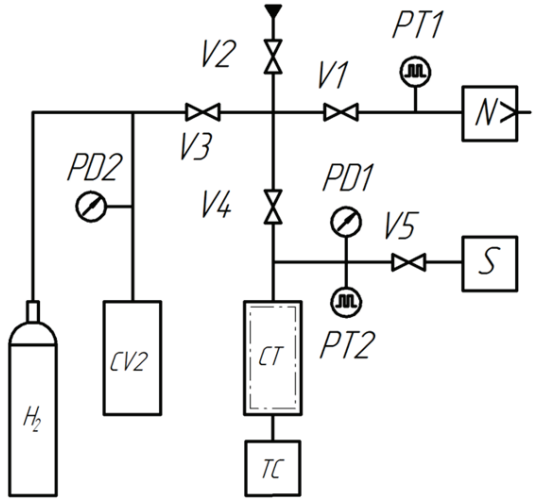


Рис. Структурная схема лабораторной установки, предназначенной для изучения сорбционных процессов

Было установлено, что на процесс сорбции в первую очередь оказывают температура и давление. Определенные в результате расчетов условия сорбции определили параметры лабораторной установки и требования к структуре разрабатываемого топливного элемента. Схема экспериментальной установки приведена на рис.

Реактор CT, соединен с контроллером температуры TC, необходимым для изменения скорости нагрева. Откачка системы до вакуума производиться насосом N. Термопарные PT и манометрические преобразователи PD осуществляют контроль давления в системе. Контроль выделяющегося водорода в реакторе осуществляется квадрупольным масс-спектром МС-7.

Проведенные расчеты и разработанная аппаратура позволяют в дальнейшем провести исследования сорбционных свойств рассматриваемых наноструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al.** // J. of Alloys and Compounds. 2002. V. 330–332. P. 654–658.
2. **Ажажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г. и др.** // Вопросы атомной науки и техники. 2006. Т. 15. С. 145–153.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СИЛИЦИРОВАНИЯ ИЗОТРОПНЫХ ПЕКОВЫХ КОКСОВ

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Юдина Т.В.
(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

О взаимной ориентации структурных элементов в материале можно судить по текстурированности микрочастиц или микротекстуре. Это в полной мере относится и к углеродным материалам, которые состоят из анизотропных структурных элементов – областей когерентного рассеяния (о.к.р.). В работе [1] количественная оценка микротекстуры основана на определении макротекстуры по анизотропии диамагнитной восприимчивости. Кроме того, микротекстурный параметр ($\sin^2\theta$) косвенным образом свидетельствует о выходе базисных и призматических плоскостей углеродных материалов на поверхность смачивания каким-либо металлическим сплавом.

В качестве объектов исследования были выбраны: изотропный пековый кокс предприятия ООО «Мечел-Кокс» и изотропный пековый кокс, полученный в газостате в качестве побочного продукта. Отличительной особенностью данных коксов являются достаточно высокие и отличные значения микротекстурного параметра и различная способность к графитации. Это позволяет оценить влияние базисных и призматических плоскостей о.к.р. исходных материалов и других дополнительных факторов на процесс образования карбида кремния.

Удельное электросопротивление является комплексной характеристикой, которая позволяет определить влияние температуры обработки на изменение структуры углерода. Начиная с температуры менее 1000°С и до 2000°С наблюдается достаточно резкое уменьшение удельного электросопротивления. В диапазоне температур 2000–2200°С электросопротивление мало изменяется, что свидетельствует о значительной перестройке структуры в предкристаллизационном периоде графитации. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что изотропный пековый кокс, полученный в газостате, графитируется лучше, чем изотропный пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс». Поскольку удельное электрическое сопротивление углеродных материалов зависит не только от степени совершенства кристаллической структуры, но и от содержания газообразных и зольных примесей (пористость для всех образцов была одинаковой) было проведено определение зольных и газообразных примесей и серы от температуры обработки. Следует отметить, что резкий перегиб зависимости удельного электросопротивления от температуры обработки пековых коксов, наблюдающийся при температуре 2000°С, не связан с содержанием зольных примесей и отдельно с содержанием железа. Установлено, что при температуре обработки 2000°С в обоих коксах наблюдается значительное уменьшение содержания серы.

Значительные различия в графитируемости коксов, предварительно установленные при помощи значений электросопротивления, также подтверждены рентгенгеноструктурным анализом и показаны в табл. 1. Значения, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что пековый кокс, полученный в газостате графитируется лучше, чем пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс». В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что температура графитации пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» составила 2000°С, а для пекового кокса, полученного в газостате, – 1800°С. Это подтверждается появлением трехмерных отражений (101) и (112).

Таблица 1

Межслоевое расстояние и степень графитации пековых коксов при разных температурах обработки

Температура обработки, °С	Пековый кокс, полученный в газостате		Пековый кокс предприятия «Мечел»	
	d_{002}, нм	γ	d_{002}, нм	γ
1200	0,3476	0	0,3522	0
1400	0,3451	0	0,3479	0
1600	0,3443	0	0,3468	0
1800	0,3420	0,23	0,3452	0
2000	0,3398	0,49	0,3419	0,25
2200	0,3388	0,61	0,3411	0,34
2400	0,3380	0,70	0,3398	0,49
2600	0,3387	0,62	0,3411	0,34
2800	0,3382	0,67	0,3399	0,48
2920	0,3378	0,72	0,3402	0,44

Последующий этап исследований включал силицирование образцов углеродной основы, полученной из двух коксов, термообработанных в широком диапазоне температур от 1200°С до 2920°С включительно. Образцы пекового кокса, полученного в газостате с термообработкой в интервале температур 2200–2800°С силицировались с разрушением углеродной основы. Было выдвинуто предположение, что разрушение углеродного каркаса связано с очень активным взаимодействием углерода с кремнием. Был проведен микротекстурный анализ пековых коксов с целью определения $\sin^2\theta$. Полученные данные свидетельствуют о резком изменении микротекстурного параметра в интервале температур 2200–2800°С. Установлено, что оба пековых кокса пропитываются расплавленным кремнием полностью, начиная с температуры обработки 1400°С. Следует отметить, что кокс, полученный в газостате и обработанный при температуре 800°С (температура получения), пропитывается значительно менее интенсивно, чем кокс предприятия «Мечел», обработанный при 900°С (температура получения). Это, вероятно, связано с большим количеством серы в исходном коксе.

Из полученных образцов с различной температурой обработки были приготовлены пробы для химического анализа. Для пекового кокса, полученного в газостате, первый максимум содержания карбида кремния соответствует температуре обработки 1600°С, а второй максимум наблюдается при 2800°С. Первый максимум содержания карбида для пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» находится при температуре 1200°С. Для выяснения причины данного различия в поведении углеродных материалов был проведен анализ изменения уровня микродеформаций, высоты и диаметра о.к.р., микротекстуры, а также отношения площадей призматических и базисных плоскостей о.к.р. от температуры обработки коксов. Было сделано предположение, что первый максимум у пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» связан с высоким коэффициентом микродеформации.

Высокий уровень напряжений в структуре углеродного материала, вероятно, способствует активному взаимодействию углерода с кремнием. Максимум содержания карбида кремния для пекового кокса, полученного в газостате, соответствующий температуре 1600°С, связан, по всей видимости, с ростом высоты областей когерентного рассеяния (о.к.р.), как показано в табл. 2, а последующее снижение содержания SiC, вызвано, вероятно, ростом диаметра областей когерентного рассеяния (табл. 2), от

которых зависит соотношение площадей призматических и базисных плоскостей.

Максимумы при температуре 2800°С, вероятно, связаны с некоторым изменением межплоскостного расстояния при данной температуре. Кроме того, начиная с температуры 2000°С и до 2600°С, процентное содержание карбида кремния остается практически неизменным для обоих пековых коксов. Это, вероятно, связано с отношением площадей призматических и базисных плоскостей, которое в данном интервале температур практически остается неизменным.

Таблица 2

L_a, L_c, $S_{призм}/S_{баз}$ и содержание SiC (% SiC) в зависимости от температуры обработки пековых коксов

Температура обработки, °С	Пековый кокс, полученный в газостате				Пековый кокс предприятия «Мечел»			
	L_a, нм	L_c, нм	$S_{призм}/S_{баз}$	SiC, %	L_a, нм	L_c, нм	$S_{призм}/S_{баз}$	SiC, %
800	–	0,63	–	49,71	–	–	–	–
900	–	–	–	–	–	0,56	–	66,65
1200	–	0,89	–	74,4	–	0,96	–	76,24
1400	–	2,01	–	79,45	–	1,56	–	68,38
1600	–	3,08	–	85,56	–	1,76	–	68,35
1800	2,43	3,53	2,91	73,78	–	2,48	–	65,72
2000	4,2	4,52	2,15	65,82	2,94	3,09	2,10	66,38
2200	4,93	5,24	2,13	66,79	3,24	3,51	2,17	68,10
2400	5,61	5,26	1,88	65,53	3,78	3,55	1,88	66,84
2600	4,52	5,19	2,30	64,69	3,42	3,46	2,02	64,40
2800	5,46	5,34	1,96	70,29	3,49	3,60	2,06	69,07
2920	5,92	5,69	1,92	63,5	3,75	3,70	1,97	62,53

Выводы:

Установлено, что степень графитации углеродного материала, определяемая по значению межплоскостного расстояния, не является достаточным условием при сравнении углеродных материалов, полученных из различных коксов.

Экспериментально установлено, что значительную роль при образовании карбида кремния играет высота о.к.р. и соотношение площадей призматической и базисной плоскостей углерода, а также значение микротекстурного параметра и уровень микродеформации кристаллической решетки.

Показано, что, несмотря на различную способность к графитации пекового кокса, полученного в газостате, и пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс», при одинаковом уровне значений отношения призматических и базисных плоскостей, содержание карбида кремния практически одинаково, что, вероятно, свидетельствует о преимущественном внедрении кремния через призматические грани в процессе нуклеации кристаллов карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рубинчик П.М., Котосонов А.С., Остронов Б.Г. и др.** // Заводская лаборатория. 1987. № 8. С. 62–61.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА В ИСХОДНОМ ГРАФИТЕ

Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Юдина Т.В.
(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Свойства силицированного графита существенно зависят от условий его получения. Одним из факторов, оказывающих значительное влияние на структуру силицированного графита, являются примесные элементы, как в графите, так и в кремнии.

Известно, что при увеличении суммарного количества примесей в кремнии и графите от 0,05 до 3 масс.% происходит смещение линии равновесия жидкость–газ на диаграмме состояния C–SiC практически на 300°C. Так, например, температура, при которой начинается диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC_2 и Si_2C снижается с 1930–2030°C до 1630–1730°C [1]. Одним из элементов, содержащимся в кремнии и графите, и относительная концентрация которого весьма значительна, является железо.

Примеси железа могут сильно влиять как на физико-химические процессы взаимодействия кремния с углеродом, так и на свойства силицированного графита. При контактном взаимодействии бинарных расплавов на основе кремния с поверхностью углеграфитовых материалов происходит избирательное осаждение компонента, имеющего большее сродство к подложке [2]. Следовательно, примеси более активные к углероду, чем кремний и входящие как в состав исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, могут избирательно адсорбироваться на межфазной границе. При этом преимущественно и практически полностью примеси могут вытеснять с поверхности кремний, что в результате может приводить к появлению разных видов дефектов деталей из силицированного графита. В результате данного физико-химического процесса на поверхности углерода, который под действием кремния будет превращаться в SiC, может осаждаться, к примеру, Fe, Ca, Al,Ti и или их сплавы.

Согласно экспериментальным данным, представленным в работах [3, 4] наличие примесей также может способствовать как увеличению, так и уменьшению растворимости углерода в расплаве кремния.

Исследование участков светлее основного фона по рентгеновской дефектоскопии металлографическим методом в силицированном графите в работе [5] показало, что в этих местах наблюдаются включения жёлтого цвета с повышенной микротвёрдостью, что свидетельствует о присутствии «инородной фазы». Рентгенофазовый анализ показал наличие в этих местах совершенного углерода и соединений железа Fe_3C, FeSi, Fe_3Si, $FeSi_2$, Fe_5Si_3.

Согласно работе [6] для силицирования, как правило, применяют кремний марок КР-0, КР-1, содержание примесей в котором строго регламентировано и не должно превышать 2 % по массе, а содержание железа – в частности, 0,8 % по массе. При этом появление же «участков светлее основного фона» может свидетельствовать о наличии гораздо большего количества железа в конечном силицированном материале.

Таким образом, основная причина появления «белых» пятен, по всей видимости, связана с наличием железа как в исходном кремнии, используемом для пропитки, так и

в графитовом порошке, применяемом для прессования [5].

В то же время, одной их возможных причин появления «белых» пятен может являться разница температур в различных местах заготовки и вызванная этим аномальная диффузия примесей, способных избирательно адсорбироваться на межфазной границе.

Следует особо отметить, что растворение кремния в железе сопровождается очень интенсивной экзотермической реакцией [7]. Высокий тепловой эффект свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между атомами железа и кремния. Анализ диаграммы состояния системы железо-кремний показывает, что кремний образует с железом несколько химических соединений типа силицидов Fe_3Si_2, FeSi, $FeSi_5$. Наиболее устойчивым из них является силицид FeSi, при его образовании при 1600°С выделяется 119,4 кДж/моль. Данный тепловой эффект практически равен тепловому эффекту образования карбида кремния – 129 кДж/моль [2].

Результаты силицирования углеродных основ, полученных из графитов № 1 и № 2, показали, что заготовка из материала с минимальным содержанием Fe имеет серебристый металлический цвет и на ней отсутствуют формоизменения и внешние дефекты. В то же время заготовка из графита с максимальным содержанием Fe имеет темно-серого цвет, на ней видны: следы испарявшегося кремния, множественные трещины, заметное коробление и увеличение диаметра и высоты. Вероятной причиной появления данного вида брака является повышенное содержание Fe в графите № 2.

Металлографический анализ показал, что свободный кремний в результате резкого повышения температуры, по-видимому, испаряется и оставляет большие поры. При этом материал становится неоднородным по составу, так как испарение кремния происходит преимущественно с поверхности образца, чем и обусловлен нехарактерный серый цвет дефектного силицированного изделия.

Установлено, имеет место интенсивный процесс диспергирования частиц графита, составляющих углеродную основу для силицирования. Графит № 2 с примесью Fe в присутствии кремния разрушается вследствие действия эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности) – происходит расщепление частиц графита. Вероятно, примеси, входящие в состав как исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, применяемого для прессования, адсорбируются на межфазной границе (углерод–кремний), при этом практически полностью вытесняют с поверхности кремний. Наблюдается значительное увеличение содержания карбида кремния при наличие железа в углеродном материале с 55,6 до 74,6 масс.%.

Рентгенофазовый анализ порошков силицированного графита, изготовленных из графита с повышенным содержанием железа (графит № 2) и минимальным содержанием железа (графит № 1) показал, что интенсивность отражения, соответствующая гексагональному карбиду кремния (α-SiC) для силицированного графита, изготовленного из графита, обогащенного железом, выше, чем для силицированного графита, полученного на основе материала с минимальным содержанием железа. Важно подчеркнуть, что в силицированном графите, обогащенным железом, присутствует ромбоэдрическая модификация карбида кремния (15R). Появление включений политипа 15R приводит к заметному увеличению числа возможных доменных конфигураций и – как следствие – возникновению значительных концентраций дислокаций и микропор. Включения 15R-политипа – основного паразитного политипа в матрицах политипов 4H и 6H, всегда носят поликристаллический характер, вследствие полицентричности зарождения [8].

Показано, что даже минимальное содержание железа в графите при его взаимодействии с кремнием приводит к уменьшению межслоевого расстояния графита, что, вероятно обусловлено процессом каталитической графитации.

Следующим видом брака является появление дефектов типа «белых» пятен на рентгеноскопических снимках деталей из силицированного графита или «участков светлее основного фона». Для определения элементного состава дефектной области детали из силицированного графита был проведен разрез по середине белого пятна соответствующему дефекту в данной детали. Затем были изготовлены шлифы и с помощью микроскопа Axio Observer проводился анализ макроструктуры области светлее основного фона. Наличие включений ярко-белого цвета на фотографии свидетельствуют о присутствии инородной фазы. Для определения элементного состава инородной фазы был проведён электронно-энергодисперсионный анализ, который показал наличие таких элементов как Fe, Al, Ca, Mn в большом количестве. Вероятно, включения ярко-белого цвета, соответствуют областям избирательной адсорбции примесей (Al, Fe, Mn, Ca) на межфазной границе, которые могли входить как в состав исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, применяемого для прессования.

Исследование микроструктуры показало, что причиной появления макротрещин в дефектных деталях из силицированного графита также может являться образование микротрещин в инородной фазе из-за различного температурного коэффициента линейного расширения элементов, входящих в её состав.

Выводы:

Установлено, что при содержании железа в графите от 0,023 до 0,17 масс.% происходит каталитическая графитация искусственного графита и его диспергирование в расплаве кремния.

Показано, что участки «светлее основного фона» представляют собой сплав с дефектной структурой на основе кремния, содержащий в основном примеси железа, алюминия, кальция и марганца.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шмакова Е.С., Лебедев Ю.Н., Михин Ю.И., Золкин П.И.** Фазовые и структурные превращения в углеродных материалах, содержащих кремний // Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия. 1976. С. 38–46.
2. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
3. **Гнесин Г.Г.** Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия. 1977. 215 с.
4. **Yanaba K., Matsumura Y., Narushima T. et.al.** // Mater. Trans. JIM. 1988. V. 38. N 8. P. 819–823.
5. **Кошелев Ю.И., Костиков В.И., Татиевская Е.М. и др.** // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. Вып. 25. С. 90–94.
6. **Альтман М.В., Лебедев А.А., Чухров М.В.** Плавка и литье легких сплавов. М.: Металлургия. 1969. 680 с.
7. **Зборщик Ф.М.** Конспект лекций по дисциплине «Теоретические основы металлургического производства». Донецк: ГВУЗ «Дон НТУ». 2008. 189 с.
8. **Лебедев А.О.** Рост и дефектообразование полупроводникового карбида кремния, выращенного по методу ЛЕТИ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. СПб. 2013. С. 11.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бубненков И.А.[1], Кошелев Ю.И.[1], Степарева Н.Н.[1], Швецов А.А.[1], Бардин Н.Г.[1], Полушин Н.И.[2], Сорокин М.Н.[2]

([1]АО «НИИграфит», г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: i.bubnenkov@mail.ru, polushin@misis.ru

Более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Во-первых, образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор и прекращению поступления кремния в глубину заготовки. Вследствие этого существует оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования [1], которое определяется многими факторами: температурой, временем, темпом нагрева, скоростью растекания кремния по углероду, скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида. В свою очередь зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скоростью растворения карбида кремния в кремнии.

Во-вторых, образование кристаллов карбида кремния сопровождается интенсивным тепловыделением, которое вызвано тремя экзотермическими тепловыми эффектами – выделением теплоты смачивания при быстром уменьшении величины удельной свободной поверхностной энергии со значений $\sigma_{т\text{-}г}$ до минимальных значений $\sigma_{т\text{-}ж}$, поскольку межфазная поверхностная энергия может резко уменьшаться при наличии массопереноса или химической реакции на межфазной границе (массоперенос углерода через межфазную границу углерод-кремний, образование карбида кремния на поверхности графита); выделением теплоты растворения при насыщении углерода расплавом; тепловыделением при образовании карбида кремния.

В-третьих, сильное влияние на процесс карбидообразования может оказывать состав газовой фазы внутри печи и как следствие – на границах раздела: графит–газ, кремний–газ. Кремнийсодержащие компоненты газовой фазы могут реагировать с графитом с образованием SiC при температуре меньшей температуры ликвидуса кремния и изменить свойства поверхности графита [2]. В данной работе было также показано, что при концентрации CO более 5 % на поверхности кремния образуется карбид кремния и сильно затрудняется его плавление.

В работе [3] был предложен многостадийный механизм карбидообразования на основе исследования взаимодействия с кремнием карбонизованного пористого биоуглерода. Для установления основных стадий процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния образцы силицировали как в парах кремния, так и методом жидкофазной пропитки. Кремний поступал на образец по углеродному войлоку и образцы остывали вместе с печью, то есть закалки образцов не проводили. Авторы работы при данной схеме эксперимента выявили следующие стадии процесса. Непосредственно перед началом жидкофазной пропитки пары кремния проникают вглубь углеродного материала, и происходит гетерогенное зародышеобразование наноразмерных зерен SiC на углеродной поверхности ($t < 1410°C$). Авторы не указывают, каким образом протекает этот процесс. Далее, в начальной фазе ($t > 1410°C$, $\tau = 0$ с) происходит диффузия расплава Si через образовавшийся слой нанозерен SiC, дальнейшее осаждение новых нанозерен SiC на стенках пор углеродного материала. Дополнительно происходит растворение углерода

и нанозерен SiC в расплаве кремния с последующим ростом зерен SiC более крупного размера непосредственно в расплаве Si. В промежуточной фазе (t > 1410°C, τ > 0 с) происходит диффузия Si через образовавшийся слой SiC с образованием нанозерен SiC в углеродном материале и диффузия углерода через слои SiC и растворение углеродных и SiC кластеров с последующей перекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера. Авторы не уточняют, что подразумевается под указанными кластерами. В завершающей фазе ((t > 1410°C, τ>>0 с) происходит растворение нанозерен SiC с последующей рекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера.

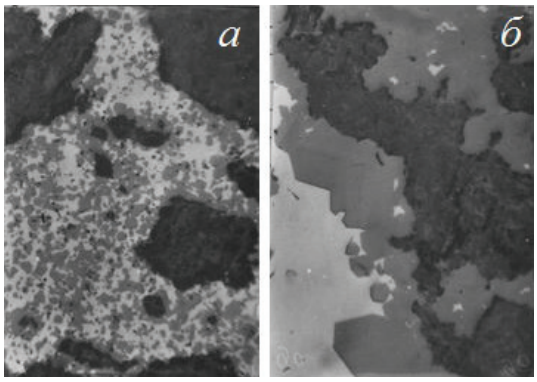


Рис. 1. Образование кристаллов карбида кремния в капилляре в течение 5 с (*а*), 1800 с (*б*), увеличение 600

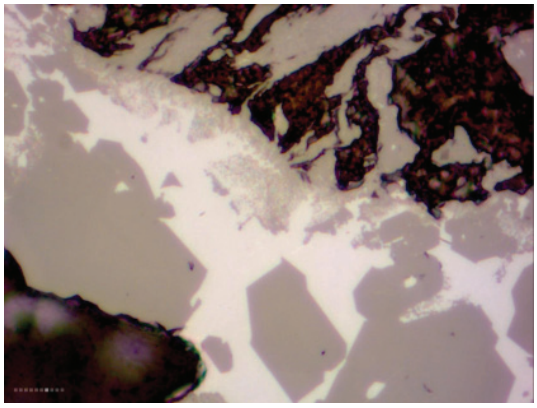


Рис. 2. Образование крупных кристаллов из мелких в течение 600 с, увеличение 1000

Цель настоящей работы состояла в определении основных стадий механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании искусственных графитов и уточнении механизма зародышеобразования. Эксперименты, выполненные с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800°C в условиях резкой остановки процесса силицирования посредством поднятия образца из расплава кремния (данные, полученные Тарабановым А.С. с сотрудниками и не вошедшие в монографию «Силицированный графит») при времени выдержки в расплаве 5 и 1800 с (рис. 1*а* и 1*б*) и проведенные авторами данной публикации при полном ограничении поступления кремния на образец после 600 с (рис. 2) наглядно показывают стадии образования карбида кремния. Крупные кристаллы, по-видимому, образуются из мелких кристаллов за счет их малого размера и дефектности структуры. Происходит растворение термодинамически неустойчивых зародышей карбидной фазы в расплаве кремния. Перекристаллизация карбида кремния через жидкую фазу является одним из путей образования карбида кремния [4], что было количественно показано при растворении SiC в кремнии методом вращающегося диска.

Образование зародышей карбида кремния может происходить, во-первых, за счет гомогенной нуклеации из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во-вторых, путем гетерогенной нуклеации на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, в-третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ. Экспериментальным путем доказано наличие в расплаве Si микрогруппировок углерода при исследовании структуры капли расплава в контакте со стеклоуглеродом СУ 1300 (в аргоне) и стеклоуглеродом СУ 2000 (в вакууме). Значения межплоскостных расстояний в экспериментах с СУ 1300 равны соответственно: 0,3562 нм (для исходного стеклоуглерода), 0,3556 нм (углеродная пленка на поверхности капли), 0,3568 нм (структура кремния со шлифа). Результаты рентгеноструктурного анализа СУ 2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной (d_1 = 0,3754 нм) и более

упорядоченной (d_2 = 0,3488 нм). После взаимодействия стеклоуглерода с кремнием параметры углерода мало изменяются: d_1 = 0,3745 нм и d_2 = 0,3488 нм (углеродная пленка на поверхности капли), d_1 = 0,3740 нм и d_2 = 0,3457 нм (структура кремния со шлифа).

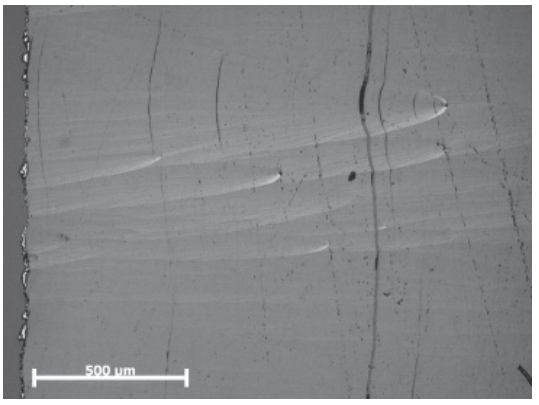


Рис. 3. Макроструктура силицированного ПУ 2100, увеличение 50

Возможность поверхностной диффузии атомов кремния по участкам углеродной структуры подтверждается экспериментальными данными по силицированию пироуглерода с температурой обработки 2100°С (ПУ 2100), который практически не имеет открытой пористости. Макроструктура силицированного ПУ 2100 (рис. 3) полностью идентична исходной структуре. На фотографии видны конуса роста, что практически невозможно было бы наблюдать при атомарном растворении данного материала в кремнии. Вероятность опережающей диффузии атомов кремния перед границей раздела расплав кремния–углерод подтверждается значительным содержанием Si в твердой углеродной частице, из которых состоит углеродная основа для последующей жидкофазной пропитки. Содержание Si в частицах находится в пределах 7,1–8,3 масс.% по данным энергоэмиссионного анализа, проведенного на электронном микроскопе Phenom.

Показано, что толщина карбидного слоя максимальна для призматической плоскости ПУ 2100 – 11,8 мкм и минимальна для базисной плоскости – 4,4 мкм. Для неупорядоченных форм углерода, имеющих большое количество призматических плоскостей вследствие малых размеров о.к.р. также характерны большие значения толщины карбидного слоя по сравнению с графитом: кокс фенольной смолы – 7,2 мкм, кокс пековый ОАО «Северсталь» – 7,1 мкм, среднезернистый графит со степенью графитации 0,55–5,9 мкм. Вероятно данное различие связано с тем, что для перехода в расплав атома углерода с призматической плоскости необходим разрыв 2-х σ-связей, а для аналогичного процесса с базисной плоскости – 3-х σ-связей. То есть диффузионный поток атомов углерода с призматической плоскости более интенсивный, чем с базисной.

Выводы:

1. Установлено, что процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться как в твердой фазе путем атомарной поверхностной диффузии кремния, так и в жидкой фазе из микрогруппировок углерода.

2. Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются: образование мелких кристаллов карбида кремния и их последующая перекристаллизация в жидкой фазе с образованием более крупных кристаллов.

3. Выявлено, что толщина карбидного слоя на призматической и базисной плоскости углерода отличается в 2,7 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. С. 158–159.
2. **White J.F., Luyao Ma, Forward K., Sichen D.** // Metallurgical and materials transactions B. 2014. V. 45. N 1. P. 150–160.
3. **Zollfrank C., Sieber H.** // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 88. N 1. P. 51–58.
4. **Гнесин Г.Г.** Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия. 1977. 215 с.

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Буртелов В.А., Шешин Е.П.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт
(государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: burtelov1@sibmail.com

Приборы вакуумной электроники в последней трети 20 века были вытеснены твердотельными приборами из многих областей применения. Сейчас чётко определился круг применений, где велик потенциал совершенствования приборов вакуумной электроники, применений, где им нет альтернатив. Это мощные приборы СВЧ, специальные источники видимого и ультрафиолетового излучения, рентгеновские трубки, плоские дисплеи. Катод – важнейшая часть вакуумного электронного прибора, от него зависит ресурс, время готовности и многие эксплуатационные характеристики прибора. Резервы совершенствования подогреваемых катодов во многом исчерпаны. Катоды на основе автоэлектронной эмиссии могут качественно улучшить характеристики известных приборов и открыть новые возможности. Долгое время внедрение автоэмиссионных катодов сдерживалось тем, что классические материалы электронной техники были мало пригодны для их изготовления. Развитие нанотехнологий, методов диагностики и модификации поверхности открыло новые возможности. В последние 15–20 лет появилось множество работ, посвящённых автоэлектронной эмиссии углеродных материалов и автокатодам на их основе [1, 2]. Убедительно показано, что эмиссия таких материалов происходит с микровыступов характерным размером от 0,1 до 100 нм. В ряду многих известных углеродных материалов для изготовления катодов интересны углеродные фольги – материалы, имеющие малую толщину при большой длине и ширине и при этом не располагающиеся на какой-либо подложке. Известны фольги из пирографита и терморасширенного графита (ТРГ).

Одним из перспективных направлений улучшения свойств автокатодов из углеродных материалов является покрытие и (или) легирование этих материалов элементами, понижающими работу выхода электронов и увеличивающими устойчивость материала катода (или его поверхностной структуры) к ионной бомбардировке [2]. В работе [3] показано, что при легировании бором коэффициент распыления углеситалла УСБ-15 (8 % В) в потоке кислородной плазмы с энергией ионов 90 эВ снижается с 0,95 до 0,25 атомов/атом. Особое значение имеет легирование углеродных материалов металлами, уменьшающими работу выхода электронов. Известно несколько способов внедрения щелочных и щёлочноземельных металлов в структуру графита. В [2] рассмотрен вариант пропитки солями с последующим отжигом. В [1] – осаждение углеродной плёнки, совместно с легирующими ионами цезия.

С целью расширения возможностей нормированного внедрения металлов в поверхностный слой углеродных фольг представляется интересным адаптировать к нашей задаче широко применяемый к другим материалам метод электроискрового легирования [5]. Новые методы исследования электроискровых покрытий и поверхностного легирования представлены в [4]. В работе [6] подробно исследовано взаимодействие графитового электрода-инструмента с поверхностями титана, меди, алюминия и стали, перенос материала и синтез новых фаз.

«Определены условия получения свободного графита повышенного процентного содержания в поверхностных слоях деталей из стали и титана. Установлено, что износостойкость таких покрытий на стали и титане повышается при граничном трении в 7−8 раз. Электроискровая обработка графитом предварительно обработанных поверхностей этим же методом, но другими материалами позволяет уменьшить шероховатость покрытий в 1,5−3 раза. Формирование в поверхностном слое меди интерметаллидных медно-алюминиевых фаз в сочетании со свободным графитом и карбидами дало значительное повышение коррозионной стойкости меди в промышленной и морской среде, а также повышение износостойкости при сухом трении почти на порядок, а при граничном трении − на два порядка».

Таким образом, мы можем принять за основу – углеродные материалы успешно переносятся в искровом разряде в металлическую фазу и модифицируют поверхностный слой. Всесторонне изучить обратный эффект – перенос металла в поверхностный слой графита – конечная цель данного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ. 2001. С. 214–218.
2. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: ИД «Интеллект». 2011. С, 439–443.
3. **Черник В.Н., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Виргильев Ю.С.** // Известия вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 11/2. С. 6-9.
4. **Гнесин Б.А., Поддубняк В.Я., Бурумкулов Ф.Х. и др.** // Материаловедение. 2007. № 7. С. 41–54.
5. **Пячин С.А., Пугачевский М.А.** Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие. Хабаровск, 2013. 38 с.
6. **Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е.** // Электронная обработка материалов. 2010. № 5. С. 37–44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВО ФРАКЦИЯХ НЕФТЯНОГО ПЕКА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х.

(ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия)

e-mail: valinurova_elvira@mail.ru

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) имеет значительные преимущества перед другими методами, применяемыми при исследовании нефтяных остатков: он прост, экспрессивен, дает воспроизводимые результаты.

В данной работе исследованы асфальтены и карбены нефтяного волокнообразующего пека. Асфальтены выделяли по общепринятой методике «горячим» методом Гольде и фракционировали далее с помощью адсорбционной жидкостной хроматографии на широкопористом силикагеле, по схеме, предложенной в работе [1]. Из карбенов была исследована растворимая в хлороформе часть. Полученные узкие фракции пека наносили в качестве неподвижной жидкой фазы на инертный носитель Динохром-Н и помещали в стальную хроматографическую колонку (1 м·3 мм). В качестве тест-сорбатов использовали органические соединения, моделирующие различные виды межмолекулярных взаимодействий: алканы, арены, спирты, эфиры, тиофен. Работали в интервале температур 80–230°С при скоростях газа носителя-азота 40–60 мл/мин. По полученным хроматографическим данным строили зависимость логарифма удельного удерживаемого объема тест-сорбатов от обратной температуры. Зависимости носят сложный характер и имеют несколько изломов, что характерно для полимеров мезоморфного строения. Сначала удерживание всех тест-сорбатов с ростом температуры падает. Затем, после достижения определенной температуры, удельный удерживаемый объем растет. Это связано с изменением механизма сорбции. Сначала наблюдается адсорбция, обусловленная физическим (дисперсионным) взаимодействием. Дальнейший рост температуры способствует размягчению образца, находящегося в хроматографической колонке, и возникновению процесса абсорбции, в результате чего возрастает удельный удерживаемый объем тест-сорбатов. Точка излома на графиках зависимости удельного удерживаемого объема от обратной температуры соответствует температуре фазового перехода.

Необходимо отметить, что взятые образцы фракций пека обладают высоким значением фактора ароматичности – f_a = 0,66–0,78 и значительной долей конденсированных атомов углерода – C_a = 25–53 %, полученным по данным ПМР-спектрометрии. Наличие в образцах организованных ароматических сеток, подобных сеткам кристаллита графита, подтверждается тем, что при повышении температуры сорбции наблюдается инверсия хроматографических пиков бензола и тиофена. Это может свидетельствовать об изменении агрегатного состояния фракций и проявлением в их структуре «плавающих» кристаллитов» [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 62−65.
2. **Мариич Л.И., Жаботинская С.М.** //Химия твердого топлива. 1985. № 5. С. 121–129.

НОВАЯ ГИДРОКСИЛЬНО-ПЕРОКСИДНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ГРАФИТА

Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В., Ракша Е.В.
(Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк)
e-mail: vdovychenko@mail.ru

Проведен синтез широкого ряда образцов оксида графита (GO) различной степени окисленности с исследованием их функционального состава комплексом различных химических и физико-химических методов. Типичные спектры ^{13}C MAS NMR оксидов графита малой (I), средней (II) и высокой (III) степени окисленности представлены на рис. 1 («s» - сателлиты вращения). Показано, что окисление графита до GO протекает в две стадии. Первая - гидроксилирование графеновых слоев с образованием 4–6 гидроксилов в каждом короненовом фрагменте (C_{24}). Вторая - накопление гидроксильных, пероксидных и гидропероксидных групп, сопровождающееся глубокой деароматизацией графеновой структуры (рис. 2).

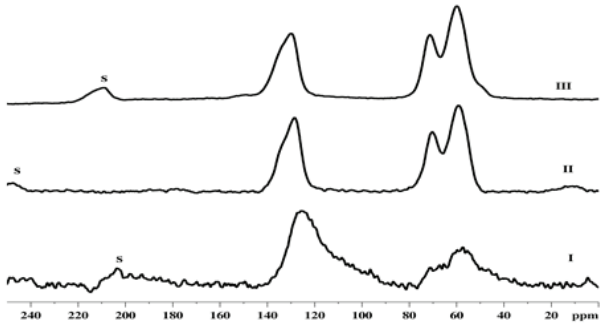


Рис. 1

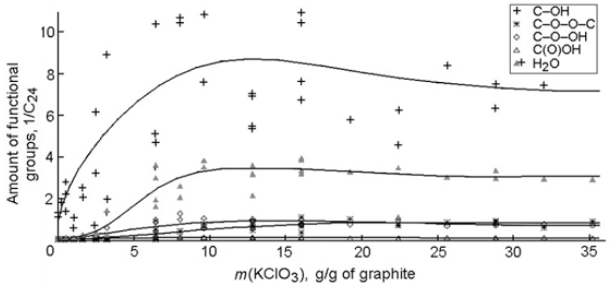


Рис. 2

Доминирующая в настоящий момент модель строения оксида графита предполагает, что кислород в GO представлен, в основном, эпоксидными, гидроксильными и, в меньшей степени, карбоксильными, минорными кетонными и лактольными группами. Тем не менее, данная модель не позволяет убедительно объяснить окислительные свойства GO и его способность к взрывообразному распаду при нагревании до 150–200°C.

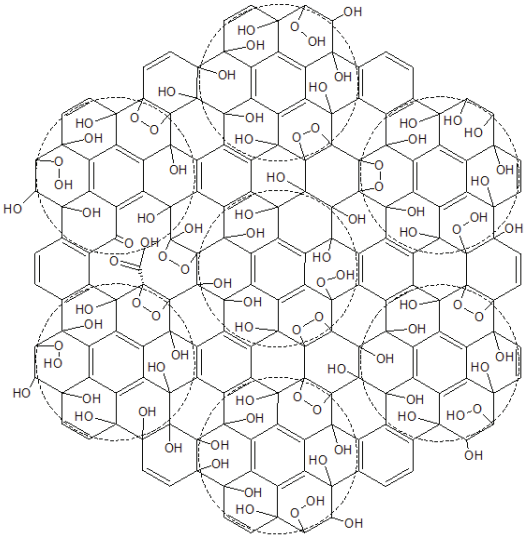


Рис. 3

Предлагаемая нами модель [1] фрагмента одинарного слоя GO (рис. 3) для репрезентативного отображения всех функциональных групп содержит семь короненовых колец (выделены штриховыми окружностями). В каждом короненовом фрагменте содержится 6–8 гидроксильных групп, по одной

гидропероксидной и пероксидной группе, а также одна карбоксильная и одна кетонная группа на всю изображенную структуру. Присутствие карбонильной группы остается предположительным, в то время как остальные функции были непосредственно зафиксированы нами методами органической аналитической химии. Эпоксидные группы, ранее считавшиеся одними из основных кислородных функций в GO, не обнаружены. Предложенная структурная модель GO объясняет его спектральные и химические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Papaianina O.S., Savoskin M.V., Vdovichenko A.N. et al.** // Theoretical and Experimental Chemistry. 2013. V. 49. P. 88–95.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В УВ, НА ОСНОВЕ ПАН, НА РОСТ ПРОЧНОСТИ И МОДУЛЯ ЮНГА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ РЕЖИМА ГРАФИТАЦИИ

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.

(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)

e-mail: room20907@rambler.ru

На мировом рынке углеродных волокон (УВ) представлен разнообразный спектр продукции. УВ на основе ПАН имеют разнообразные прочностные характеристики от 3,5 до 7,5 ГПа и величину модуля Юнга от 200 до 550 ГПа. УВ отечественного производства не отвечают подобными физико-механическими показателями [1–5].

Для получения сверхвысокомодульного УВ требуется высокопрочное УВ. Вопросы оптимизации процесса получения сверхвысокомодульного УВ в научной литературе подробно не рассматриваются.

В АО «НИИграфит» создана универсальная линия ЛПУ-1 [5–9], обеспечивающая переработку ПАН-прекурсоров в УВ и получение сверхвысокомодульного УВ. Исследования проводили на промышленных образцах УВ («Т-700», «Т-300», «Торей», Япония; «Aksaca», Турция; «GSL», Германия; «ВМН-4» и «УКН-5000», Россия и др.), а также на опытных УВ «Ровилон-3,6», «Ровилон-4,5», «Ровилон-5,0», полученных на ЛПУ-1.

Исследованы режимы графитации при температурах 2900–3200°С с разными режимами нагрузки на УВ [6, 8, 9]. Нагрузка изменялась от 0,5 % до 12 %, за счёт изменения разности скоростей подающих и тянущих семивальцев.

В производстве некоторых высокопрочных УВ [4, 7–9] на исходных ПАН-волокнах в виде замасливателя используют органосилоксаны. В результате УВ могут содержать в своём составе кремний, оказывающий влияние на их структуру и свойства.

Выявлено влияние степени вытяжки при высокотемпературной обработке на рост модуля Юнга (рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость средних значений модуля Юнга различных марок УВ, графитированных при Т = 3000°С и вытяжке $\Delta_V \approx + 6{,}0$ %, от содержания кремния в исходных УВ.

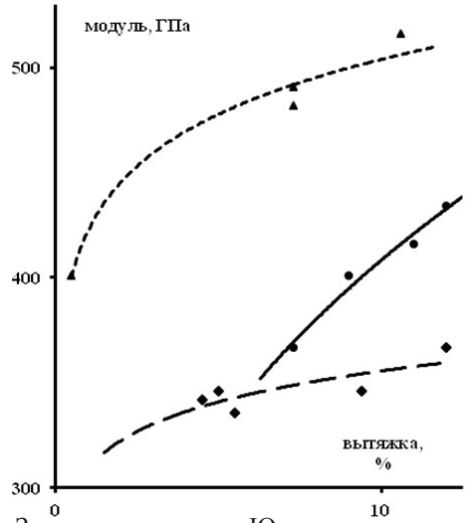


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от степени вытяжки (при одинаковой температуре режима графитации):
УВ «Ровилон-5» ω_{Si} = 0,005 % (- - - ▲);
УВ «Т-700» ω_{Si} = 0,02 % (—— ●);
УВ «Aksaka» ω_{Si} = 0,075 % (– – – ♦)

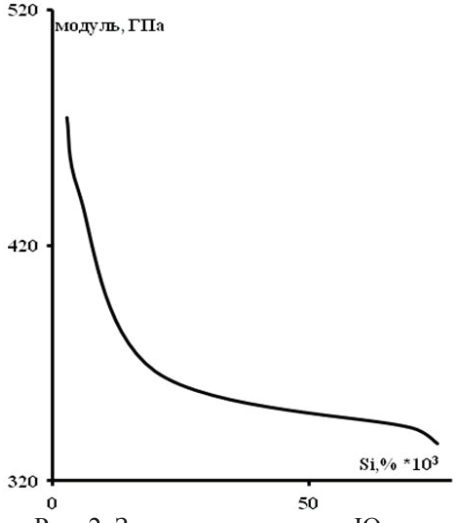


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга, графитированного УВ от содержания кремния в исходном, высокопрочном УВ

При подробном исследовании технологических режимов переработки высокопрочных УВ в высокомодульные была выявлена непосредственная взаимосвязь между величиной содержания кремния и величиной модуля Юнга в графитированном УВ (рис. 1 и 2).

Установлено, после термообработки УВ при температурах выше 2400°С с приложением нагрузки (вытяжки) изменением относительных скоростей тянущих и подающих семивальцев. УВ, содержащие кремний в массовых долях ниже 0,03 масс.%, наблюдается повышение модуля Юнга. По-видимому УВ с низким содержанием кремния графитируются легче, т. е. требуется температура и степень вытяжки (Δ_V) несколько ниже, чем для УВ содержащих кремний в массовых долях 0,03 масс.% и выше. В связи с этим, при выборе режима графитации высокопрочных УВ, содержание кремния следует учитывать как отдельный и значимый технологический фактор.

На графитированных УВ марок «ВМН-42, «Ровилон-5», «GSL» были достигнуты значения модуля Юнга выше 450 ГПа, что связано с содержанием кремния ниже установленного значения 0,03 масс.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский. 2005. 496 с.
2. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
3. **Подкопаев С.А.** Структура, свойства и технология получения углеродных волокон. Сб. науч. статей. Челябинск: Челяб. гос. ун-т. 2006. 217 с.
4. **Картазаева З.В., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Исследование импортных УВ для определения возможности их применения в отечественных УУКМ // Сб. тез. докл. «Школа-семинар молодых учёных Центрального региона: Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». М.О., п. Андреевка. 2013. С. 67–69.
5. **Вербец Д.Б., Картазаева З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Исследование отечественных ПАН-прекурсоров для получения качественных УВ // Сб. тез. докл. «Школа-семинар молодых учёных Центрального региона: Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». М.О., п. Андреевка. 2013. С. 54–56.
6. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 43–48.
7. **Вербец Д.Б., Самойлов В.М, Карасёв Ю.З. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 84–88.
8. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И. и др.** Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики углеродных волокон на основе ПАН-волокон // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 94.
9. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Данилов Е.В. и др.** Изучение морфологических изменений ПАН-волокон при переработке в углеродные волокна, влияния температуры термообработки на морфологические изменения углеродных волокон. Поиск взаимосвязи морфологических изменений с прочностными характеристиками // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 95–96.

ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УВ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ ПАН-ВОЛОКОН С РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТЬЮ

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.

(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)

e-mail: room20907@rambler.ru

В настоящие время существуют три основных вида углеродных волокон (УВ) это: волокна на основе вискозы, полиакрилонитрила (ПАН) и мезофазного пека. Производства высокопрочных и высокомодульных УВ базируются на ПАН-волокне [1–10]. Наиболее общим требованием, предъявляемым к ПАН-волокну, является возможность получения из него, при определенных технологических параметрах, УВ с заданными прочностными и технологическими свойствами. В настоящее время не существует каких-либо однозначных данных о структурных параметрах, определяющих физическо-механические свойства ПАН-волокон или их совокупность, позволяющие однозначно прогнозировать уровень физико-механических свойств полученного из них УВ. Кроме того, одной из основных проблем, возникающих при разработке новых УВ из ПАН-волокон, разных производителей, является также и оценка качества исходного ПАН-прекурсора.

Методом, позволяющим при получении высокопрочного УВ определить пригодность ПАН-прекурсора и сформованного из него ПАН-волокна, является экспериментальное тестирование в условиях максимально имитирующих промышленные процессы. Для внедрения этого метода впервые были созданы малогабаритные лабораторные установки [7–11], позволяющие получать УВ с необходимыми свойствами.

Оптимизация процесса получения УВ из ПАН-волокна до сих пор ограничивается найденными экспериментально локальными данными оптимальных для статических режимов, что объясняется сложностью воспроизведения динамических режимов переработки в УВ небольших количеств ПАН-волокна.

Созданный в АО «НИИграфит» комплекс экспериментальных установок под общим названием ЛПУ-1 позволяет создавать различные условия термообработки как исходных, так и окисленных ПАН-волокон [7–11]. Метод связывания образцов ПАН-волокон в единый жгут [12], позволяет одновременно, в течение одного техпроцесса, получать экспериментальные данные для нескольких видов исходных материалов. Таким образом, использование данного метода позволяет широко исследовать взаимосвязи параметров исходных ПАН-волокон и УВ, получаемых из них, например, при различных температурах обработки (рис. 1, 2).

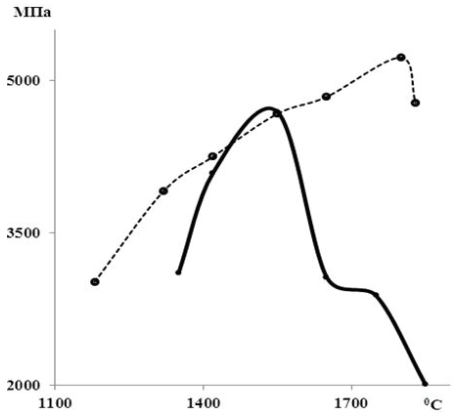


Рис. 1. Зависимость прочности
на растяжение филаментов УВ
от температуры карбонизации на ЛПУ-1:
------- УВ из ПАН-волокна ООО «СНВ»;
——— УВ из ПАН-волокна «Exlan»

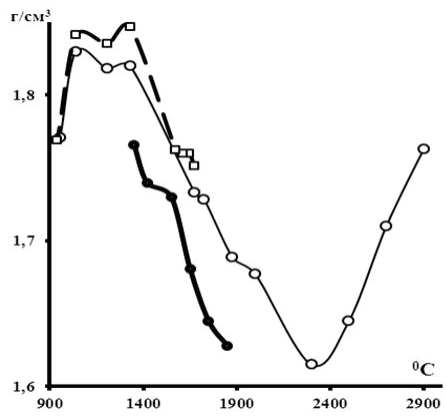


Рис. 2. Зависимость изменения
объёмной плотности УВ
от температуры карбонизации, на ЛПУ-1:
УВ из ПАН-волокна ООО «СНВ»
—○— окисленного на ЧЭЗе и
– –□– – окисленного на ООО «Аргон»;
—●— УВ из ПАН-волокна «Exlan»

Другая возможность метода экспериментального тестирования заключается в возможности множественного сравнения корреляции свойств УВ получаемых из различных прекурсоров между собой (рис. 3–4).

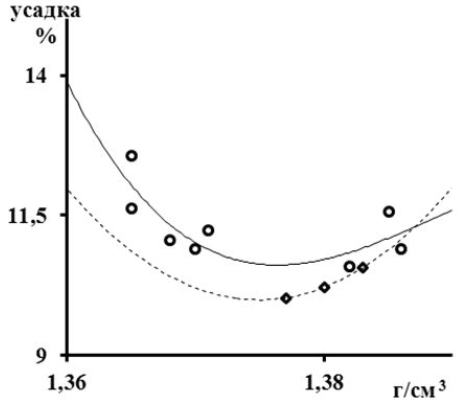


Рис. 3. Зависимость изменения усадки
при температуре карбонизации (Т = 1410°С)
окисленного ПАН-волокна, производства
ООО «СНВ», от объёмной плотности:
------ филаменты ПАН-волокна 980/0,08;
—— филаменты ПАН-волокна 1200/0,1

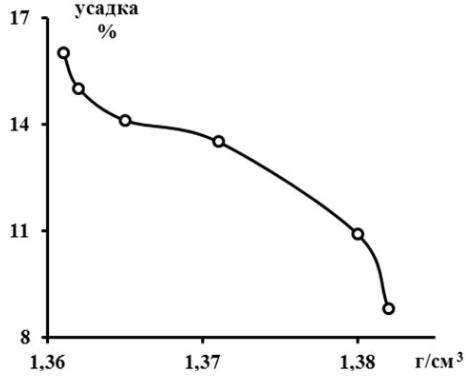


Рис. 4. Зависимость изменения усадки
при температуре карбонизации (Т = 1630°С)
окисленного ПАН-волокна, импортного
производства, от объёмной плотности

ЛИТЕРАТУРА

1. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 281 с.
2. Кинетика и механизм термических превращений ПАН-волокон: Сер. Пром-сть хим. волокон / сост. В.Я. Варшавский. М.: НИИТЭхим. 1989. 56 с.
3. **Подкопаев С.А.** Совершенствование и стабилизация технологии производства

углеродных композиционных материалов. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. Челябинск. 2000. 299 с.

4. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский. 2005. 496 с.
5. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
6. **Подкопаев С.А.** Структура, свойства и технология получения углеродных волокон. Сб. науч. статей. Челябинск: Челяб. гос. ун-т. 2006. 217 с.
7. **Вербец Д.Б., Картазаева З.В., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Исследование отечественных ПАН-прекурсоров для получения качественных УВ // Сб. тез. докл. «Школа-семинар молодых учёных Центрального региона: Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». М.О., п. Андреевка. 2013. С. 54–56.
8. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 43–48.
9. **Вербец Д.Б., Самойлов В.М, Карасёв Ю.З. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 84–88.
10. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Данилов Е.В. и др.** Изучение морфологических изменений ПАН-волокон при переработке в углеродные волокна, влияния температуры термообработки на морфологические изменения углеродных волокон. Поиск взаимосвязи морфологических изменений с прочностными характеристиками // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 95–96.
11. **Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Конюшенков А.А., Каверов А.Т.** Патент РФ № 2423561. Камера для непрерывной температурной обработки длинномерного волокнистого материала. 2009.
12. **Вербец Д.Б., Картазаева З.В., Николаева А.В., Щербакова Т.С.** Патент РФ № 2534794. Способ связывания волокнистого ПАН материала при проведении стадий получения из него углеродного волокна. 2013.

ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 3000°С ОТ СКОРОСТИ ОБРАБОТКИ

Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Смыслов А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В.
(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: room20907@rambler.ru

На мировом рынке углеродных волокон (УВ) представлен разнообразный спектр продукции, УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН). Увеличивающийся спрос на высокомодульное УВ ставит задачи о получении подходящего исходного материала. Получение высокомодульных УВ из высокопрочных является важной и непростой задачей [1–5].

Исследование режимов графитации показало, что достижение максимальных значений модуля Юнга УВ возможно при определённых показателях исходного материала и поддержании оптимальных условий: температура-вытяжка-время термообработки.

Выявлено влияния продолжительности термообработки на изменение физико-механических характеристик УВ. Так, для УВ марки «Aksaca», при увеличении скорости прохождения УВ через нагреватель от 38 до 300 м/ч при температуре 3000°С снижалась объёмная плотность УВ марки «Aksaca» (от 1,786 до 1,24 г/см^3). Так же резко снижалась прочность от 5096 до 1419 МПа и Модуль Юнга от 230 до 134 ГПа (рис.).

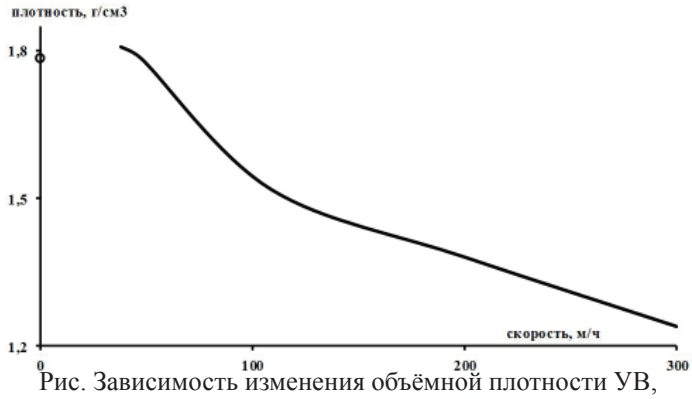


Рис. Зависимость изменения объёмной плотности УВ, от скорости прохождения через нагреватель:
—— графитированное УВ «Aksaca»;
○ исходные значения УВ «Aksaca»

Для УВ марки Т-700 двух различных производителей были найдены аналогичные закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Подкопаев С.А.** Совершенствование и стабилизация технологии производства углеродных композиционных материалов. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. Челябинск. 2000. 299 с.
2. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Изд. Варшавский. 2005. 496 с.
3. **Morgan P.** Carbon fibers and their composites. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 1153 p.
4. **Подкопаев С.А.** Структура, свойства и технология получения углеродных волокон. Сб. науч. статей. Челябинск: Челяб. гос. ун-т. 2006. 217 с.
5. **Картазаева З.В., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В., Самойлов В.М.** Исследование импортных УВ для определения возможности их применения в отечественных УУКМ // Сб. тез. докл. «Школа-семинар молодых учёных Центрального региона: Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». М.О., п. Андреевка. 2013. С. 67–69.
6. **Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов А.И. и др.** Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики углеродных волокон на основе ПАН-волокон // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 94.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 50 – 600 МПа

Вервикишко П.С., Шейндлин М.А.
(ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: pvervikishko@gmail.com

В работе представлены результаты экспериментов по плавлению углерода с использованием лазерного нагрева в инертной атмосфере при давлениях 50–600 МПа. Схема экспериментальной установки аналогична используемой в работе [1]. В качестве исходного материала для изготовления образца использовался изотропный графит марки ЕС-02. Анализ переплавленной зоны проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные ранее результаты свидетельствовали о возможности реализации механизма конденсации углеродного пара по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Наиболее вероятными механизмами образования твердых частиц в данном эксперименте являются:

1. Конденсация из пара в твердую фазу.

2. Конденсация из пара в жидкую фазу с последующей кристаллизацией в объеме буферного газа.

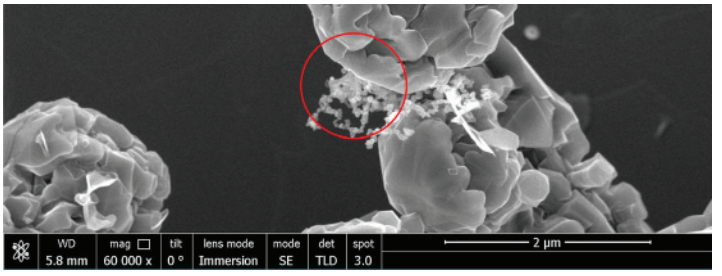


Рис. 1. Десублимированные частицы углерода

В первом случае частицы оседают на поверхности образца в виде аморфного углерода. Размер таких частиц может достигать единиц нанометров, однако на снимках РЭМ видны лишь агломерации таких частиц (рис. 1). Ввиду особенностей подготовки проб для РЭМ анализа большинство аморфных частиц удаляется с поверхности образца, и обнаружить их достаточно сложно. Подобные частицы удается обнаружить лишь на периферии зоны расплава, где поверхность образца наиболее шероховатая. Агломерация подобных частиц не может привести к образованию макрочастицы с кристаллической структурой как показано на рис. 2, однако наличие на снимках подобных частиц свидетельствует о возможности конденсации углеродного пара по механизму 1 в условиях, когда давление среды в десятки раз превышает давление в тройной точке углерода.

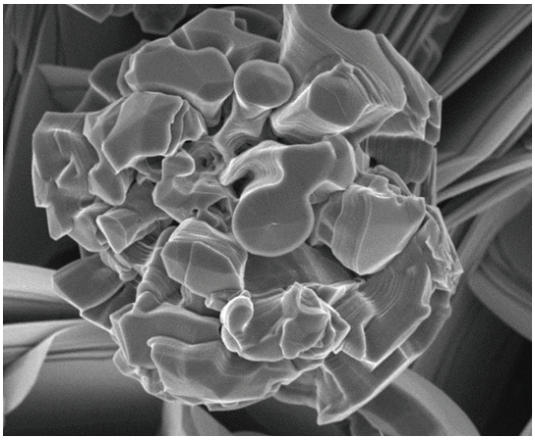
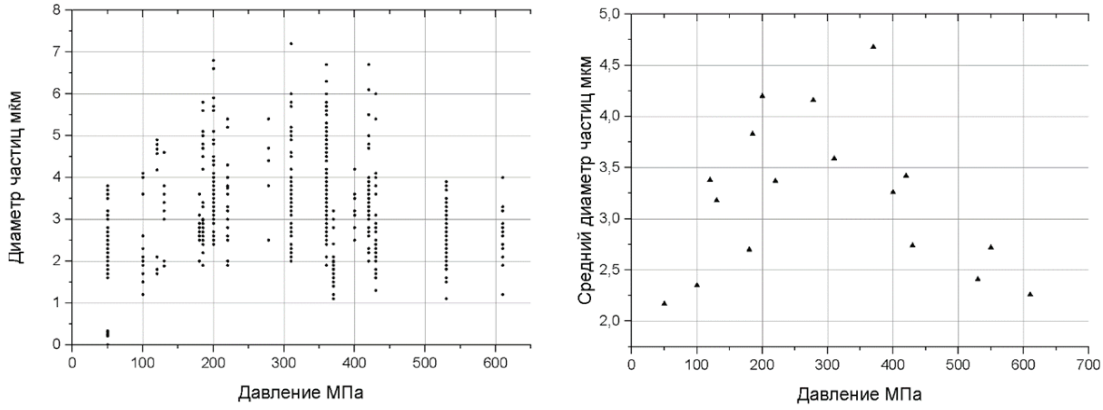


Рис. 2. Квазисферические образования на поверхности рекристаллизованного графита

Второй механизм представляется наиболее вероятным для образования квазисферических частиц – замороженных капель жидкого углерода. На фотографиях переплавленной зоны расплава присутствуют квазисферические частицы двух типов: со сплошной и разрывной поверхностью (рис. 2). Подобные частицы

наблюдаются во всем диапазоне давлений, причем диаметр квазисфер практически одинаков. Сферическая форма частиц свидетельствует о конденсации в объеме буферного газа, переходе в твердую фазу с последующим осаждением на поверхности, размер и морфология частиц свидетельствует о переходе в твердую фазу из жидкой.

Диаметр частиц был определен по микрофотографиям, эксперименты проводились для 18 различных давлений буферного газа в диапазоне от 50 до 600 МПа. Всего обработано 650 фотографий частиц, на рис. 3*а* представлено распределение размеров частиц по давлению среды, видно, что явная корреляция давления буферного газа и размера частиц отсутствует, однако важным фактом является то, что размеры частиц лежат в достаточно узком диапазоне, преимущественно от 2 до 5 мкм. Усредненное значение диаметров частиц (рис. 3*б*) имеет явный максимум в диапазоне давлений от 200 до 400 МПа, обоснование данного явления требует дополнительных экспериментов.



а *б*

Рис. 3. Распределение размеров частиц по давлению среды (а).
Усредненное значение размеров частиц (*б*)

Наличие пересыщенного пара углерода над поверхностью жидкой фазы может привести к росту нитевидных кристаллов [2]. В ряде экспериментов наблюдались подобные кристаллы (рис. 4), однако их количество крайне мало.

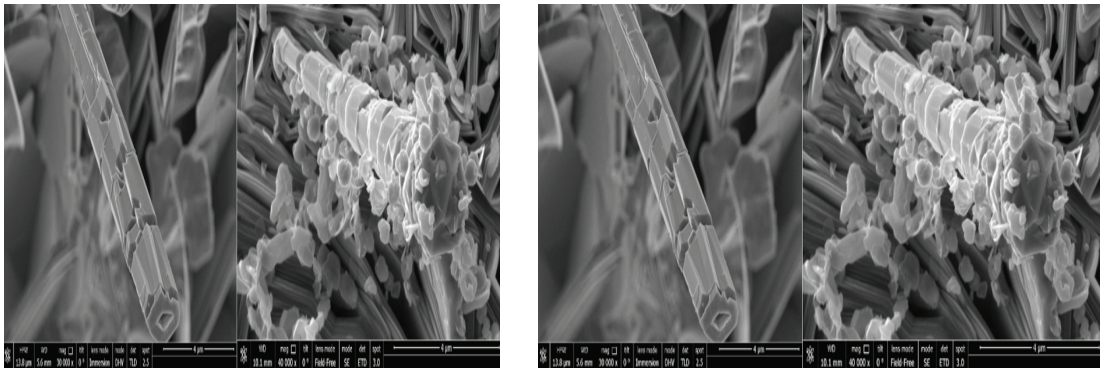


Рис. 4. Нитевидные кристаллические образования на переплавленной поверхности графита

ЛИТЕРАТУРА

1. **Musella M., Ronchi C., Brykin M., Seindlin M.** // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 5. P. 2530.
2. **Wagner R.S., Ellis W.C.** // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. N 5. P. 89.

РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ПРИНЦИПОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН (ВВУВ)

Вилков А.Н., Подкопаев С.А., Балахонов Ю.А.
(ООО «Завод углеродных и композиционных материалов», г. Челябинск, Россия)
e-mail: a.vilkov@zukm.ru

В специальных отраслях промышленности востребованы углеродные волокна (УВ), обладающие как высоким модулем упругости, так и высокой прочностью. Достижение необходимых свойств УВ зависит от многих факторов, в том числе от условий протекания высокотемпературной обработки (ВТО).

Конечная температура ВТО определяет глубину структурно-химических превращений и свойства волокон. В процессе графитации происходит перераспределение связей углерод-углерод, сопровождающееся структурными превращениями. Структурообразование связано с совершенствованием графитоподобного строения УВ. С ростом температуры происходит увеличение размеров кристаллитов и уменьшение межплоскостного расстояния [1]. Кристаллиты ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. Наибольшая скорость роста ширины и толщины кристаллических образований наблюдается в интервале 1500–2000°С и 2400–2800°С [2]. В процессе ВТО с ростом температуры обработки происходит рост модуля и прочности волокна. Если рост модуля Юнга наблюдается до температуры 3000°С, то прочность УВ возрастает лишь до температуры 1500°С. Тепловая обработка выше 1500°С приводит к снижению прочности, что обусловлено наличием дискретных дефектов, как в полимерном субстрате, так и на поверхности волокна [3]. Когда исходные волокна спрядены в условиях идеальной чистоты, то прочность УВ сохраняется и даже непрерывно возрастает до температуры 2500°С [4].

Таким образом, получение ВВУВ возможно лишь при использовании в качестве исходного сырья высококачественных полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. Работы по получению высококачественного отечественного ПАН-прекурсора в настоящее время ведутся, но пока еще не привели к требуемым результатам. В качестве промежуточного варианта при получении ВВУВ можно рассматривать вариант использования в качестве исходного сырья высокопрочных импортных углеродных волокон, которые, как выше указано, получают при температуре не более 1500°С. Дополнительная термообработка таких волокон при более высоких температурах позволит увеличить модуль упругости. При этом необходимо подобрать такие условия обработки, которые позволят сохранить уровень исходной прочности УВ или, по меньшей мере, снижение прочности УВ будет не ниже требуемого уровня. Поисковые работы по подбору оптимальных режимов ВТО при переработке высокопрочных УВ отражены в данной работе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор оптимальной температуры ВТО;
- выбор оптимальной деформации (вытяжки) УВ в процессе ВТО;
- выбор оптимального времени ВТО при получении ВВУВ.

Для выполнения работ по получению ВВУВ использовалась линия высокотемпературной обработки жгутов, состоящая из печи графитации, аппарата аппретирования и сушки, системы транспортирования жгута, подающего шпулярника и намоточной машины.

Выбранные волокна Т800 и IMS65 характеризовались высокой прочностью

элементарных волокон, до 7,2 ГПа и прочностью жгута в микропластике, до 6,0 ГПа. При получении ВВУВ в процессе дальнейшей термообработки была поставлена задача поднять динамический модуль УВ с 250 ГПа до 350 ГПа. При этом необходимо, чтобы исходная прочность жгута в микропластике не снизилась ниже 4,9 ГПа.

Для достижения вышеприведенных требований производилась графитация УВ. В опытных процессах графитации менялись такие технологические параметры, как температура, вытяжка жгута в процессе ВТО и продолжительность термообработки.

На первом этапе работы исходные УВ подвергались термообработке при температуре 1800°С. Время обработки УВ определялось, исходя из скорости транспортирования жгута и длины рабочей зоны нагревателя. При вытяжке выше 3 % на получаемых волокнах наблюдался массовый обрыв элементарных волокон (повышенный ворс) и дальнейшее увеличение вытяжки при данной температуре было признано нецелесообразным. Максимально достигнутый модуль для Т800 составил 316 ГПа, а для IMS65 – 328 ГПа. Таким образом, температура графитации 1800°С недостаточна для достижения требуемых свойств.

Высокотемпературная обработка Т800 при температуре 1900°С и скорости 20 м/час показала закономерный рост динамического модуля с 332 ГПа до 365 ГПа с изменением степени вытяжки с 3 % до 5 %. Образец ВВУВ с динамическим модулем 365 ГПа показал достаточно высокую прочность элементарного волокна (5,75 ГПа), но показатель прочности жгута в микропластике был получен значительно ниже требуемого – всего лишь 4,03 ГПа. Низкий результат в микропластике обусловлен значительным количеством обрывов элементарных волокон при вытяжке жгута на 5 %. Необходимо также отметить, что увеличение времени обработки жгута почти в два раза практически не приводит к изменению динамического модуля, а приводит лишь к росту объемной плотности. Термообработка Т800 при 1900°С позволяет достичь требуемого модуля, но при этом не достигается прочность жгута в микропластике.

Высокотемпературная обработка IMS65 при той же температуре привела к неожиданному результату: увеличение вытяжки жгута с 3 % до 5 % привело к снижению динамического модуля с 348 ГПа до 325 ГПа. Полученный результат можно объяснить недостаточной эластичностью волокна при этой температуре и его повышенной травмированностью при вытяжке более чем на 3 %. Жгут хотя и сохраняет целостность, но становится более дефектным (увеличивается количество обрывов элементарных нитей). В целом температура обработки 1900°С для IMS65 недостаточна для получения ВВУВ с требуемыми свойствами.

В процессе высокотемпературной вытяжки наблюдались существенные различия процесса «ворсообразования» у Т800 и IMS65. Количество оборванных филаментов пропорционально степени вытягивания жгута для обеих марок УВ. Но количество оборванных филаментов при одной степени вытягивания заметно выше у IMS65 в сравнении с Т800. При этом для образцов из IMS65 наблюдался «короткий» ворс (многочисленные обрывы филаментов с небольшим выступанием за границы жгута), а для образцов из Т800 наблюдался «длинный» ворс (обрывы отдельных филаментов, выступающие («свисающие») со жгута на значительную длину).

Увеличение температуры обработки УВ до 2000°С позволило получить образец ВВУВ из Т800, соответствующий требованиям. При вытяжке жгута в 5 % динамический модуль получаемого УВ составил 367 ГПа при прочности жгута в микропластике 4,91 ГПа. При увеличении скорости транспортирования жгута с 25 до 35 м/час прочность жгута в микропластике снизилась до 4,37 ГПа.

Углеродное волокно IMS65 в аналогичных условиях обработки показало прочность жгута в микропластике не выше 4,0 ГПа при необходимом динамическом

модуле. При этом прочность элементарных волокон образцов ВВУВ на основе IMS65 не уступала аналогичной прочности ВВУВ на основе Т800. Такое противоречие объяснимо с точки зрения большего количества обрывов элементарных волокон на образцах ВВУВ из IMS65. При испытании прочности филаментов выбираются целостные элементарные волокна, а при испытании жгута в микропластике работают все филаменты, в том числе и оборванные, которые вносят вклад в снижение значения этого показателя.

При высокотемпературной обработке исходного УВ Т800 при температуре 2100°С при применении вытяжек жгута в диапазоне 3–5 % динамический модуль гарантированно превышает уровень 350 ГПа. Максимальный результат по прочности жгута в микропластике (выше 5,0 ГПа) получен при вытяжке жгута 5 % и скорости транспортирования жгута 35 м/час.

Для УВ IMS65 термообработка при 2100°С и вытяжках 3–5 % также гарантирует получение образцов ВВУВ с модулем не ниже 350 ГПа. Максимальная прочность в микропластике (4,17 ГПа) получена при вытяжке жгута на 5 % и скорости транспортирования жгута 35 м/час. Снижение скорости транспортирования жгута с одновременным снижением вытяжки приводило к снижению прочности элементарных волокон и прочности жгута в микропластике. Увеличение вытяжки жгута выше 5 % нецелесообразно из-за резкого увеличения количества обрывов филаментов.

Дальнейшее повышение температуры обработки УВ нецелесообразно как для Т800, так и для IMS65. Для образцов ВВУВ на основе Т800 при температуре 2200°С в диапазоне вытяжек 3–7 % происходит заметное падение прочности элементарных волокон и прочности жгута в микропластике. При этом модуль волокна достигает значений, намного выше требуемых. Для ВВУВ на основе IMS65, полученных в тех же условиях, достигнутый предел прочности в микропластике не превышает значений, достигнутых при температуре 2100°С. В целом, термообработка при 2200°С позволяет производить вытяжку жгута на более высокий процент, но при этом требуемая прочность жгута не достигается.

Проведенные работы по получению ВВУВ из исходных УВ Т800 и IMS65 показали, что оптимальными условиями термообработки волокон, позволяющие получать углеродное волокно с динамическим модулем не менее 350 ГПа и прочностью жгута в микропластике для ВВУВ на основе Т800 в среднем не менее 4,92 ГПа, а для ВВУВ на основе IMS65 в среднем не менее 4,45, являются следующие: температура 2100°С, вытяжка 5 %, время термообработки 48 с. Разработанная технология получения ВВУВ может быть взята за основу при разработке и внедрении технологии на промышленном оборудовании с учетом всех нюансов, изложенных в данной работе. Изучено влияние технологических параметров высокотемпературной обработки на качество получаемого ВВУВ на основе импортных УВ Torayca Т800 и Toho Tenax IMS65.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jain M.K., Abhiraman A.S.** // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. N 1. P. 278–300.
2. **Азарова М.Т., Конкин А.А., Горбачева В.О.** Структура и свойства углеродных волокон на основе полиакрилонитрильных волокон // Сб. тр. II международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин. 1977. С. 86–91.
3. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина: пер. с англ. М.: Машиностроение. 1988. 448 с.
4. Углеродные волокна / Под ред. С. Симамуры: пер. с япон. М.: Мир. 1987. 304 с.

УГЛЕРОДНЫЕ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НАНЕСЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Витязь П.А.
(Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь)
e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

Современный период развития техники характеризуется все более широким применением углеродных и углеродсодержащих материалов, в том числе новых сплавов, сверхтвердых материалов, полимеров, для изготовления ответственных узлов машин и механизмов. Углеродные и углеродсодержащие материалы, обладая повышенными физико-механическими, теплофизическими, электрофизическими свойствами, позволяют создавать высокопроизводительную энергонасыщенную надежную технику. Вместе с тем для широкого использования углеродных материалов в производстве требуется решение еще многих проблем, в первую очередь, связанных с разработкой эффективных методов синтеза углеродных наноразмерных частиц и волокон, их компактированием, а также их использованием в качестве модифицирующих компонентов. Сложной технологической задачей пока остается введение в состав матричного материала модифицирующих наноразмерных углеродных добавок в допинговых количествах с обеспечением гомогенности композиции и активации структурообразующих свойств наноразмерного модификатора [1].

Получение наноструктурных сверхтвердых поликристаллических и композиционных материалов на основе наноалмазов, как правило, осуществляется либо путем ударноволнового спекания, либо в условиях высоких статических давлений и высоких температур, соответствующих области термодинамической стабильности алмаза. Благодаря своей высокодисперсной зеренной структуре наноструктурные алмазные композиты могут успешно использоваться для прецизионного точения сплавов цветных металлов, а также суперфинишной абразивной обработки различных хрупких неметаллических материалов.

Введение в состав спекаемой порошковой композиции наноразмерных углеродных добавок (наноалмазы, алмазо-графитовая детонационная шихта, углеродные нанотрубки, фуллерены и др.) способствует изменению фазового состава спекаемых сплавов и формированию более гомогенной и дисперсной структуры. При жидкофазном спекании в процессе кристаллизации порошковых композиций, содержащих углеродные наночастицы, не растворившаяся часть наноразмерной добавки может выступать в качестве дополнительных центров кристаллизации, что способствует измельчению структуры. При спекании сплавов, образующих с углеродом твердые растворы или упрочняющие карбидные фазы, введение частиц углерода способствует увеличению твердости спекаемых композитов. При этом повышение триботехнических свойств модифицированных сплавов обусловлено рядом факторов: изменением фазового состава, сопровождающимся повышением твердости; измельчением структуры, обеспечивающим увеличение прочности; образованием графитосодержащих конгломератов, улучшающих антифрикционные характеристики. Модифицированные спеченные композиционные материалы могут использоваться для изготовления подшипников скольжения, в качестве связки алмазного и абразивного инструмента и др.

Предложена модель формирования композиционных электрохимических покрытий из электролитов-суспензий с наноалмазной дисперсной фазой и показано, что сверхмалые размеры частиц добавки с их большой удельной поверхностью обуславливают многозародышевый характер осаждения покрытий, характеризующихся

измельченностью зеренной структуры, более высоким уровнем искаженности кристаллической решетки и повышенной в результате этого микротвердостью. Технология нанесения композиционных электрохимических наноалмазосодержащих покрытий используется для повышения качества и конкурентоспособности режущего и формообразующего инструмента, прессовой и штамповой оснастки, элементов узлов трения, медицинского инструментария и других деталей и изделий.

Модифицирование газотермических покрытий из сплавов на основе железа предварительным их насыщением наноалмазами и последующей термодеформационной обработкой обеспечивает протекание упрочняющих структурно-фазовых превращений в материале покрытия за счет процессов науглероживания и пластической деформации. В результате модифицирования покрытий из сталей мартенситного и ферритного класса повышается содержание остаточного аустенита в слое, увеличивается значение параметров кристаллической решетки аустенитной и мартенситной фаз, что сопровождается существенным возрастанием микротвердости напыленного слоя и повышением его износостойкости. Модифицирование газотермических покрытий их импрегнированием наноалмазами может использоваться при упрочнении-восстановлении элементов узлов трения мобильных машин и технологического оборудования.

Использование частиц наноалмазов, алмазо-графитовой детонационной шихты, фуллеренов позволяет повысить эффективность процесса микродуговой обработки алюминия и его сплавов путем введения в электролит оксидирования указанных наноуглеродных добавок, присутствие которых в микродуговом разряде способствует значительному повышению мощности и температуры разряда с протеканием экзотермических реакций, обеспечивающих интенсивный разогрев покрытия и образование высокотемпературной модификации оксида алюминия. Высокая эффективность использования наноуглеродных частиц в качестве модификатора керамических покрытий на сплавах алюминия расширяет возможности практического применения таких материалов для повышения служебных свойств и срока эксплуатации деталей пар трения различного функционального назначения [2].

Модифицирующие углеродные добавки (наноалмазы и алмазо-графитовая детонационная шихта) являются активными центрами структурообразования дисперсной фазы при получении пластичных смазочных материалов. Пластичные смазочные материалы, модифицированные данными углеродными добавками, рекомендуется 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, вентиляторы печей) и др. [3].

Применение углеродных и углеродсодержащих материалов создает предпосылки для разработки новой высокопроизводительной техники и организации высокоэффективных производств, отвечающих современным требованиям научно-технического прогресса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Витязь П.А. и др.** Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Минск: Беларус. навука. 2011. 527 с.
2. **Витязь П.А. и др.** Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Беларус. навука. 2013. 381 с.
3. **Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Belotserkovsky M.A.** Tribomechanical Modification of Friction Surface by Running-In in Lubricants with Nano-Sized Diamonds. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2010. 120 p.

ФУЛЛЕРЕНЫ: КОМБИНАТОРНЫЕ ТИПЫ, ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ, ПРОГНОЗ СТАБИЛЬНЫХ ФОРМ, АЛГОРИТМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, ПРИРОДНЫЕ РЕАЛИЗАЦИИ

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г.
(ФГБУН Геологический институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия)
e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

Результаты авторов по исследованию комбинаторного многообразия фуллеренов – выпуклых полиэдров, на которых разрешены только 5- и 6-угольные грани и 3-валентные вершины – в основном изложены в работах [1–6]. С помощью оригинального компьютерного найдены все комбинаторные типы фуллеренов диапазона C_{20}–C_{150}, охарактеризованные точечными группами симметрии. На основании обобщённых критериев Г. Крото выявлены потенциально стабильные – высоко симметричные без контактирующих пентагонов – формы (рис.). Предложена SW-трансформация, более общая, чем известные трансформации Стоуна-Валеса и Эндо-Крото, позволяющая изменять положение 12 пентагонов в структуре фуллерена в широком диапазоне, «почти» исчерпывая многообразие изомеров.

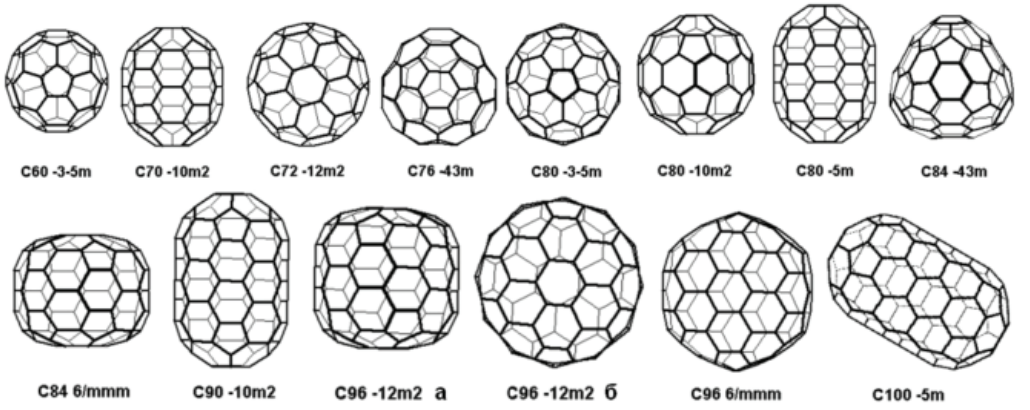


Рис. Потенциально стабильные фуллерены диапазона C_{60}–C_{100}

Фуллерены широко распространены в минеральной и живой природе (в скелетах радиолярий, ценобиях вольвоксовых зелёных водорослей, капсидах икосаэдрических вирусов ... и строительных конструкциях), что позволяет рассматривать их как универсальную структуру, минимизирующую затраты вещества, энергии и времени на её создание, при этом максимизируя прочность и охват пространства. Известные алгоритмы трансформации служат моделями пошаговой микроэволюции, заметной лишь тогда, когда она приводит к значимой макроэволюции, например, в скелетах радиолярий. Обобщённые критерии стабильности Г. Крото подтверждаются на всех известных многообразиях фуллеренового типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G.** // Acta Cryst. 2001. V. A57. P. 736–738.
2. **Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G.** // Cryst. Reports. 2002. V. 47. N 5. P. 720–722.
3. **Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G.** // Acta Cryst. 2002. V. A58. P. 295–298.
4. **Voytekhovsky Y.L.** // Acta Cryst. 2003. V. A59. P. 193–194.
5. **Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G.** // Acta Cryst. 2003. V. A59. P. 283–285.
6. **Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G.** // Acta Cryst. 2004. V. A60. P. 278–280.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ: СУПЕРВЫСОКАЯ ЕМКОСТЬ. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОД С ОБРАЗОВАНИЕМ ГИДРИДА УГЛЕРОДА

Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Бограчев Д.А., Сосенкин В.Е.
(ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: yuvolf40@mail.ru

В последние годы проводятся многочисленные исследования по созданию и совершенствованию электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК) [1–3]. ЭХСК являются перезаряжаемыми электрохимическими устройствами, на которых протекают квазиобратимые электрохимические процессы [1, 2]. По сравнению с аккумуляторами ЭХСК обладают меньшей удельной энергией, но гораздо более высокой удельной мощностью, намного более высокой циклируемостью (до сотен тысяч и миллионов циклов вместо сотен или нескольких тысяч для аккумуляторов), а также существенно более высоким КПД по энергии, приближающимся к 100 %. ЭХСК применяются в электромобилях, в двигателях внутреннего сгорания, для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей и в различных электронных устройствах. В качестве электродов ЭХСК в основном используются высокодисперсные углеродные электроды (ВДУЭ) с большой удельной поверхностью ~ от 500 до 3000 м^2/г, чаще всего на основе активированных углей (АУ). Первоначальная идея разработки ЭХСК основывалась на том, что в них происходит перезаряжение двойного электрического слоя (ДЭС) [1, 2, 4]. Емкость ДЭС обычно находится в пределах от 50 до 200 Ф/г. Однако, позже было установлено, что, кроме емкости ДЭС, свой вклад в суммарную емкость может вносить также псевдоемкость окислительно-восстановительных реакций, обычно это реакции поверхностных групп, которые часто присутствуют в ВДУЭ. В результате суммарная емкость повышается до 350 Ф/г. Однако, в настоящей работе мы получили емкость до 1110 Ф/г.

В данной работе были использованы следующие электрохимические методы: метод циклической вольт-амперометрии, гальваностатический метод и импедансометрия.

В качестве электролита в основном использовалась концентрированная серная кислота с концентрациями от 30 до 60 %. В качестве электрода была использована активированная углеродная ткань (АУТ) марки CH900 компании Kuraray (Япония). Исследование пористой структуры и гидрофильно/гидрофобных свойств АУ проводились методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [5, 6] с испарением октана и воды. Из полученных данных следует, что эта ткань имеет очень широкий спектр пор: от микропор с радиусами $r \leq 1$ нм, до макропор с $r > 100$ мкм, т. е в интервале более 5 порядков. Полная удельная поверхность $S_п$ = 1520 м^2/г, а гидрофильная удельная поверхность S_{fi} = 870 м^2/г. Полная пористость (по октану) равна 86 %, гидрофильная пористость 78,5 %, а гидрофобная пористость 7,5 %.

В данной работе исследования АУ в концентрированных растворах H_2SO_4 и H_3PO_4. проводились в широком интервале потенциалов от −0,8 до 1,0 В о.в.э. Большинство измерений проводилось в H_2SO_4. Данные, полученные ЦВА для более наглядного представления применительно к емкостным свойствам, особенно измеренные при разных скоростях развертки потенциала (w), удобно представлять в виде вольтфарадных кривых, построенных в координатах дифференциальная емкость (C) – потенциал (E):

$$C = dQ/d\tau = Id\tau/dE = I/ w,$$

где I – ток, Q – количество электричества, $w = dE/d\tau$, τ – время.

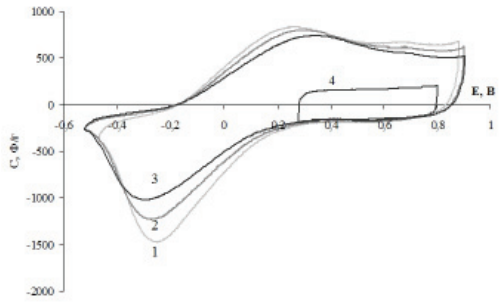


Рис. 1. Вольт-фарадные циклические кривые для v = 0,5 мВ/с (кривая 1), 1 мВ/с (кривая 2), 2 мВ/с (кривые 3 и 4)

На рис. 1 приведено сравнение циклических вольтфарадных кривых, измеренных в 48,5 % H_2SO_4 при разных скоростях развертки (v) потенциала в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0,1 до 0,9 В) и в области глубокого заряжения (от −0,8 до 1 В).

Из кривой 4, измеренной в области обратимости следует, что здесь имеет место практически только заряжение ДЭС. Из этой кривой следует, что емкость ДЭС равна 160 Ф/г. В области отрицательных потенциалов (< −0,1 В) (кривые 1, 2, 3) наблюдается протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью, во много раз большей емкости ДЭС (емкости получаются интегрированием соответствующих кривых).

Методом измерения гальваностатических кривых были измерены величины количества электричества Q после длительно заряда при отрицательных потенциалах. Было показано, что величина Q очень быстро возрастает при очень малых временах заряда в секунды и минуты, и далее продолжает очень медленно возрастать в течение многих десятков часов. Такой очень медленный рост можно объяснить очень медленной твердофазной диффузией. В связи с этим можно предположить протекание процесса интеркаляции водорода в углерод АУ, который контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода. Об этом так же свидетельствует пропорциональность предельного тока корню квадратному из скорости развертки потенциала, а также ряд других экспериментальных данных. Нами было предположено, что при глубоком катодном заряжении АУ в процессе интеркаляции водорода в углерод образуется соединение C_xH, а в пределе C_6H. Согласно закону Фарадея для образования соединения C_6H требуется 1320 Кл/г. В нашей же работе была получена максимальная величина Q_{max} = 1560 Кл/г. Следовательно на остальные перезаряжаемые процессы приходится 240 Кл/г. Эта величина включает в себя в первую очередь величину $Q_{ДЭС} = C_{ДЭС} \times \Delta E$, где ΔE – интервал потенциалов. В данном случае ΔE = 1,4 В, поэтому в первом приближении $C_{ДЭС}$ = 240/1,4 = 170 Ф/г. Это приблизительно та же величина, которая была получена выше из кривой 4 на рис. 1. На рис. 2 приведена структурная формула химического соединения C_6H, т. е. гидрида углерода.

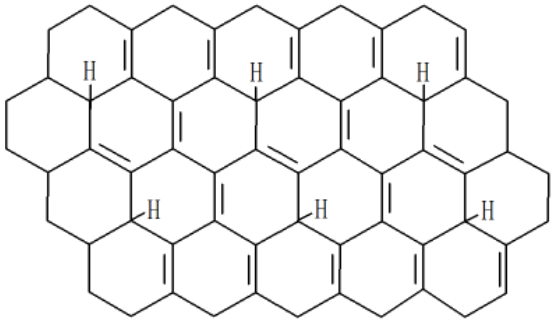


Рис. 2. Структурная формула химического соединения C_6H

Импедансным методом были проведены в 40 % H_2SO_4 измерения зависимости активного сопротивления электрода от времени заряда при E = −400 мВ. Было установлено, что в процессе заряда активное сопротивление электрода существенно возрастает. Эти данные можно объяснить изменением химического состава объемной фазы в процессе заряжения: от C к C_xH, а в пределе до C_6H. На рис. 3 приведена зависимость максимального удельного заряда CH900 от концентрации H_2SO_4 в интервале от 34 до 56 % для времени заряда при каждой концентрации 18 ч. Отсюда видно, что величина Q возрастает с увеличением концентрации серной кислоты. Из литературы известно: 1) В концентрированных растворах серной кислоты происходит ее

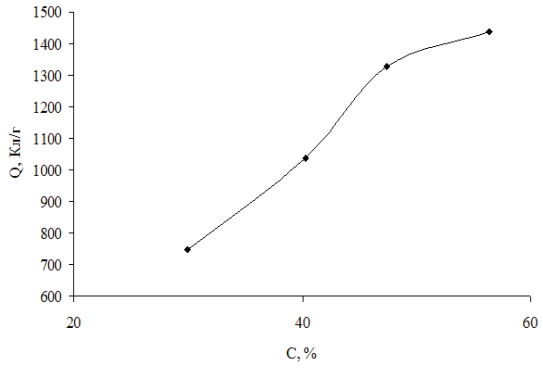


Рис. 3. Зависимость максимального удельного заряда СН900 от концентрации H_2SO_4 при времени заряда 18 ч

интеркаляция в графит, возрастающая с ростом этой концентрации. При этом происходит расширение щели между графеновыми слоями, куда проникает кислота и 2) При адсорбции различных адсорбтивов в АУ происходит их некоторое разбухание. Поскольку в АУ содержатся графитоподобные включения, то на основании всех этих данных можно предположить, что в нашем случае имеет место **двойная интеркаляция**. Серная кислота интеркалирует в АУ, расширяя межграфеновое пространство. В это пространство при глубоком катодном заряжении АУ затем устремляются атомы водорода, которые взаимодействуют с графеновыми слоями с образованием в пределе соединения C_6H. Аналогичные результаты были получены для 90 %-ной H_3PO_4.

На основании полученных данных была разработана двумерная математическая модель заряда-разряда АУ электрода, учитывающая заряжение ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод, процессы ионного переноса в порах и характеристики пористой структуры АУ электрода. Двумерность модели состоит в том, что по толщине электрода имеет место ионный массоперенос, а по толщине углеродных стенок происходит лимитируемая твердофазной диффузией интеркаляция водорода, подчиняющаяся второму закону Фика.

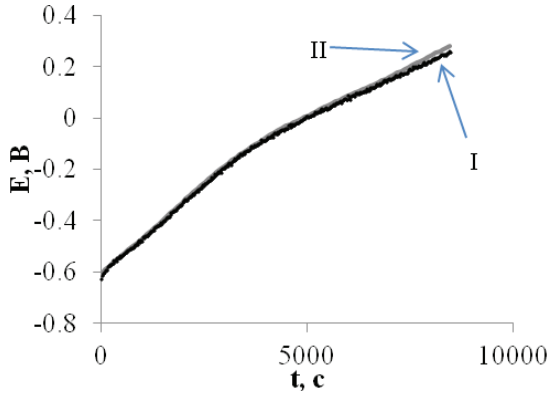


Рис. 4. Сравнение расчетной и экспериментальной разрядных кривых при токе 2 мА/см^2 для 48,5 % H_2SO_4

На рис. 4 приведено сопоставление расчетной и экспериментальной гальваностатических кривых. Как видим, эти кривые довольно близки между собой, что говорит о корректности разработанной модели.

Полученные в этой работе данные свидетельствуют о перспективности использования активированных углей в условиях глубокого катодного заряжения для суперконденсаторов энергетического типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Conway B.E.** Electrochemical supercapacitors. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 1999.
2. **Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М.** // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1043.
3. **Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.** // Journal of Power Sources. 2006. V. 157. P. 11–27.
4. **Вольфкович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А.** // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825.
5. **Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И.** // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1620.
6. **Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.** // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 349.

КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Воропаев С.А., Душенко Н.В., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Галимов Э.М.
(ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: Voropaev@geokhi.ru

Распространенный в настоящее время детонационный синтез алмазов изначально содержит жесткие ограничения на выбор параметров и плохо управляем. Одним из альтернативных методов синтеза является развиваемый в ГЕОХИ РАН подход с использованием гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях. Физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере. Достигаемые при этом давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода, что подтверждено пионерскими работами академика Галимова Э.М. [1]. Контролируемое добавление азот- и кремний-содержащих газов или жидкостей, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза легированных наноалмазов, что явилось бы важным шагом в развитии современных высокотехнологичных приложений.

Представлен обзор теоретических и экспериментальных результатов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур, проведенному в ГЕОХИ РАН. Детальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена в [2]. При быстром движении химически чистого бензола (C6H6), толуола (C6H5CH3) или этанола (C2H5OH) с по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере, в которой создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80–90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации углеродсодержащих паров, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке. Использованные углеводороды в нормальных условиях является бесцветными жидкостью с высокими температурами кипения. Преимуществом является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что может обеспечить большие по размеру структурные элементы алмазной кристаллической решетки и, тем самым, другие (большие) размеры синтезируемых наночастиц.

При проведении исследований отработана методика выделения продуктов синтеза и их анализа методами электронной дифракции и Раман-спектроскопии. Показано, что при кавитации в бензоле, толуоле и этаноле [3] возникают алмазные частицы различных размерных групп – 30, 10–20 и 5–10 нм соответственно. На основании этих данных, можно предположить, в качестве возможного механизма формирования наночастиц – распад молекул рабочей углеводородной жидкости на крупные сегменты с последующей сборкой зародыша новой кристаллической фазы. Это позволяет надеяться как на сборку сегментов (N, Si)-C в нанокристалл, так и на вхождение примесных атомов непосредственно в алмазную решетку в зависимости от термодинамических условий протекания реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Galimov E.M.** // Nature. 1973. V. 243. P. 389.
2. **Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Галимов Э.М. и др.** // ДАН. 2011. Т. 440(3). С. 326.
3. **Воропаев С.А., Шкинев В.М., Галимов Э.М. и др.** // ДАН. 2014. Т. 459(2). С. 162.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В ТВЕРДОСПЛАВНЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Вохмянин Д.С.[1], **Анциферов В.Н.**[2]
([1]ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия;
[2]Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия)
e-mail: dima5907@bk.ru

Несмотря на многие успешные разработки в области создания режущих пластин и фрез с алмазным покрытием на твердосплавных материалах, научные коллективы сталкиваются с рядом проблем препятствующих росту алмазной пленки. Такие как: наличие металлического кобальта в поверхностном слое карбида и низкой плотностью зарождения алмазной фазы. Учитывая, что алмазные пленки должны обладать идентичностью свойств на разных частях подложки, то для решения перечисленных проблем проводят предварительную подготовку поверхности, которая разделяется на два независимых друг от друга этапа. Существующие методы по уменьшению содержания кобальта в поверхностном слое карбида направлены на термическое, химическое воздействие [1] или создание адгезионных подслоев [2]. Искусственное повышение плотности центров роста алмаза достигается при использовании: механической натирки поверхности, ионно-стимулирующие зародышеобразование, ультразвуковой обработки в алмазных суспензиях [3]. Комбинация нескольких методов позволяет упростить этапы подготовки без потери конечных свойств будущей алмазной пленки, например объединение этапа травления связки и одновременное создания подслоя, что осуществимо при реакции химического обмена.

Цель проведенной работы – изучение влияние медного подслоя на формирование алмазных пленок в твердосплавных материалах.

Подготовка поверхности твёрдосплавных пластин заключалась в создание медного подслоя, нанесение которого осуществляли реакцией химического обмена в 1 %, 2 %, 3 % растворах медного купороса при температуре −2°С со временем воздействия 5 мин, в среде ультразвукового поля. Осаждение алмазной пленки проводили в MW CVD реакторе AX5200S-ECR Seki Technotron (Япония). Процесс осаждения осуществлялся при технологических параметрах: давление газовой смеси водород-метан (H_2:CH_4) в камере реактора 25 Торр (3,3·104 Па), концентрация метана в общем объеме газовой смеси – 1 %, температура нагрева пластин в процессе осаждения была 750°С, СВЧ мощность 500 W. Продолжительность процесса осаждения от 30 мин до 4 ч. С целью определения процентного химического состава поверхности твердосплавных образцов после осаждения подслоя проводили рентгенофлуоресцентный анализ на спектрографе EDX-800HS. Фазовый состав образцов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм и интенсивности излучения 5–10 mV.

При обработке твёрдосплавных материалов в водных растворах медного купороса, происходит реакция обмена: Cu + Co(metal) → Cu(metal) + Co, в результате которой с поверхностного слоя твердосплавной пластины происходит растворение кобальта в водный раствор и параллельно с этим осаждение меди на твердосплавную пластину.

На рис. 1*а–в* представлены изображения медного подслоя, применение отрицательных температур раствора позволяет сформировать равномерный не пористый

подслой с глобулярной структурой. Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ установил процентное содержание элементов на поверхности (таблица). При этом на поверхности содержаться два типа глобул по химическому составу, что видно по разному контрасту на СЭМ изображениях и подтверждается энергодисперсионным анализом поверхности. При формировании молекулы меди на поверхности, происходит частичный захват иона кобальта, вследствие этого образуется двойная молекула, содержащий в себе сразу два метала. С увеличением концентрации раствора количество глобул содержащих в себе два металла снижается. Изменяется и размер глобул 0,2; 0,35; 1 мкм для растворов 1 %, 2 %, 3 % $CuSO_4$ соответственно.

Таблица

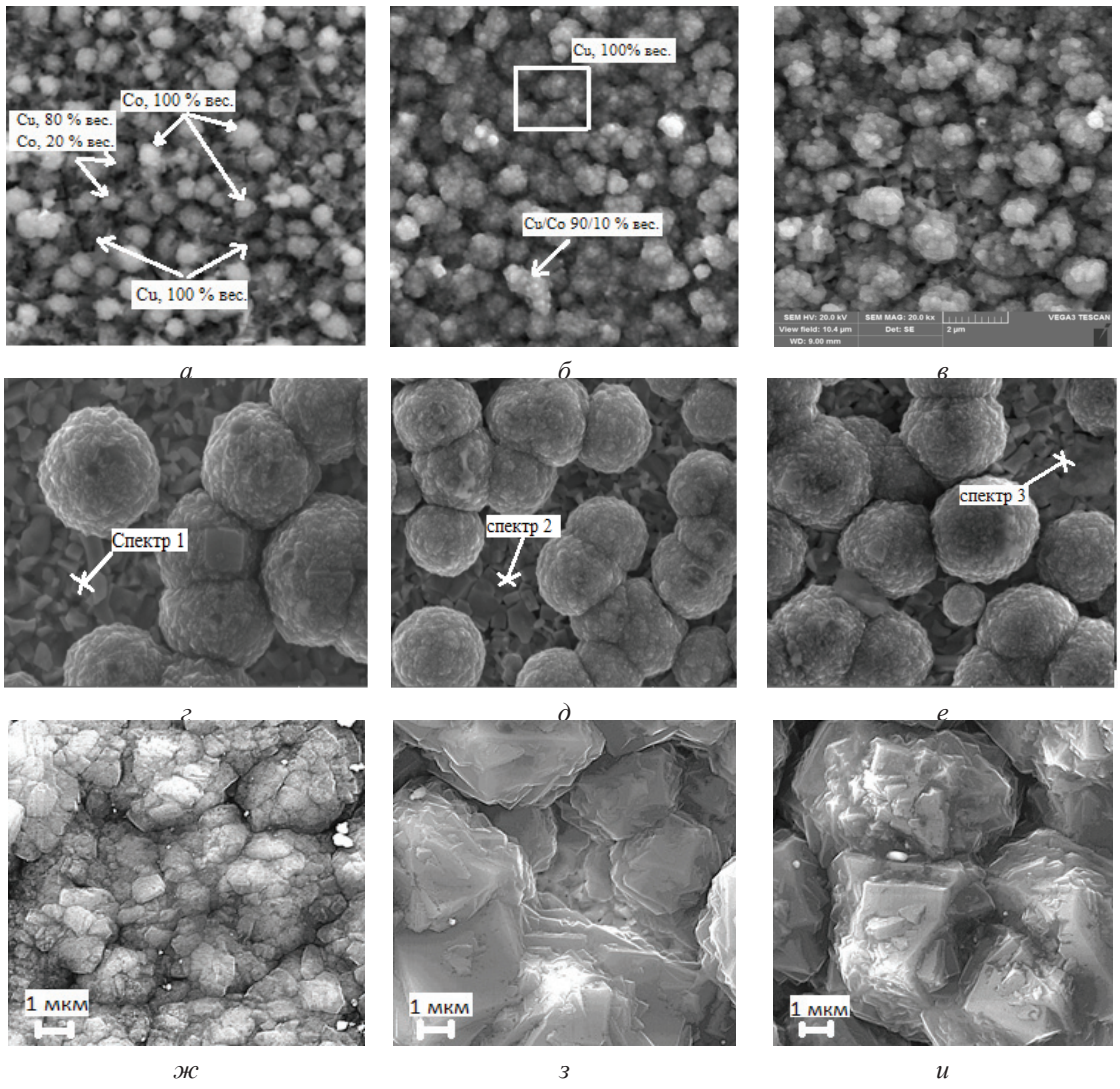
Содержание элементов на поверхности твердосплавной пластины

Концентрация раствора, %	Содержание элементов на поверхности при осаждении подслоя, %		Содержание элементов на поверхности при осаждении алмазной пленки, вес. %		
	Co	Cu	W	C	Cu
1	4,7	9,5	69	30	0
2	0,9	20	64	36	0
3	0,7	21,5	42	58	0

Спустя 30 мин синтеза, на поверхности твёрдосплавных пластин идентифицируется алмазные глобулы, зарождение и рост которых осуществляется на поверхности карбида. Проведенный энергодисперсионный анализ не выявил наличие медного подслоя. Между размером алмазных зародышей и размером медных частиц в подслое фиксируется обратная зависимость. С увеличением размера частиц меди (0,2; 0,35; 1 мкм) происходит уменьшение размера алмазных зародышей (2,3; 2; 1,8 мкм). Связано это с ростом удельной поверхности меди и как следствие появление новых центров зародышеобразования алмаза. Отсутствие медного подслоя спустя 30 мин синтеза, можно объяснить тем, что при контакте с метан-водородной плазмой происходит его ионизация и переход в состав самой плазмы, что характеризуется изменением свечения. Важно отметить отсутствие кобальтовой связки в поверхностном слое, при зарождение алмазной пленки.

С увеличением времени синтеза до 4 ч на глобулярной структуре начинается процесс огрубления строения глобул, с образованием разветвлённой системы входящих углов по границам полусфер (рис. 1*ж*). Появление граней {100} является следствием кристаллизации алмазных слоев в условиях частичной или полной потери морфологической устойчивости. Размер глобул при этом составляет порядка 4 мкм. С увеличением концентрации раствора до 2 %, алмазный кристалл преимущественно растет в направлении <111>, и имеет форму куба (рис. 1*з*). На гранях начинается процесс вторичной нуклеации. При обработке в 3 % концентрации раствора $CuSO_4$ структура пленки сохраняется, как и при 2 % концентрации, только она становится более выраженной. При этом начинается процесс многократного двойникования граней (рис. 1*и*).

В спектрах комбинационного рассеяния света на всех образцах присутствует пик в окрестности 1332 $см^{-1}$ связанный с монокристаллическим алмазом, что является подтверждением формирования алмазной фазы пленки. Помимо алмазного пика в спектре идентифицируется G-полоса при волновом числе 1500 $см^{-1}$, проявляющаяся в случае аморфного sp^2-углерода. Кристаллическое качество алмазных пленок обычно оценивают по соотношению интегральных интенсивностей алмазной линии (1333 $см^{-1}$) и линии G (1500 $см^{-1}$): I_{1333}/I_{1500} [4], которое уменьшается 0,18–0,16–0,09 с увеличением концентрации исходного раствора.



а *б* *в*

г *д* *е*

ж *з* *и*

Рис. 1. СЭМ изображения поверхности твердосплавных пластин в зависимости от концентрации исходного раствора 1–3 % соответственно для каждого этапа: *а–в* – на этапе осаждения медного подслоя, *г–е* – спустя 30 мин синтеза алмазного покрытия, *ж–и* – по истечению 4 ч синтеза алмазного покрытия

Таким образом обработка твердосплавных пластин в растворе $CuSO_4$, при отрицательных температурах позволяет равномерно удалить кобальтовую связку в поверхностном слое, сформировать равномерный медный подслой, который в процессе синтеза алмазной пленки диффундирует в метано-водородную плазму и не остается на поверхности, выступая в качестве буфера на начальных этапах роста. Содержание меди на поверхности твердосплавной пластины сказывается на форме конечного алмазного кристалла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00199 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Haubner R., Kalss W.** // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010. V. 28. N 4. P. 475–483.
2. **Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 536–544.
3. **Daenen M., Williams O.A., D'Haen J. et al.** // Phys. Status Solidi A - Appl. Mater. Sci. 2006. V. 203. P. 3005.
4. **Messina G., Santangelo S.** GNSR 2001: State of Art and Future Development in Raman Spectroscopy and Related Techniques. Amsterdam: IOS Press. 2002. 290 p.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФУЛЛЕРЕНА С ПЕРФТОРАЛКИЛИОДИДАМИ

Газизов Р.Р., Борщевский А.Я., Воробьев А.Х.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Россия)
e-mail: gazizovrr1991@gmail.com

Интерес к перфторалкильным производным фуллеренов связан с их потенциальным применением в солнечных батареях, транзисторах и светодиодах [1]. Различные перфторалкильные производные в настоящее время получают методом высокотемпературного синтеза, который основан на проведении реакции взаимодействия фуллерена и фторалкилиодидов в запаянной стеклянной ампуле при повышенной температуре [2]. Однако в ходе такого синтеза наблюдается большое число продуктов, что затрудняет выделение целевых производных. Фотохимический синтез потенциально позволяет проводить процесс в более мягких условиях, снижающих число побочных продуктов реакции, и предоставляет больше возможностей для регулирования хода процесса. В настоящее время в литературе описано фотохимическое получение перфторалкильных производных фуллерена под действием света УФ диапазона. В ходе такого синтеза также получается смесь полиаддуктов состава $C_{60}(R_f)_n$ [3]. Реакции, протекающие в более мягких условиях, под действием длинноволнового света практически не исследованы. В связи с этим целью настоящей работы является изучение фотохимических реакций C_{60} с перфторалкилиодидами при облучении в длинноволновую область поглощения фуллерена.

В настоящей работе найдено, что при облучении светом с длиной волны более 390 нм растворов фуллерена C_{60} в различных растворителях (н-гексан, толуол, бензол, декалин) в присутствии CF_3I и $C_4F_8I_2$ наблюдается уменьшение интенсивности полос оптического поглощения фуллерена и возникновение новых полос оптического поглощения. По изменению интенсивности пика, характеризующего фуллерен (404 нм и 408 нм), можно построить кинетическую кривую его расходования в ходе реакции. Оказалось, что кинетика расходования фуллерена отвечает уравнению реакции второго порядка (рис 1).

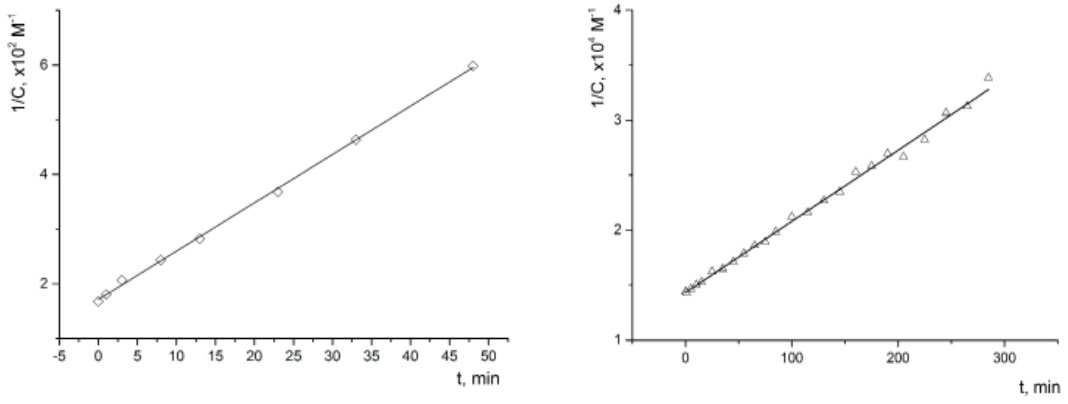


Рис. 1. Кинетические кривые расходования фуллерена в реакции с CF_3I (левый), с $C_4F_8I_2$ (правый)

Анализ продуктов реакции с помощью МАЛДИ масс-спектрометрии указывает на наличие в реакционной смеси продуктов присоединения от одной до четырех групп R_fI к фуллереновому каркасу. Основным продуктом в фотохимических реакциях является монозамещенное производное фуллерена. Дополнительный анализ спектров приводит к заключению, что наблюдаемые ионы $C_{60}R_f^{\pm}$ имеют молекулярное происхождение, причем соответствующая нейтральная частица $C_{60}R_f^{\bullet}$ – является свободным радикалом.

Исследование системы продуктов реакции C_{60} с $C_4F_8I_2$ при помощи спектроскопии

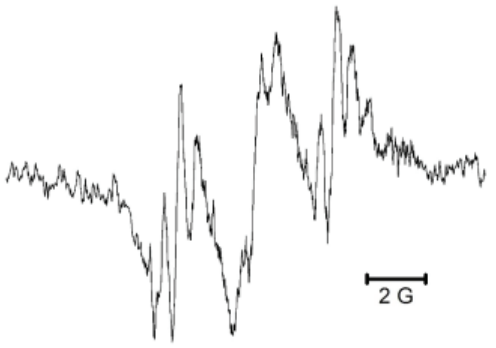


Рис. 2. Спектр ЭПР продуктов реакции C_{60} с $C_4F_8I_2$

ЭПР подтверждает наличие парамагнитных частиц в реакционной смеси. Более детальное исследование показало, что спектры ЭПР демонстрируют сильную температурную зависимость. С увеличением температуры сигнал изменяет свою форму и превращается в триплет триплетов.

Таким образом, в высокотемпературных спектрах ЭПР (рис. 2), наблюдается расщепление на двух ближайших парах атомов фтора (-CF_2-) в группе -C_4F_8I. При более низких температурах спектр изменяется вследствие заторможенности вращения заместителя относительно фуллереновой сферы. Это явление описано в литературе и носит название альтернирования линий [4].

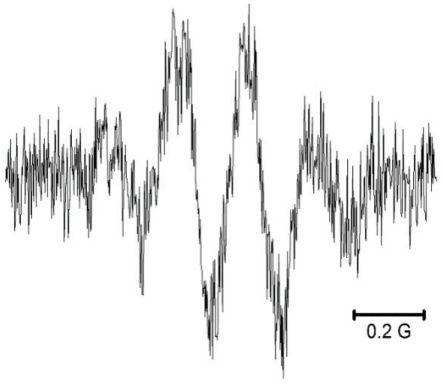


Рис. 3. Спектр ЭПР продуктов реакции C_{60} с CF_3I

Необходимо отметить, что в радикальных реакциях фуллерена неоднократно предполагалось образование продуктов димеризации по σ-связи фуллерен-фуллерен. Для таких димерных соединений наблюдается обратимая температурная зависимость интенсивности сигналов ЭПР [5]. В нашем эксперименте также наблюдалась температурная зависимость спектра ЭПР. С увеличением температуры число парамагнитных частиц в образце увеличивалось, причем этот процесс имел обратимый характер. Таким образом, температурная зависимость спектра ЭПР показывает наличие обратимого равновесия $2C_{60}C_4F_8I \leftrightarrow (C_{60}C_4F_8I)_2$, в продуктах фотохимического превращения. Энтальпия реакции димеризации, полученная из температурной зависимости спектров ЭПР составила 24,7 ± 2,5 ккал/моль. Вероятно, такое низкое значение энергии связи в димере обусловлено стерическими затруднениями между -C_4F_8I группами. Для системы $C_{60}CF_3I$ также был получен сигнал ЭПР, который, однако, удалось зафиксировать лишь при нагревании образца до температуры 373 K. Сигнал представляет собой квадруплет с константой СТВ a_F = 200 mG (рис. 3). Параметры наблюдаемых спектров ЭПР находятся в согласовании с литературными данными [6].

Приведенные результаты свидетельствуют о протекании фотохимического превращения фуллерена при длинноволновом облучении. Энергия фотона такого света недостаточна для заселения возбужденных состояний алкилгалогенидов и, таким образом, не может приводить к его фотодиссоциации. Известно [7], что при облучении длинноволновым светом происходит заселение триплетного возбужденного состояния фуллерена. Мы полагаем, что наблюдаемое превращение вызвано первичной реакцией переноса электрона, которая протекает в первую очередь при поглощении света в полосе переноса заряда [C_{60}××R_fI].

Суммируя полученные экспериментальные результаты можно предложить следующую схему протекания фотохимической реакции:

I. $C_{60} + R_fI \leftrightarrow [C_{60}\cdot\cdot R_fI]$ (k_{+0}, k_{-0})

II. $[C_{60}\cdots R_fI] + h\upsilon \rightarrow [C_{60}\cdot\cdot R_fI]^*$ (k_1)

III. $[C_{60}\cdot\cdot R_fI]^* \rightarrow R_f^{\bullet} + C_{60}^{+\bullet}\cdots I^-$ (k_2)

IV. $C_{60}^{+\bullet}\cdots I^- \rightarrow C_{60} + I^{\bullet}$ (k_3)

V. $C_{60} + R_f^{\cdot} \rightarrow C_{60}R_f^{\cdot}$ (k_4)

VI. $R\text{-}H + R_f^{\cdot} \rightarrow R_fH + R^{\cdot}$ (k_5)

Для предсказания кинетических закономерностей протекания реакции в соответствии с предложенной схемой выразим изменение концентрации возбужденного комплекса фуллерена с алкилиодидом и применим квазистационарное приближение. Для выражения концентрации комплекса $[C_{60}\times\times R_fI]$ воспользуемся выражением для константы равновесия процесса I и условиями материального баланса по фуллерену:

$$\left[C_{60} \cdot\cdot R_fI\right]^* = \frac{k_1 I\varepsilon l\left[C_{60} \cdot\cdot R_fI\right]}{k_2} \; ; \; \left[C_{60} \cdot\cdot R_fI\right] = \frac{K_0[C_{60}]_\Sigma}{(K_0\left[R_fI\right] + 1)}$$

Аналогично выразим концентрацию $\cdot R_f$, используя квазистационарное приближение:

$$\left[\cdot R_f\right] = \frac{k_2K_0[C_{60}]_\Sigma}{(k_4[C_{60}] + k_5[RH])(K_0\left[R_fI\right] + 1)} \; ; \; k_4[C_{60}] \ll k_5[RH].$$

Так как константы скорости k_2 и k_3 сравнимы по величине, поскольку характеризуют процесс взаимодействия нейтральной молекулы с радикалом. Однако концентрация фуллерена на много порядков меньше, чем концентрация растворителя, поэтому слагаемым $k_4[C_{60}]$ можно пренебречь по сравнению с $k_3[RH]$. Суммарно процессы I–IV не изменяют концентрацию фуллерена, он фактически является фотохимическим катализатором реакции. Фуллерен расходуется только в процессе V, где и образуется один из продуктов реакции. Выражая изменение концентрации фуллерена и подставляя в уравнение полученные ранее выражения:

$$\frac{d[C_{60}]_\Sigma}{dt} = -k_4\left[\cdot R_f\right][C_{60}] = -\frac{K_0k_1k_4I\varepsilon l[C_{60}]_\Sigma^{\,2}}{k_5[RH](K_0\left[R_fI\right] + 1)} = -k_{eff}[C_{60}]^2; \; k_{eff} = \frac{K_0k_1k_4I\varepsilon l}{k_5[RH](K_0\left[R_fI\right] + 1)}$$

Так как RH является растворителем, его концентрацию можно считать постоянной. В наших экспериментах использовался многократный избыток R_fI относительно фуллерена, поэтому изменением его концентрации также можно пренебречь. Интегрируя выражение для изменения концентрации фуллерена, и принимая во внимание начальные условия, получаем окончательное выражение для концентрации фуллерена:

$$\frac{1}{[C_{60}]} = k_{eff}t + \frac{1}{[C_{60}]_0}.$$

При выводе кинетического уравнения мы учли только один из путей гибели радикала R_f, т. к. концентрация молекул растворителя существенно превышает концентрацию других молекул. Рекомбинацией двух радикалов можно пренебречь, т. к. концентрация радикальных частиц в каждый момент времени ничтожна. Однако, при этих допущениях данная кинетическая схема хорошо соотносится с экспериментальными результатами. Экспериментальное значение эффективной константы скорости для реакции C_{60} с CF_3I в н-гексане составило k_{eff} = 884 $M^{-1}\cdot мин^{-1}$, в транс-декалине 1,72 $M^{-1}\cdot мин^{-1}$, для реакции C_{60} с $C_4F_8I_2$ в бензоле составило k_{eff} = 3,65 $M^{-1}\cdot мин^{-1}$ в толуоле k_{eff} = 2,1 $M^{-1}\cdot мин^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lopez A.M., Mateo-Alonso A., Prato M.** // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 1305–1318.
2. **Грузинская Н.И., Пименова А.С., Хаврель П.А. и др.** // Изв. А.Н. Сер. Хим. 2009. № 11. С. 2207–2213.
3. **Fagan P.J., Krusic P.J., McEwen C.N. et al.** // Science. 1993. V. 262. P. 404–407.
4. **Вертц Дж., Болтон Дж.** Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир. 1975. 550 с.
5. **Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5454–5455.
6. **Morton J.R., Preston K.F.** // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4993–4997.
7. **Arbogast J.W., Darmanyan A.O., Foote C.S. et al.** // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 11–12.

АМОРФНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Гончаров И.Ю., Герус Ж.В., Ковалева М.Г., Манохин С.С., Колесников Д.А.
(ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, Россия)
e-mail: galkina@bsu.edu.ru

Алмазоподобные углеродные покрытия (АУП) обладают уникальными физико-механическими свойствами, определяющими перспективность их использования в различных отраслях промышленности [1]. Для получения АУП нами использован импульсный вакуумно-дуговой метод, который позволяет управлять в широких пределах энергией плазмы, ее плотностью, элементным составом; формировать покрытия или отдельные элементарные слои толщиной от десятых долей нанометра до нескольких микрон; получать покрытия без подачи дополнительно ускоряющего потенциала на подложку, что обуславливает возможность нанесения покрытия на подложки из разных материалов [2].

Расширение областей применения этих покрытий возможно путем легирования различными элементами для достижения многофункциональности и улучшения свойств. Легирующие элементы в разной степени влияют на величину внутренних напряжений, микротвердость, модуль упругости и другие физико-механические свойства покрытий. В качестве легирующих добавок нами использованы вольфрам, азот и серебро. В частности, вольфрам является тугоплавким карбидообразующим элементом и его добавление в матрицу аморфного углерода является эффективным для создания перспективных защитных, упрочняющих, износостойких и термостойких покрытий для твердосплавного металлообрабатывающего инструмента. Азот позволяет изменять электропроводность аморфной углеродной матрицы от диэлектрика до полупроводника, что актуально применительно к объектам микромеханики, к примеру, для микрозондов (кантилеверов) сканирующих зондовых микроскопов, используемых в проводящих методиках. Кроме того, добавление азота повышает биосовместимость углеродного покрытия. Для применения в медицине чрезвычайно интересно создание углеродных покрытий легированных серебром, благодаря сочетанию биоинертного материала (аморфный углерод) и материала с явно выраженными биофункциональными свойствами (серебро). Таким образом, матрица аморфного углерода является перспективной основой для получения наноструктурных материалов путем легирования различными элементами.

Для проведения комплексных исследований структуры и свойств АУП покрытий использованы современные методики и оборудование. С учетом того, что углеродные покрытия, полученные в неравновесных условиях (при низких температурах подложки, а также в условиях ионной бомбардировки), обладают аморфной структурой, для исследования использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), спектроскопия потерь энергии электронов (СХПЭЭ), которая позволяет оценивать плотность получаемых наноразмерных углеродных покрытий путем определения энергии плазмона, а также спектроскопия Рамана. Элементный состав легированных АУП покрытий исследован с использованием рентгеноструктурного микроанализа и вторичной ионной масс-спектроскопии. Сканирующая зондовая микроскопия и растровая электронная микроскопия использованы для исследований морфологии поверхности

АУП покрытий. Микротвердость и трещиностойкость покрытий исследованы путем индентирования. Для определения адгезионной/когезионной прочности покрытий к основе использован метод склерометрического (царапания) испытания, а трибологические характеристики исследованы по стандартной схеме испытания «шарик-диск» с измерением коэффициента трения и скорости износа покрытий и контртела. Величину внутренних напряжений в покрытиях определяли лазерно-оптическим методом по величине радиуса кривизны системы «покрытие – подложка». Термостокость покрытий определяли по изменению их свойств после отжига покрытий в атмосфере воздуха и в вакууме.

Характер дифракционной картины, полученной с использованием просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствует о разупорядоченной аморфной структуре полученных АУП. С использованием СХПЭЭ, ПЭМВР и спектроскопии Рамана проведены исследования влияния отжига на структуру АУП, обнаружен эффект локальной кристаллизации, связанный с исходной величиной внутренних напряжений в покрытиях [3]. Установлено, что добавление легирующих элементов в углеродное покрытие позволяет уменьшить величину внутренних напряжений, управлять их морфологией, а также влиять на другие свойства [4, 5]. В частности, добавка вольфрама не влияет существенно на величину внутренних напряжений, но позволяет получить наименьшую величину степени шероховатости. Легирование азотом приводит к снижению напряжений сжатия на 25 %, но к увеличению степени шероховатости. Это может быть использовано в случае использования этих покрытий в качестве автоэмиссионных, а также в медицине на имплантатах. Наименьшая величина внутренних напряжений получена при внедрении серебра в углеродное покрытие. АУП существенно улучшает микротвердость и трещиностойкость, в частности, кремния. В случае легирования углеродного покрытия микротвердость и трещиностоикость системы «кремний-покрытие» зависит от вида легирующего элемента. Показано, что покрытия с более высокими значениями внутренних напряжений сжатия позволяют достичь наибольшего значения трещиностойкости кремния. Покрытие C:W обладает наибольшей электропроводностью и более однородно по своим электрическим характеристикам, изменение величины электропроводности по поверхности на порядок ниже для покрытия C:W по сравнению с покрытием C:N. Анализируя результаты исследований адгезионных характеристик АУП до и после отжига, можно сделать вывод, что отжиг в вакууме позволяет повысить значение критической нагрузки на 30 %. Этот результат является достаточно неожиданным, с учетом того, что по результатам исследований профилей залегания элементов в наноразмерных углеродных покрытиях методом вторичной ионной масс-спектроскопии, не обнаружены признаки диффузионных процессов на границе покрытие – кремниевая подложка, в диапазоне температур отжига 600–1000°C. В ходе проведения трибологических исследований получен результат, обладающий несомненной новизной, а именно, существенное повышение износостойкости углеродных алмазоподобных покрытий после отжига в вакууме в определенном диапазоне температур.

Приведенные выше свойства АУП, определяют некоторые области их применения, в частности, они могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик различных видов инструментов, применяемых для металлообработки [6], а также на деталях узлов трения. Эти покрытия перспективны для использования в устройствах микромеханики и в качестве покрытий для деталей инфракрасной оптики [7]. В качестве успешного применения можно отметить кремниевые микрозонды, применяемые в сканирующей зондовой микроскопии для

токовой нанолитографии [8]. Имеется ряд перспективных направлений в медицине [9–10], в особенности, в хирургии, где применение имплантатов изготовленных из полимерных материалов с наноразмерным биоинертным углеродным покрытием позволяет уменьшить риск послеоперационных осложнений. Также АУП покрытие может быть использовано на имплантатах (подкожных имплантируемых портах), применяемых в медицине, в качестве альтернативы катетерам для людей, нуждающихся в длительной и регулярной химиотерапии, интенсивной терапии, гемодиализе и фетальной хирургии [11]. Положительным эффектом является повышение химической инертности и биоинертности внутренней и внешней поверхностей порта, что обеспечивает отсутствие токсических реакций у пациентов и отсутствие влияния на состав вводимых лекарств. Легирование углеродного покрытия серебром позволяет создать новый вид нанопокрытий с биофункциональными свойствами [12]. Перспективным направлением является создание на основе АУП принципиально новых изделий: химических и биосенсоров, датчиков оптического и проникающего излучения, наномембран и т. д. Особый интерес может представлять новые направления в медицине, связанные с исследованиями роста стволовых клеток на подложках с АУП.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-48-03072 «Закономерности формирования и свойства аморфных углеродных покрытий с легирующими добавками W, N, Ag, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Robertson J.** // Materials Science and Engineering. 2002. V. 37. P. 129–281.
2. **Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д.** // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 3. С. 146–149.
3. **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Galkina M.E. et al.** // Applied Physics Letters. 2014. V. 105. N 23. P. 233110-1–233110-4.
4. **Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Galkina M.E. et al.** // Nanotechnologies in Russia. 2010. V. 5. N 3–4. P. 1–5.
5. **Kolpakov A.Ya., Galkina M.E., Goncharov I.Yu. et al.** // Nanotechnologies in Russia. 2008. V. 3. N 9–10. P. 575–580.
6. **Москвитин А.А., Маслов А.И., Колпаков А.Я. и др.** Патент РФ № 2478731. Режущий инструмент с многослойным покрытием. 2013.
7. **Галкина М.Е., Колпаков А.Я. Сафронова О.В., Суджанская И.В.** Патент РФ № 2342468. Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме. 2008.
8. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В.** Патент РФ № 136563. Кантилевер с наноразмерным алмазоподобным углеродным покрытием для токовой нанолитографии. 2014.
9. **Парфенов И.П., Колпаков А.Я., Ярош А.Л. и др.** Патент РФ № 98906. Протез для пластики грыж передней брюшной стенки. 2010.
10. **Куликовский В.Ф., Колпаков А.Я., Власюк Ю.Ю. и др.** Патент РФ № 129397. Эндобилиарный стент. 2013.
11. **Колпаков А.Я., Набережнев Ю.И., Конопля А.А.** Патент РФ № 133739. Подкожный имплантируемый порт. 2013.
12. **Kolpakov A.I., Manokhin S.S., Chefranova Z.Yu. et al.** // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. V. 10. N 17. P. 138124–38126.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ НЕСМАЗАННЫХ ТРУЩИХСЯ ТЕЛ

Гатитулин М.Н.
(ООО «НПП «Ротационные Технологии», г. Челябинск, Россия)
e-mail: mavlet74@yandex.ru

Обработка углеродных изделий режущими инструментами представляет собой пример взаимодействия двух твердых тел – инструмент перемещается по обрабатываемому изделию с определенным заглублением в него, оказывает передней поверхностью режущего клина силовое воздействие на материал, разрушая и удаляя этот слой. Одновременно материал изделия сопротивляется перемещению инструмента и изнашивает его по задней поверхности. Скорость трения в контактной зоне обработки по модулю и направлению совпадают со скоростью резания. В этом плане процесс резания полностью соответствует особенностям процессов движений контактирующих тел. Процессы резания углеродных материалов осуществляются без смазывающе-охлаждающих жидкостей из-за их пористости и хрупкости, поэтому контакт между телами сухой. Ротационное резание характеризуется возникновением, как трения скольжения, так и трения качения между контактирующими материалами одновременно при расположении круглой режущей чашки в подшипниковом узле. Закономерности ротационного взаимодействия при резании имеют более сложную природу в отличие от силы трения покоя, характерной для качения и не изнашивающей инструмент, сила трения скольжения производит определенную работу по износу режущей чашки. При резании эта работа направлена преимущественно на износ инструмента по задней поверхности чашки, оставляя радиально расположенные риски.

При решении практических задач коэффициент трения часто принимают постоянным для заданных материалов, определяемых экспериментально. Диапазон величин по многим литературным источникам коэффициентов сухого трения расположен в отрезке от 0,25–0,40. В действительности же коэффициент трения зависит от многих причин, т. е. трение представляет собой сложный комплекс механических, физических и химических явлений. Полное математическое описание изнашивания деталей, как сложного явления, включающего всю совокупность процессов, в настоящее время не существует. Поэтому возникает необходимость уточнения статического контактного взаимодействия ротационных инструментов при обработке углеродных материалов с использованием основ трибологии.

Топография контактирующих между собой плоских поверхностей реальных механизмов никогда не являются идеально плоской, имеются микронеровности и микро впадины. Поры хрупких углеродных материалов увеличивают глубину погружения противоположных выступов. Это увеличивает сопротивление сдвигу путем абразивного износа и повышает коэффициент трения. В идеале, при отсутствии разрушающих усилий выступов, возможно микро перемещение выступов верхнего тела по наклонным поверхностям пор и выступов нижнего тела с изменением сопротивления движению.

Работы по определению коэффициента трения покоя проводились по наклонной доске с использованием материалов доски и образцов скольжения инструментальных и углеродных материалов в различных сочетаниях. Результаты отражены в таблице.

Обращает на себя внимание следующие обстоятельства, что между самым мягким материалом наклонной доски – ГЭ и самым твердым материалом инструмента – ВК6ОМ, использованных в опытах коэффициент трения покоя оказался самым большим. То есть закономерности контактного взаимодействия между углеродными и инструментальными материалами требуют дальнейшего исследования. Это подтверждается и практическими данными – при обработке резанием графитированного материала, износ по нему твердосплавными инструментами выше, чем по металлам. Утверждения исследователей природы трения, что если соприкасающиеся поверхности твердых трущихся тел имеют значительные неровности, то основная слагаемая в возникающей здесь силе трения будет обусловлена именно данным обстоятельством. Параметры шероховатости поверхностей трущихся тел имеет право дальнейшее исследование.

Таблица

Результаты по определению коэффициента трения покоя

Материал доски	Материал образца	Коэффициент трения покоя
Ст. У10А	ГЭ	0,3498
Ст. У10А	Уголь	0,2270
Ст. У10А	Обож.	0,2189
Ст. У10А	ВК6ОМ	0,2997
Обож.	Обож.	0,4684
Обож.	ВК6ОМ	0,5079
ГЭ	ВК6ОМ	0,8419
Уголь	ВК6ОМ	0,5247

Примечания: Ст. У10А – инструментальная углеродистая сталь; ВК6ОМ – вольфрамо-кобальтовый твёрдый сплав с особо мелкой структурой; ГЭ – графит электродный; Уголь – материал подового блока; Обож. – коксовый материал после передела обжига

Параллельно были проведены работы по определению коэффициента трения при ротационном резании с использованием пары У10А и ГЭ методом экстраполяции составляющих силы резания на нулевую толщину срезаемого слоя. На основании нашей гипотезы «ведущего звена» тангенциальная сила ротационного резания равна силе трения и создает момент для самовращения круглого режущего элемента. Коэффициент трения при ротационном резании, определенный аналитически через силу резания, замеренную динамометрической аппаратурой, составил 0,348 и близок значению 0,3498 на доске.

Практическая значимость решения задач по контактному взаимодействию при ротационном резании углеродных материалов – возможность прогнозировать эффективность применения различных инструментальных материалов при механической обработке углеродных материалов. В частности, использование твердого сплава ВК6ОМ при обработке материала ГЭ обеспечит более высокий фрикционный контакт для самовращения, чем инструментальная стальУ10А.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СОЗДАНИЯ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ У ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ

Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия; ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: anton.golovanov@phystech.edu

Одной из главных проблем радиоизотопных источников энергии является невысокий коэффициент полезного действия. Использование широкозонных полупроводниковых материалов увеличивает эффективность преобразователя энергии ионизирующего излучения в электрическую. В работе [1] на основе синтетического алмаза (ширина запрещенной зоны 5,5 эВ) был разработан прототип ядерной микробатарейки, работающий на различных радиоизотопах и имеющий удельную мощность, сопоставимую с коммерчески доступными химическими батарейками.

Благодаря высокой степени кристаллического совершенства синтетического алмаза, производимого в ФГБНУ ТИСНУМ, носители заряда в нем имеют высокую подвижность [2]. Так как алмаз – непрямозонный полупроводник, свободные носители заряда в нем обладают большим временем жизни [3–4]. В совокупности эти явления дают высокую диффузионную длину, которая для синтетического алмаза составляет 10–100 мкм [5]. Преобразователь ионизирующего излучения на основе алмаза способен к разделению электрон-дырочных пар, рожденных высокоэнергетическими частицами в материале на большой глубине и, таким образом, демонстрирует эффективность сбора заряда, близкую к 100 %. Это, а также высокая радиационная стойкость, делает синтетический алмаз перспективным материалом для использования в преобразователях энергии распада радиоизотопных источников.

В космической, медицинской и других отраслях особым спросом пользуются компактные, лёгкие, но в то же время мощные источники питания. Логичным способом увеличить производительность источника, не изменяя его геометрических параметров, является создание развитой поверхности полупроводниковой подложки в месте контакта с радиоактивным изотопом. Развитая поверхность достигается созданием структур с большим аспектным соотношением при помощи глубокого анизотропного травления. Так как алмаз – чрезвычайно прочный и химически стойкий материал, для его обработки используется плазмохимическое травление [6–8].

Чтобы разработать методику создания развитой поверхности алмазных подложек, был исследован процесс реактивного ионного травления синтетического алмаза с использованием контактных защитных масок. На базе шлюза напылительной системы AJA ORION 8 была создана камера для реактивного ионного травления полупроводниковых материалов. В качестве травящей среды использовался SF_6

(элегаз), безопасный и широко применяемый при плазмохимическом травлении полупроводниковых материалов [8]. Защитные маски из оксида и нитрида алюминия наносились методом реактивного магнетронного напыления на установке AJA ORION 8. Эти материалы были выбраны для глубокого травления, так как обладают хорошей стойкостью к нагреву и физическому распылению и формируют толстую (до 1 мкм) пленку. Структура масок формировалась по методу взрывной обратной фотолитографии с использованием технологии Image Reversal, необходимой для работы с толстыми пленками.

В качестве подложек использовались пластины из синтетического монокристалла алмаза, механически отполированные в кристаллографической плоскости [001]. Рельеф поверхности алмазных образцов исследовался методами РЭМ и АСМ до и после обработки плазмой.

В работе было определено, что зависимость скорости травления в плазме SF_6 от напряжения, ускоряющего положительные ионы, носит пороговый характер. При превышении порогового напряжения, составляющего примерно 100 В, физическое распыление вносит определяющий вклад в механизм травления, таким образом, скорость травления быстро растет с напряжением. Определена оптимальная скорость травления 4 мкм/час, которая позволяет быстро и при этом контролируемо формировать рельефные структуры на поверхности алмаза.

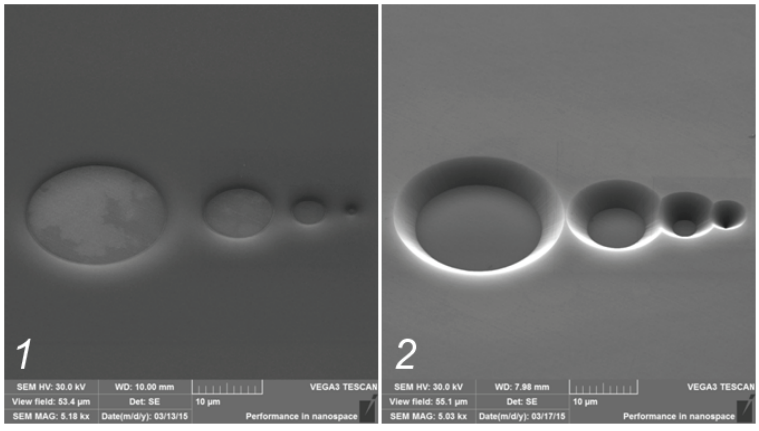


Рис. 1. РЭМ-фотография алмазного образца:
1 – защитная маска из оксида алюминия;
2 – алмазная поверхность после реактивного ионного травления

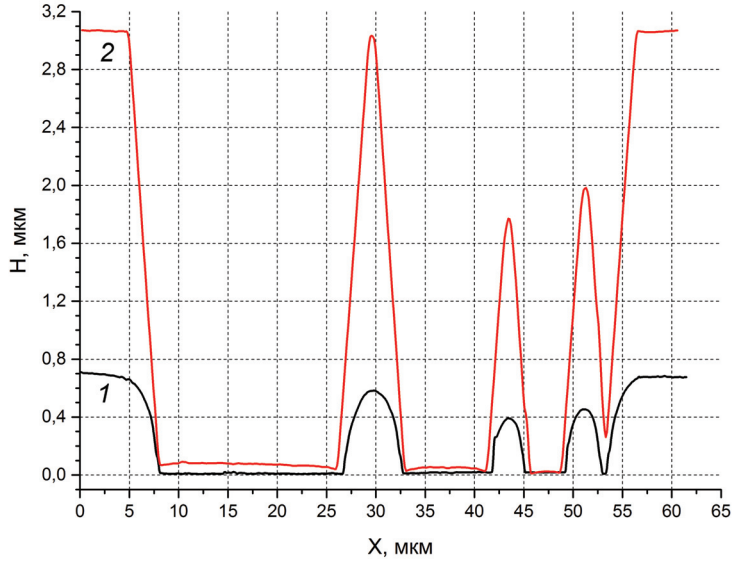


Рис. 2. АСМ-профиль структуры, изображенной на рис. 1:
1 – защитная маска из оксида алюминия;
2 – алмазная поверхность после реактивного ионного травления

На рис. 1 приведено сравнение защитной маски с рельефной структурой алмазной поверхности, поученной травлением. Маски из оксида алюминия имеют пологие границы, обусловленные методикой формирования. Алмаз, с учетом селективности травления к оксиду алюминия 3:1, повторяет эти границы (рис. 2). Методика позволяет создавать в плазме структуры глубиной до

3 мкм. Стенки структур могут иметь крутизну до 45 градусов, что накладывает ограничения их геометрию и пространственное разрешение.

На основе проведенных исследований была разработана методика создания алмазных подложек с развитой поверхностью, представляющей собой пилообразную гребенку высотой 2 мкм (рис. 3, 4). Площадь сбора заряда у такой поверхности в 1,4 раза больше, чем в обычной планарной конфигурации. Кроме того, гребенка позволяет осуществить сборку из двух преобразователей без потерь площади.

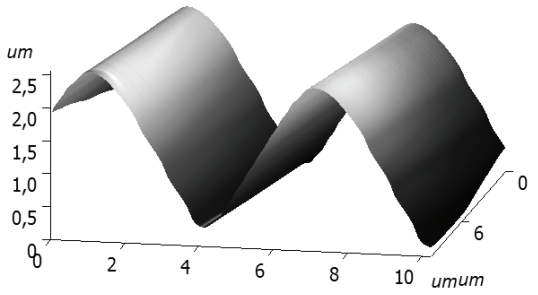


Рис. 3. АСМ-скан развитой поверхности алмазной подложки

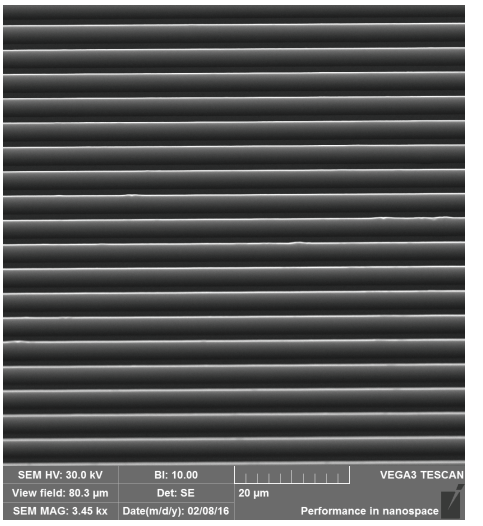


Рис. 4. РЭМ-фотография алмазной подложки с развитой поверхностью

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при проведении ПНИ по теме: «Разработка нового поколения высокоэффективных преобразователей бета-излучения в электрическую энергию на основе радиационно-стойких полупроводниковых структур», в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.578.21.0103 от «19» августа 2015 г (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57815X0103).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bormashov V., Troschiev S., Volkov A. et al.** // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. N 11. P. 2621.
2. **Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G. et al.** // Diam.&Relat. Mat. 2013. V. 35. P. 19–23.
3. **San H. et al.** // Appl. Radiat. Isot. 2013. V. 80. P. 17.
4. **Sachenko A.V., Shkrebtii A.I., Korkishko R.M. et al.** // Solid-State Electron. 2015. V. 111. P. 147.
5. **Pernegger H., Roe S., Weilhammer P. et al.** // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. N 7. P. 073704.
6. **Hausmann B.J.M., Khan M., Zhang Y. et al.** // Diam.&Relat. Mat. 2010. V. 19. N 5–6. P. 621–629.
7. **Ando Y., Nishibayashi Y., Kobashi K. et al.** // Diam.&Relat. Mat. 2002. V. 11 N 3–6. P. 824–827.
8. **Nöhammer B., David C., Rothuizen H. et al.** // Microelectron. Eng. 2003. V. 67-68. P. 453–460.

СИНЕРГИСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Давыдов В.А.[1], Рахманина А.В.[1], Агафонов В.Н.[2], Хабашеску В.Н.[3]
([1]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]Университет им. Ф. Рабле, г. Тур, Франция;
[3]Университет Хьюстона, г. Хьюстон, США)
e-mail: vdavydov@hppi.troitsk.ru

Сравнительное изучение термических превращений при высоких давлениях различных типов углеводородных, фторуглеродных соединений и их бинарных смесей выявили существенные различия p, T параметров, морфологического и размерного фракционного состава продуктов основных стадий превращений, связанных с карбонизацией, графитизацией и образованием алмаза в системах на основе чистых углеводородных, фторуглеродных соединений и их гомогенных бинарных смесей.

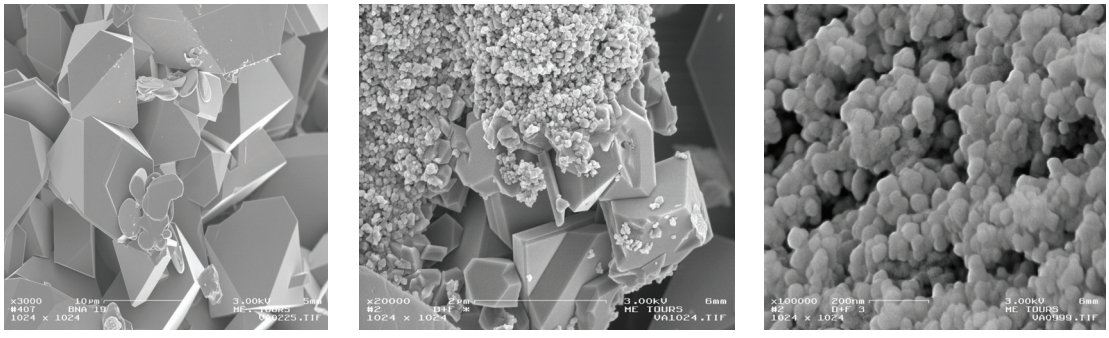
Показано, что в условиях гомогенных бинарных смесей углеводородных и фторуглеродных соединений основные стадии карбонизации обоих компонентов смеси реализуются при существенно более низких температурах, чем в случаях индивидуальных соединений. Вследствие этого образование графита с высокой степенью кристаллического совершенства при 8,0 ГПа в системах на базе бинарных смесей, например, нафталина с высокофторированным графитом ($C_{10}H_8$-$CF_{1,1}$), фторированной сажей ($C_{10}H_8$-$CF_{0,9}$) или октафторнафталином ($C_{10}H_8$-$C_{10}F_8$) происходит уже при температуре ~ 800°C. В случае индивидуальных фторуглеродных соединений образование графита с той же степенью кристаллического совершенства наблюдается при температурах ~ 1000°C, в случае нафталина ~ 1200°C.

Температурный порог начала образования алмаза при 8,0 ГПа для гомогенной смеси $C_{10}H_8$-$CF_{1,1}$ составляет 900°C, для смесей $C_{10}H_8$-$C_{10}F_8$ и $C_{10}H_8$-$CF_{0,9}$ ~ 1000°C, что на 300–400° ниже температур начала образования алмаза из нафталина и других ароматических углеводородов, для которых этот температурный порог при 8,0 ГПа равен ~ 1300°C [1, 2]. При этом образование алмаза на основе продуктов карбонизации исследованных типов фторуглеродных соединений при 8 ГПа не наблюдалось во всем исследованном диапазоне температур вплоть до 1500°C.

Обнаруженные различия характеров превращений углеводородных и фторуглеродных материалов в случаях индивидуальных соединений и их гомогенных смесей могут быть объяснены синергистическим, связанным с одновременным присутствием в системе, влиянием фтора и водорода на различные стадии превращений индивидуальных соединений в условиях бинарной смеси. При этом полагается, что синергистический эффект обусловлен взаимным влиянием подвижных газо- и флюидоподобных фторсодержащих компонентов разложения фторуглеродов ($CF_{1,1}$, $CF_{0,9}$, $C_{10}F_8$) на процессы превращений нафталина и, соответственно, газо- и флюидоподобных водородсодержащих компонентов разложения нафталина на превращения фторуглеродных соединений.

Это предполагает, что природа синергистического эффекта связана с изменением механизмов и значений энергий активации превращений углеводородных и фторуглеродных соединений в условиях бинарных смесей, в которых «чисто» термические варианты активации процессов разрывов углеводородных C-H и фторуглеродных C-F связей, характерные для начальных стадий превращений индивидуальных углеводородных и фторуглеродных соединений, дополняются термохимическим каналом протекания реакций, связанным с химическими фтор–водородными взаимодействиями, приводящими, в частности, к образованию в системе молекул фтористого водорода (HF), способных существенным образом модифицировать различные стадии термических превращений углеродсодержащих систем.

Наряду со значительным снижением температур начала карбонизации, графитизации и образования алмазов в бинарных смесях $C_{10}H_8$-$CF_{1,1}$, $C_{10}H_8$-$C_{10}F_8$ и $C_{10}H_8$-$CF_{0,9}$ по сравнению с превращениями собственно нафталина, фторированного графита, октафторнафталина и фторированной сажи, синергистический эффект проявляется также в существенном повышении доли наноразмерных фракций углеродных материалов в продуктах превращения бинарных смесей. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены СЭМ изображения алмазных продуктов термобарических превращения нафталина и гомогенных смесей $C_{10}H_8$-$CF_{1,1}$, наглядно показывающие, что помимо микроразмерных кристаллов алмаза, являющихся характерным продуктом превращения нафталина, в продуктах превращения бинарных смесей присутствуют заметные количества наноразмерной фракции алмаза.



a *b* *c*

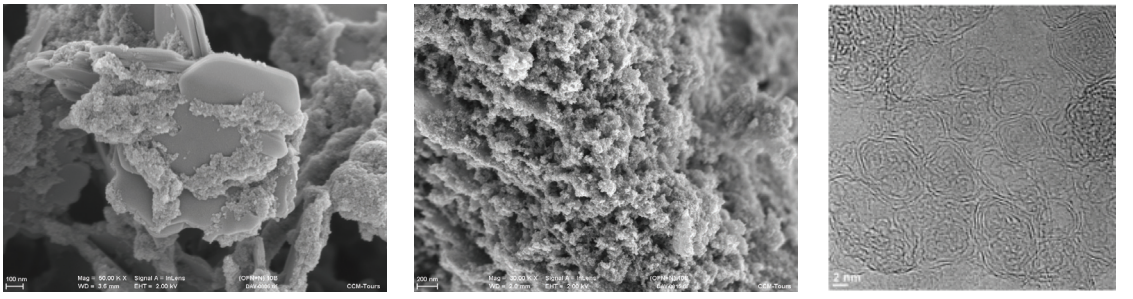
Рис. 1. СЭМ изображения микроразмерных алмазов, полученных в результате обработки чистого нафталина при 8 ГПа и 1280°C (*a*), и микро- и наноразмерных алмазов, полученных в результате обработки смеси нафталина и высокофторированного графита $CF_{1,1}$ при 8 ГПа и 1000°C (*b*, *c*)

Одновременное образование двух размерных фракций алмаза в продуктах термической обработки смесей углеводородных и фторуглеродных соединений, на первый взгляд, может иметь чисто термодинамическое объяснение, следуя которому нано- и микроразмерные фракции алмаза могут рассматриваться в качестве первичной и вторичной фракций образования алмаза.

Однако отсутствие массовых количеств наноалмаза в продуктах превращения нафталина и других углеводородов, для которых степень переохлаждения системы относительно температуры фазового равновесия графит-алмаз в условиях образования алмаза при 8 ГПа также достаточно высока (~ 1030°C), заставляет предположить, что повышенное содержание наноалмаза в продуктах

превращения бинарных смесей углеводородных и фторуглеродных соединений может быть связано и с различием фракционного состава углеродных материалов, формирующихся в процессах карбонизации и графитизации углеродных остатков в условиях «чистой» углеводородной атмосферы и смешанной фтор-водород-углеродной среды и выступающих затем в качестве непосредственных прекурсоров для образования алмаза.

Проведенные исследования показывают, что основной причиной одновременного образования микро- и наноразмерных фракций алмаза в продуктах термических превращений бинарных смесей углеводородных и фторуглеродных соединений при высоких давлениях является специфика процесса карбонизации фторуглеродных соединений, на заключительных стадиях которой, наряду с частицами графита микронных размеров, характерными и для продуктов карбонизации углеводородов, наблюдается образование значительных количеств замкнутых 2–5-слойных углеродных наночастиц размером 5–15 нм (рис. 2) [3]. Данные микро- и наноразмерные промежуточные состояния превращения углеродсодержащих систем становятся в дальнейшем непосредственными прекурсорами для образования микро- и наноразмерных фракций алмаза.



a *b* *c*

Рис. 2. СЭМ изображения микро- и наноразмерных фракций продуктов превращения $C_{10}F_8$ в условиях обработки смеси $C_{10}H_8$-$C_{10}F_8$ при 8 ГПа и 950°С (*a*, *b*); ПЭМ изображение (*c*) наноразмерной фракции продуктов превращения

Полученные результаты свидетельствуют о том, что термические превращения бинарных смесей углеводородных и фторуглеродных соединений при высоких давлениях могут стать фундаментальной основой новых методов синтеза различных размерных фракций чистых и легированных алмазов с заданными свойствами на базе ростовых систем, не содержащих металлов-катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-04490).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V. et al.** // Carbon. 2004. V. 42. N 2. P. 261–269.
2. **Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Khabashesku V.N.** // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N 43. P. 21000–21008.
3. **Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Khabashesku V.N.** // Carbon. 2015. V. 90. P. 231–233.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРИДМОНОУГЛЕРОДА

Даниленко А.М.[1], Макотченко В.Г.[1], Асанов И.П.[1], Подлипская Т.Ю.[1], Корольков И.В.[1, 2]

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия)
e-mail: graphite@niic.nsc.ru

Фторид графена (ФГ) – одно из производных графена, вызывающее повышенный интерес вследствие своих разнообразных потенциально полезных свойств. Важным этапом на пути использования ФГ является разработка методов получения ФГ различной стехиометрии в форме порошков, пленок, дисперсных систем (Т-Ж). Ранее было показано, что удобным прекурсором получения фторида графена состава C_2F является расслоившийся графит (мультислойный графен – МСГ), образующийся при термическом разложении интеркалированных соединений фторированного графита (ИСФГ) [1]. В настоящей работе проведено сравнительное изучение образцов поли(монофторида углерода) – CF, синтезированных на основе природного кристаллического графита и МСГ.

В работе использовали природный графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГСМ-1 с содержанием основного вещества не менее 99,8 %. МСГ получали термоударом образца ИСФГ с BrF_3 [2] при 800°C в инертной атмосфере. По данным РФЭС МСГ содержал (ат. %): C – 94; F – 4; O – 2. Рентгенографически было показано, что МСГ обладает менее упорядоченной структурой по сравнению с графитом. На это указывали сдвиг рефлексов (002) и (004) к большим углам и увеличение ширины линий.

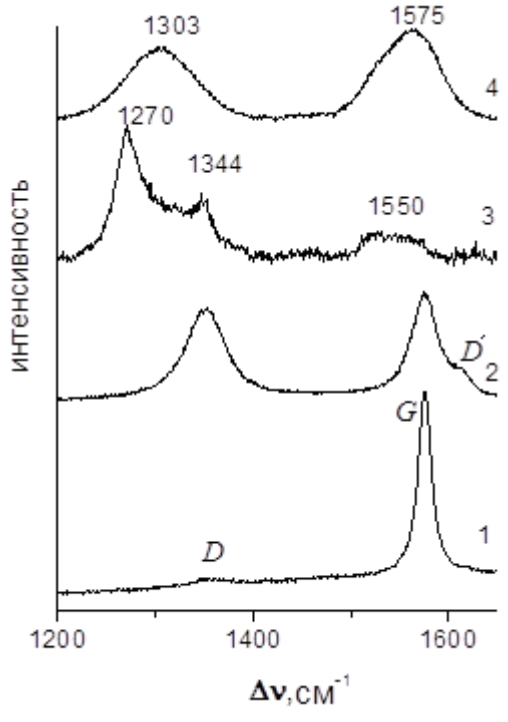


Рис. 1. КР спектры: 1 – графит ГСМ-1; 2 – МСГ; 3 – фторированный ГСМ-1; 4 – фторированный МСГ

В КР спектре графита (рис. 1) наблюдали узкую интенсивную полосу G вблизи 1581 $см^{-1}$ и слабую линию в области 1355 $см^{-1}$ (D-полоса), возникающую вследствие конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов. Для графита отношение интегральных интенсивностей полос D и G (I_D/I_G = 0,06) указывало на достаточно высокое совершенство структуры. В случае МСГ отмечали значительное увеличение относительной интенсивности D-полосы (I_D/I_G = 1,1) и появление слабой линии с частотой 1617 $см^{-1}$ (D'), характерной для сильно разупорядоченных графитов [3].

Фторирование углеродных образцов проводили газообразным фтором при повышенных температурах. Поли(монофторид углерода) состава CF из графита получали при 600°С. МСГ фторировался легче – при 400°С. Продукты фторирования представляли собой белые или слегка желтоватые порошки. ИК спектры фторированных ГСМ и МСГ были идентичны: наблюдали интенсивную полосу поглощения с максимумом при 1216 $см^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям связей C-F, а также плечо при 1320 $см^{-1}$ характерное для асимметричных колебаний краевых CF_2-групп.

По данным РФЭС соотношение атомов углерода и фтора во фторированных образцах близко к $CF_{1,0}$. Обнаружено также присутствие на поверхности до 3 ат. % атомов кислорода. Спектр C1s представлен основной интенсивной линией при 289,7 эВ, отнесенной к C-F фрагментам структуры, небольшим вкладом от краевых CF_2-групп (291,6 эВ), и слабыми линиями со стороны меньших энергий связи от атомов углерода, не связанным с атомами фтора. Спектр F1s представляет одиночную линию при 688,5 эВ.

В КР спектрах фторированных образцов (рис. 1) отмечено резкое падение интенсивности полос D и G , что вызвано изменением гибридизации атомов углерода от sp^2 к sp^3 в процессе фторирования, сопровождающимся исчезновением плоской структуры графеновых слоев [4]. Слабые линии в спектре, по-видимому, обусловлены локальными фрагментами графеновых слоев, не содержащих фтора. Методом рентгеновской дифракции были определено, что межслоевое расстояния в образце фторированного МСГ (0,63 нм) больше, чем во фторированном ГСМ-1 (0,575 нм).

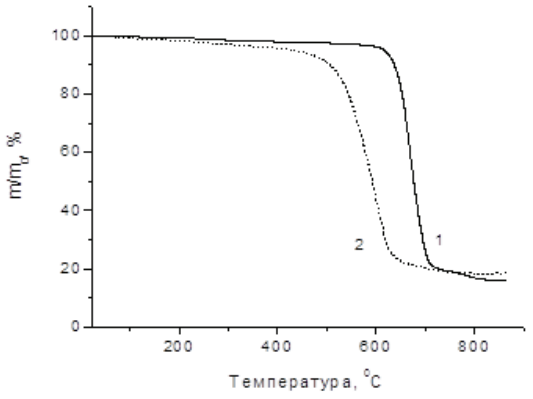


Рис. 2. Термогравиграммы поли(монофторида углерода): 1 – из ГСМ-1; 2 – из МСГ

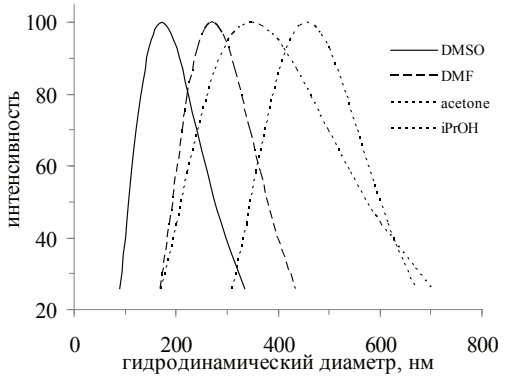


Рис. 3. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам в дисперсных системах: фторированный МСГ – органический растворитель

Более упорядоченная структура исходного природного графита определила и большую термическую устойчивость продукта фторирования. На рис. 2 приведены термогравиграммы образцов поли(монофторида углерода), снятые в атмосфере гелия. Кривые ТГ показали, что потеря массы образцом фторированного МСГ начинается при температурах более 380°С и достигает максимума при 600°С. Для фторированного ГСМ-1 соответствующие температуры составили 560°С и 670°С.

Проведенное сравнительное изучение образцов поли(монофторида углерода) позволило сделать вывод, что не смотря на определенные отличия в температуре синтеза, упорядоченности и

термическом поведении, образцы характеризуются близким составом и сходными спектроскопическими характеристиками. Размерный фактор, заключающийся в значительном отличии среднего числа графеновых слоев (n) в частицах ГСМ-1 (n ~ 100) и МСГ (n = 10–15) [5] в полной мере проявился при попытках реализовать дисперсные системы: поли(монофторид углерода) – органический растворитель. Навеску твердой фазы помещали в 100 мл дисперсионной среды (ДМФА, ДМСО, ацетон, изопропанол) и подвергали ультразвуковой обработке в течение часа. ПАВ не использовали. Фторированный ГСМ-1 не давал дисперсий. Фторированный МСГ в этих условиях образовывал устойчивые, по крайней мере, в течение 2 недель, дисперсные системы со всеми жидкими изученными средами. Массовая концентрация частиц дисперсной фазы составляла: в диметилформамиде – 26 мг/л, в диметилсульфоксиде – 18 мг/л, в изопропаноле – 12 мг/л, в ацетоне – 6 мг/л. На рис. 3 приведены кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам. Обращает на себя внимание факт, что положение максимумов кривых зависело от природы дисперсионной среды. Имело место измельчение не только в направлении оси С, но и в базовой плоскости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00048.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fedorov V.E, Grayfer E.D., Makotchenko V.G. et al.** // Croat. Chem. Acta. 2012. V. 85. N 1. P. 107–112.
2. **Даниленко А.М., Назаров А.С., Яковлев И.И., Фадеева В.П.** // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. С. 1303–1306.
3. **Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др.** // Рос. хим. ж. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91.
4. **Gupta V., Nakajima T., Ohzawa Y., Zemva B.** // J. Fluorine Chem. 2003. V. 120. P. 143–150.
5. **Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S. et al.** // Carbon. 2011. V. 49. N 10. P. 3233–3241.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА КОКСА ИЗ ОКИСЛЕННОГО В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А.
(ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск, Россия;
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: avdmit@74.ru

Окисление среднетемпературного каменноугольного пека в расплавленном состоянии кислородом воздуха укрупняет молекулы в его составе, это увеличивает температуру размягчения и выход коксового остатка. Интерес представляет проведение окисления после распределения пека тонкими пленками на поверхности пенографита, так как ароматические многокольчатые молекулы в его составе располагаются параллельно графитовой поверхности. Установлено, что окисление продолжается после отверждения пека, окисленный в тонких пленках пек сохраняет пластичность, что использовано для изготовления компактного углеродного материала [1, 2].

Для получения компактного материала использовали шихту – смесь пенографита и распределенного по его поверхности среднетемпературного каменноугольного пека. При содержании пека в шихте 92 % толщина его слоев составляет порядка 35–40 нм, стенок пузырьков пенографита составляет соответственно ~ 5 нм. Пек в составе шихты отверждали окислением кислородом воздуха при нагреве в интервале 250–300°С с выдержкой 4 ч [1, 2]. Подготовленную шихту размалывали до крупности -0,5 мм, из этого порошка прессовали заготовки диаметром и высотой 40 мм, их обжигали в промышленных условиях электродного производства с медленным набором температуры до 1200°С в течение 400 ч. Плотность материала после обжига составляет 1,5 г/см^3, и увеличивается до 1,6 г/см^3 после графитации в промышленных условиях электродного производства. Прочность на сжатие обожженного и графитированного материалов составляет 130 МПа и 75 Мпа, эти материалы газонепроницаемы. Пикнометрическая плотность при измерении на порошке фракции -0,5 мм составляет ~ 1,8 г/см^3 и не изменяется при переизмельчении материала до фракции -0,05 мм. По данным рентгеноструктурного анализа и электронной сканирующей микроскопии, обожженный и графитированный материалы двухфазные. На дифрактограмме от обжженного материала имеется узкий пик линии 002 от пенографита и широкий пик этой линии от обожженного кокса. Слои пекового кокса не графитируются, линии 002 и 110 графитированного материала соответствуют образованию пакетов с турбостратной упаковкой графитоподобных слоев, рис. 1. Пики линии 002 обожженного и графитированного материалов имеют уширение в сторону малых углов. Это свидетельствует о наличии неупорядоченного углерода. После низкотемпературного окисления порошка графитированного материала уширение в область малых углов уменьшается, неупорядоченный углерод выгорает. При окислении массивных образцов вблизи поверхности образца образуется слой легко разрушающегося материала, неупорядоченный углерод, можно полагать, расположен слоями, его выгорание резко снижает прочность материала.

На снимках, полученных с использованием электронного просвечивающего микроскопа JEM 2010 видно, что структура обожженного кокса имеет глобулярную структуру, рис. 2 и 3.

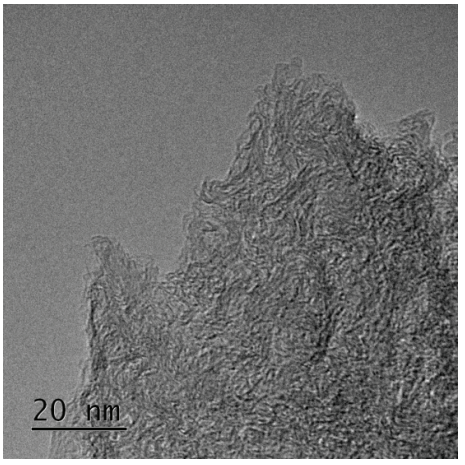


Рис. 2. Глобулярная структура обожженного кокса

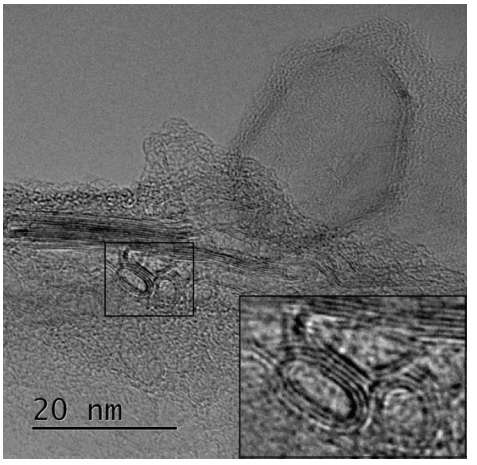


Рис. 3. Луковичные структуры в составе обожженного кокса

В коксе наблюдаются плотно упакованные искривленные единичные слои, образующие замкнутые глобулы, см. рис. 2. Размер глобул достигает 5–10 нм. Глобулам присуща многослойность, но слои располагаются отдельно и искривления слоев практически не повторяются с образованием пакетной упаковки. Общая текстура с направленной ориентацией вытянутых участков глобул не выражена. Листочки пенографита выделяются прямолинейной слоистой упаковкой в составе до 15 слоев графена. На поверхности пенографита выделены цепочки образований с многослойной луковичной структурой, они окружены фуллереноподобной структурой, см. рис. 3. Фуллереноподобная структура более дисперсная и образована преимущественно однослойными замкнутыми образованиями.

При деструкции в ходе коксования окисленный пек размягчается и многокольчатые молекулы в его составе соединяются химическими связями с молекулами из соседних слоев с образованием искривленных и замкнутых структур. Одностороннее искривление графитоподобных слоев вблизи поверхности пенографита способствует образованию луковичных структур в компактном материале. Известно, что синтез луковичных структур обеспечивается высокими давлением и температурой при синтезе алмазов [3], также луковичные структуры получают при деструкции нафталина [4]. Можно полагать, что размер многокольчатых молекул зависит от диффузии кислорода в глубину слоев каменноугольного пека нанометровой толщины. Также мелкие молекулы при смешивании жидкого пека и пенографита быстрей распределяются по его поверхности и образуют приповерхностный слой. Соответственно вблизи стенок пенографита размеры глобул уменьшены, образуются фуллереноподобные и луковичные структуры. Изменение конфигурации глобул обеспечивает релаксацию усадочных деформаций при коксовании и графитации. Прочное скрепление глобул между собой и с поверхностью пенографита обеспечивает образование компактного слоистого углеродного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дмитриев А.В.** Патент РФ № 2134656. Состав и способ изготовления шихты для изготовления углеродного материала. 1999.
2. **Дмитриев А.В.** Получение углеродного материала с использованием окисления каменноугольного пека на поверхности терморасширенного графита // Наука и технологии. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. М.: РАН. 2014. С. 96–119.
3. **Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A.** // Scripta materialia. 2009. V. 60. P. 407.
4. **Bajpai R., Rapoport L., Amsalem K., Wagner H.D.** // CrystEngComm. 2016. V. 18. N 1. P. 230.

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ОТ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПРИ ТРАДИЦИОННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Доронин М.А.[1], Ларионов К.В.[2], Терентьев С.А.[1], Сорокин П.Б.[1]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: diamax408@mail.ru, konstantin.larionov@phystech.edu

Традиционная механическая обработка представляет собой обработку алмаза поверхностью металлического диска с нанесенным алмазным абразивом. Особенности строения кристаллической решетки алмаза приводят к анизотропии физических свойств в различных направлениях. Можно выделить «мягкие» и «твердые» направления, соответствующие максимальному и минимальному износу алмазного материала. Как правило, эти направления лежат в плоскостях основных форм: {100}, {110}, {111}.

Изучением анизотропии шлифования алмаза исследователи занимаются еще с прошлого века. Кроме зависимости износа материала от направления и плоскости обработки [1] были установлены зависимости коэффициента трения алмаз-алмаз [2–3], дальнейшие исследования показали, что на процесс обработки влияют много факторов: нагрузка на алмаз, скорость вращения шлифовального круга, абразивный слой, атмосфера, в которой ведется обработка [4]. Картины анизотропии износостойкости алмаза позволили сформировать модели обработки алмаза в разных направлениях и разных граней. Для объяснения анизотропия износа был применен метод молекулярной динамики с использованием потенциала межатомного взаимодействия. Это позволило смоделировать процесс отделения атомов углерода от кристаллической решетки [5], показать аморфизацию верхних слоев углерода [6], а также наблюдать процессы съема атомов углерода разных кристаллографических плоскостей.

На практике в процессе механической обработки существует трудность поиска оптимального направления шлифования, особенно эта проблема актуальна при обработке алмазных заготовок в плоскости {111} и других плоскостях, имеющих небольшой угол отклонения от {111}.

В данной работе предложено объяснение анизотропии износостойкости алмаза, основанное на анализе межатомных взаимодействий, при ориентировании алмазной заготовки в различных направлениях при механической обработке. Рассмотрены конфигурации атомов углерода поверхностных слоев заготовки и изменение их положения в процессе ориентирования по разным кристаллографическим направлениям и в кристаллографических плоскостях основных форм. Проведена экспериментальная работа, в ходе которой были получены данные интенсивности обработки алмаза в зависимости от кристаллографической плоскости и направления обработки. Для теоретического обоснования полученных результатов была создана компьютерная модель съема поверхности алмаза.

В структуре алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя другими атомами сильной ковалентной связью. Рассмотрим координационный многогранник – для данной структуры им является тетраэдр, в разных положениях, соответствующих положениям обработки, и разных граней – {100}, {110}, {111}.

Во время обработки поверхность обрабатываемого алмаза контактирует с алмазной поверхностью абразива, нанесенного на шлифовальный круг. Вращение круга приводит к тому, что атомы углерода абразива начинают сталкиваться с атомами углерода обрабатываемой поверхности, причем глубина, на которую обрабатываемый слой погружается

относительно абразивного, зависит от прижимной нагрузки, оказываемой во время обработки. Связь между атомами будет разрушена в том случае, когда столкновение вызовет смещение атома на достаточное расстояние, когда силы межатомного взаимодействия будут малы, тогда атом или структура атомов покинут обрабатываемую поверхность.

Схематично покажем воздействие на координационный тетраэдр. Столкновение с атомом абразива примем за силу, действующую на атом поверхности обрабатываемого алмаза, направление данной силой совпадает с вращением шлифовального круга и является неизменным. Имитируя поиск направления во время обработки, будем поворачивать кристаллическую структуру, и рассматривать характер взаимодействия в разных кристаллографических направлениях.

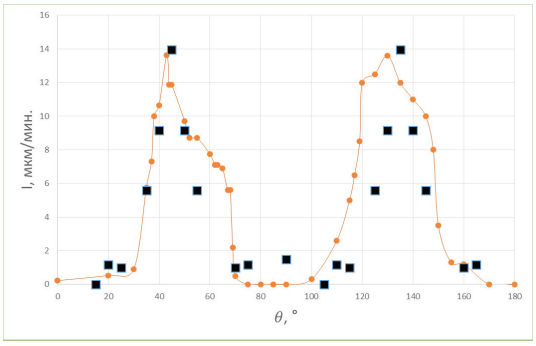
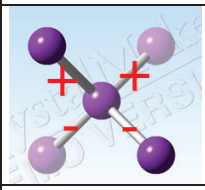
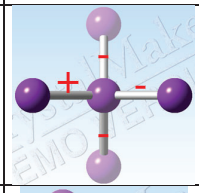
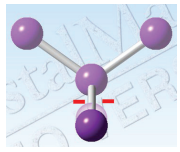
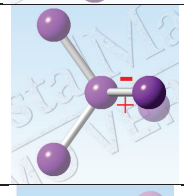
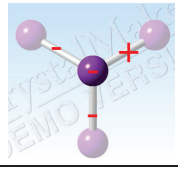
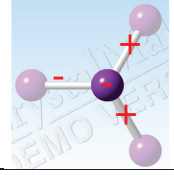


Рис. Зависимость износостойкости алмаза от направления обработки (в плоскости {100}). Сплошной линией изображены экспериментальные данные, отдельными маркерами – теоретический расчет

При обработке алмазной поверхности в кристаллографической плоскости (100) атомы кристаллической решетки образца взаимодействуют с атомами решетки абразива следующим образом, изображенным на рис. Примем за 0° положение кристалла, при котором обработка ведется в направлении (110). Поясним метод оценки интенсивности обработки относительно разных положений кристалла: сначала рассматриваются атомы в верхнем ряду, дополнительно на схеме обозначен случай, когда межатомное расстояние уменьшается, а значит, увеличивается сила взаимодействия, и для разрыва такой связи требуется затратить больше энергии, минус обозначает противоположную ситуацию – межатомное расстояние увеличивается, сила взаимодействия уменьшается, для разрыва связи требуется меньше энергии. Количество плюсов и минусов подсчитывается, сравнивается с другими положениями обработки, и выявляются «твердые» и «мягкие» направления обработки. В табл. приведено расположение атомов в кристаллической решетке в разных плоскостях и направлениях.

Таблица

Расположение атомов в кристаллической решетке в разных плоскостях и направлениях

Кристал. плоскость	Кристал. направление	Схема	Оценка направления	Кристал. направление	Схема	Оценка направления
100	110		2+ и 2− «Твердое» направление	100		1+ и 3− «Мягкое» направление
110	110		2− «Мягкое» направление	100		1+ и 1− «Твердое» направление
111	100		1+ и 3− «Мягкое» направление	110		2+ и 2− «Твердое» направление

В экспериментальной части работы были использованы образцы синтетического алмаза типа IIa, полученного методом HPHT, не содержащего металлических включений, имеющих одинаковые линейные размеры. В процессе механического шлифования измерялось изменение толщины образца за равные промежутки времени по разным кристаллографическим направлениям. Изменение направления производилось с шагом в 5° и точностью угла поворота ±0,5°. В качестве шлифовального инструмента использован чугунный круг с гальваническим абразивным покрытием, абразив – синтетический алмазный микропорошок с зернистостью 10/7.

Моделирование было выполнено с использованием программного пакета LAMMPS [7]. Взаимодействие между атомами углерода описывалось многочастичным эмпирическим потенциалом airebo [8]. Процесс съема был изучен путем последовательного сдвига ряда зафиксированных атомов, моделирующих процесс контактного взаимодействия поверхности алмазного образца и абразивного покрытия, вдоль поверхности атомов образца. Полученное увеличение энергии деформации позволило оценить интенсивность съема атомов выбранной поверхности в зависимости от заданного кристаллографического направления.

В результате выдвинутое нами предположение объясняет анизотропию механического износа алмаза с позиции межатомных взаимодействий. Компьютерное моделирование подтверждает данную точку зрения, а хорошая корреляция теоретических и экспериментальных данных говорит о том, что данный метод можно использовать для поиска оптимальных направлений механической обработки в кристаллографических плоскостях, вызывающих трудности при обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tolkowsky M.** Research on the abrading, grinding or polishing of diamond. D. Sc: Thesis, University of London. 1920.
2. **Bowden F.P.** // Journal of the Institute of Petroleum. 1954. V. 40. P. 89–103.
3. **Seal M.** // Proceedings of the Royal Society of London, Series A. 1958. V. 248. P. 379–393.
4. **Jarvis M.R., Pérez R., van Bouwelen F.M.** // Physical Review Letters. 1998. V. 80. N 16. P. 3428–3431.
5. **Pastewka L., Moser S., Gumbsch P., Moseler M.** // Nature Materials. 2011. V. 10. P. 34–38.
6. **Plimpton S.** // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19.
7. **Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.** // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ МИКРОТРУБОК ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Драчев А.И., Попова Н.А., Степанов Г.В.
(АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва, Россия)
e-mail: nano-tech@mail.ru

Последние три десятилетия стремительно развиваются технологии, связанные с разработками различных сравнительно простых методов синтеза графена. В нашей работе предложен новый технологически простой метод синтеза однородных по толщине графеновых структур свернутых в замкнутые цилиндрические формы в виде микротрубок диаметром от 0,5 до 3 мкм и имеющих длиной более 1000 мкм.

Прекурсором высокотемпературного синтеза графена служил полиакрилонитрил (ПАН), полученный методом суспензионной полимеризации, представляющий собой сополимер нитрила акриловой кислоты и метилового эфира акриловой кислоты, взятых в соотношении 97,5:2,5. Предварительно порошок ПАН подвергали термической циклизации нагреванием в окислительной атмосфере при температуре 200–250°С. Синтез графеновых структур происходил параллельно в процессе карбонизации циклизованного ПАН в течение 10 мин при 1500°С в атмосфере инертного газа. При этом в лодочке образовывался черный волокнистый материал (рис. 1), который можно было захватить пинцетом, и который не распадался в ходе его погружения в различные растворители.

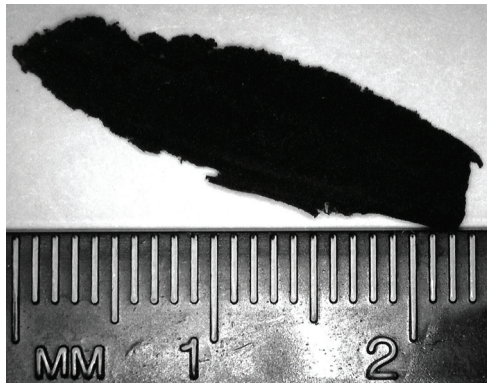


Рис. 1

Атомарную структуру образцов изучали на рентгеновском монокристальном дифрактометре STOE IPDS (Германия). Дифракционную картину получали при прохождении через исследуемый пленочный образец тонкого пучка рентгеновского излучения длиной волны $МоК_{\alpha}$ = 0,709 Å. Диаметр поперечного сечения пучка 500 мкм, шаг смещения 10 мкм. Морфологию и атомарный состав образцов исследовали в электронном сканирующем микроскопе Philips SEM505, модернизированном системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M, и оснащенном системой элементного микроанализа EDAX с энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10.

Сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгеновским

элементным микроанализом, данного материала показала, что он состоит из трубчатых углеродных микроструктур структур (рис. 2), состоящих на 99 % из углерода (остальное – атомы О), плотно переплетенных между собой в беспорядочную сеть. Диаметр трубчатых образований составляет 0,5–3 мкм, а длина, по нашим оценкам, более 1000 мкм. Они представляют собой тонкостенные трубки, толщиной ниже, чем разрешение микроскопа 30 Å. Поверхность трубок имеет выраженную морфологию «смятой бумаги», связанную очевидно с наличием структурных дефектов. По данным рентгеновской дифракции синтезированный материал не имеет дифракционной картины, характерной для объемных графитоподобных структур (например, графита и нанотрубок), состоящих из 3-х и более упорядоченных графеновых слоев. На дифрактограмме полностью отсутствуют кристаллические пики, связанные с рентгеновской дифракцией на трехмерной периодической структуре. В частности в дифракционной картине нет характерного для углеродной структуры, близкой к структуре графита, наиболее интенсивного рефлекса от периодических плоскостей в направлении 002 в его гексагональной упаковке. На основании этого факта можно предположить, что стенки микротрубок имеют структуру графена.

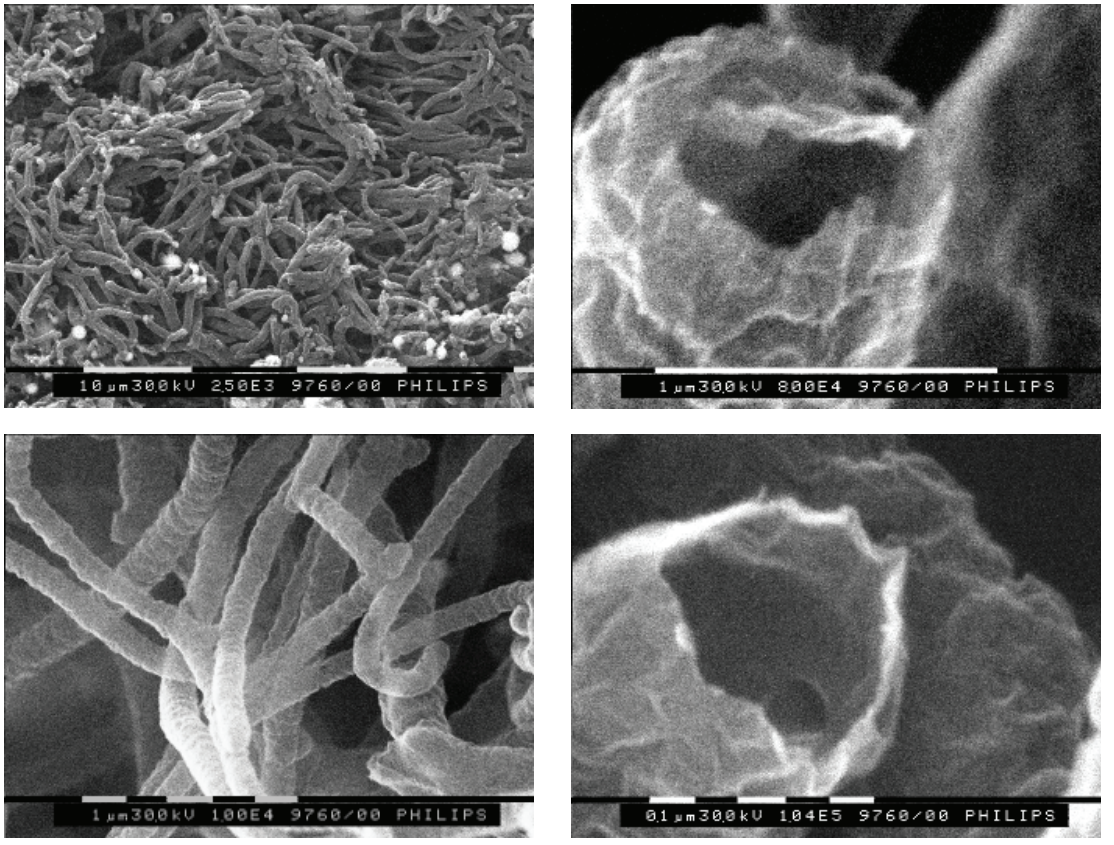


Рис. 2

Таким образом, в данной работе в процессе карбонизации ПАН был получен материал, состоящий одностенных графеновых микротрубок.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕДИ, АРМИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА

Дроздова Е.И.[1], **Измайлов В.В.**[2], **Ушакова И.Н.**[1], **Черногорова О.П.**[1], **Екимов Е.А.**[3]
([1]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия;
[3]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: drozdova@imet.ac.ru

В технике широко применяются скользящие электрические контакты (СК) – узлы трения, основной или дополнительной функцией которых является передача электрического тока между взаимно перемещающимися деталями машин, приборов, аппаратов. СК, как правило, относятся к ответственным элементам электрооборудования, к их надёжности предъявляются повышенные требования [1], поэтому обеспечение их безотказной работы является одной из важных научных и технических проблем. Важнейшими эксплуатационными характеристиками СК являются контактное электросопротивление и коэффициент трения, причём одновременно должны быть обеспечены высокая стабильность электрических и фрикционных характеристик в течение срока службы изделия.

Для оценки перспектив применения в качестве скользящих электроконтактов композиционного материала (КМ) на основе меди, армированного частицами сверхупругого твердого углерода, были изучены электрические и фрикционные характеристики таких КМ.

Образцы КМ диаметром 5 мм и высотой 2,5 мм были синтезированы из смеси порошков меди и фуллеренов под давлением 8 ГПа при температуре 800°С. Микротвёрдость углеродных частиц измерена с помощью ультромикротвёрдомера DUH-211 (Shimadzu) под нагрузкой 50 г с регистрацией кривой нагружения-разгружения. Испытания образцов КМ с целью определения их электрофрикционных характеристик проводили по схеме плоскость-плоскость при возвратно-поступательном движении со скоростью 0,15 м/с и плотностью тока 50 мА/мм^2. Путь трения составил 250 м при максимальном номинальном давлении 36 кПа.

Структура углерода на различных участках КМ в зоне контакта после испытаний исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра U-1000 Jobin-Yvon. Испытания на абразивное изнашивание выполняли с помощью прибора Universal Tester UMT-3MO (CETR) при скольжении по свежему следу образцов по шлифовальной бумаге (электрокорунд, зернистость 18 мкм) при нормальной нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,3 м/с на пути трения 9 м.

Физико-механические свойства КМ. Синтезированные из фуллеренов армирующие углеродные частицы обладают уникальной комбинацией механических свойств: высокой микротвёрдостью при относительно низком модуле Юнга. Поскольку твёрдость по шкале Виккерса учитывает сопротивление только пластической деформации, была определена твёрдость по шкале Мартенса, которая включает не

Таблица

Механические свойства компонентов КМ и латуни Л63: твёрдость по шкале Мартенса НМ, твёрдость индентирования $H_{ИТ}$, модуль упругости при интентировании $E_{ИТ}$, отношение работы упругой деформации к полной механической работе при индентировании $\eta_{ИТ}$

Материал	НМ, ГПа	$H_{ИТ}$, ГПа	$E_{ИТ}$, ГПа	$\eta_{ИТ}$, %
Углеродная фаза КМ	13–14	43–49	226–240	80–85
Медная матрица КМ	1,2	1,4	74	13
Л63	1,7	2,2	80	17

только сопротивление пластической деформации, но и сопротивление упругой деформации. Механические свойства армирующей углеродной фазы, медной матрицы и эталонной латуни Л63 приведены в табл.

Для сравнения, твёрдость по Мартенсу алмазоподобных покрытий составляет 4,7–7,0 ГПа при $H_{ИТ}$ = 12,5–17,2 ГПа [2].

Коэффициент трения при электрофрикционных испытаниях. На рис. 1 приведены зависимости коэффициента трения от пути трения для образцов опытных КМ и эталонного образца из латуни Л63, широко применяемой для скользящих электрических контактов. В процессе трения значения коэффициента трения опытных КМ изменяются случайным образом, выраженного тренда в зависимости коэффициента трения от пути трения не наблюдается. В начальный период (первые 20–50 циклов) коэффициент трения несколько снижается.

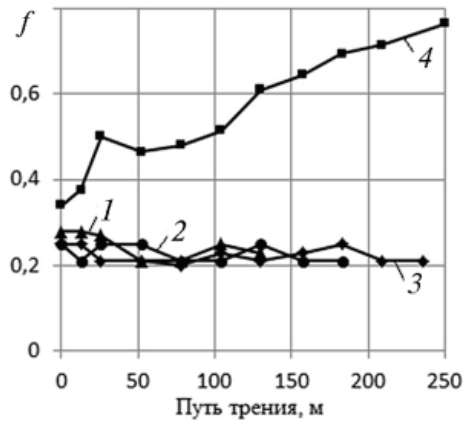


Рис. 1. Характер изменения коэффициента трения f в зависимости от пути трения: *1–3* – образцы исследуемого КМ, *4* – образец из латуни Л63

Коэффициент трения КМ в процессе испытания сохраняет достаточно низкое значение в пределах 0,20–0,25, тогда как коэффициент трения образца из эталонной латуни Л63 на пути трения 250 м возрастает от 0,35 до 0,75.

Электросопротивление контакта. Минимальные значения сопротивления контакта, усреднённые на всем пути трения, составили 56 ± 9 мОм для образцов КМ и 32 ± 11 мОм для образца из латуни Л63. Эти значения разумно согласуются с величинами контактного сопротивления статического контакта КМ с зондом из сплава ЗлМ800, которые принимают следующие значения: средняя величина контактного сопротивления – 180 мОм, минимальная – 12 мОм, максимальная – 11 Ом [3].

Износостойкость образцов КМ. Потеря массы при абразивном изнашивании образца из исследуемого КМ составила 0,51 мг, образца из латуни Л63 – 31,06 мг. Соответственно объёмная интенсивность изнашивания составила $I_v \approx 1\times10^{-11}$ м^2 для образцов КМ и $I_v \approx 4{,}0\times10^{-10}$ м^2 для образцов из латуни Л63. При номинальной площади контакта $A_n = 2\times10^{-5}$ м^2 соответствующие линейные интенсивности изнашивания $I_h = 5\times10^{-7}$ и $I_h = 2{,}0\times10^{-5}$. Таким образом, износостойкость образцов из КМ в указанных выше условиях в 40 раз превосходит износостойкость образцов сравнения из латуни Л63.

Образец КМ на основе меди. В медной матрице КМ в зоне контакта после электротрибологических испытаний наблюдаются светлые частицы различной формы размерами 0,5–2 мкм. По данным микрорентгеноспектрального анализа в этих областях регистрируют, помимо меди, углерод 33–44 %, по-видимому, перенесённый с армирующих частиц, а также от 4 % до 20 % никеля и 10–18 % кислорода, что указывает

на возможность образования окислов никеля в зоне электроконтакта с никелевым покрытием контртела. На углеродной частице в зоне электроконтакта регистрируют до 10 % кислорода.

Форма спектров КРС углеродных частиц на поверхности КМ вне зоны электроконтакта и в зоне электроконтакта после электрофрикционных испытаний практически не меняется и представляет собой ассиметричный спектр с двумя уширенными пиками, подобными D- и G-пикам углерода (рис. 2, спектры 1 и 2), которые указывают на присутствие фазы высокой твёрдости [4]. На спектре КРС, полученном в медной матрице, в которой регистрируется до 44 % углерода, видны сильно уширенные пики, подобные D- и G-пикам углерода, что соответствует разупорядоченному графиту (рис. 2, спектр 3) [4].

Заключение



Рис. 2. Спектры КРС углерода на поверхности образца на частицах углеродной фазы в зоне (*1*) и вне зоны (*2*) электроконтакта и в медной матрице в зоне электроконтакта (*3*)

1. Коэффициент трения композиционного материала на основе меди, армированного частицами сверхупругого твёрдого углерода, в процессе электротрибологических испытаний на пути трения 250 м в паре с контртелом из латуни Л63 с никелевым покрытием имеет значение в пределах 0,20–0,25, тогда как коэффициент трения эталонного образца из латуни Л63 возрастает до 0,75.

2. Минимальные значения сопротивления контакта, усреднённые на всем пути трения, составили 56 ± 9 мОм для образцов из композиционного материала и 32 ± 11 мОм для образцов из латуни Л63.

3. После электротрибологических испытаний на поверхностях контакта образцов КМ и латуни Л63 во всех случаях наблюдается перенос никеля с покрытия контртела. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света структура армирующих углеродных частиц после электротрибологических испытаний не изменяется.

4. Износостойкость образцов из исследованного КМ в условиях абразивного изнашивания в 40 раз превосходит износостойкость образцов сравнения из латуни Л63.

5. Композиционный материал на основе меди, армированный частицами сверхупругого углерода, перспективен для применения в скользящих электрических контактах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М.** Электрические контакты. Долгопрудный: Интеллект. 2008. 558 с.
2. **Stoica A., Bursikova V., Novotny T. et al.** Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Diamond-like Carbon Coatings on Polymer Substrates // WDS’09 Proceedings of Contributed Papers. Part III. Praga: MATFYZPRESS. 2009. P. 169–174.
3. **Измайлов В.В., Дроздова Е.И., Черногорова О.П. и др.** // Металлы. 2015. № 3. С. 45–50.
4. **Kudryashov S.I., Melnik N.N.** Structural Mimicry of Carbon Driven by Ultrashort Laser Pulses. In: Graphite: Properties, Occurrences and Uses. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc. 2013. P. 69–124.

ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Перфилов С.А., Поздняков А.А.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: ivan_911@mail.ru

Создание новых материалов конструкционного и функционального назначения является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Традиционные металлы и сплавы в значительной мере достигли предела своих механических и технологических свойств, что ограничивает их применение в современной науке и технике. Создание новых материалов требует применения инновационных методов и технологий. На сегодняшний день наноструктурирование рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных путей повышения физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств современных материалов. Наноструктурные металломатричные композиционные материалы (КМ) упрочненные и модифицированные различными ультрадисперсными высокомодульными частицами, волокнами или усами, демонстрируют повышенные физико-механические свойства.

В рамках данной работы проведены исследования влияния дополнительного легирования магнием и модифицирования фуллереном C_{60} на структурно-фазовый состав и физико-механические свойства наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов.

В качестве матричного сплава применялись деформационно-упрочняемые сплавы АМг3 и АМг6. Для увеличения концентрации магния, в состав КМ дополнительно вводилось 3–6 % магния (99,9 %). В качестве модифицирующей добавки применялся фуллерен C_{60} (99,5 %). Наноструктурирование и смешивание исходных материалов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Для предотвращения окисления и протекания других не желательных реакций все манипуляции с исходными материалами и полученными порошками проводили в заполненном аргоном перчаточном боксе при чистоте газа по кислороду и парам воду не хуже 0,1 ppm. Полученные после размола порошки брикетировались и подвергались прямой экструзии при температуре 300°С.

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что в процессе размола избыточный магний образует насыщенный твердый раствор, о чем свидетельствует увеличение параметра решетки алюминия. В результате этого увеличивается вклад твердорастворного упрочнения в общую прочность КМ. Согласно ПЭМ и РСА избыточный магний не участвующий в образовании твердого раствора образует ультрадисперсную интерметаллидную фазу Al_3Mg и $Al_{12}Mg_{17}$.

Модифицирование КМ фуллереном C_{60} позволяет стабилизировать полученную наноструктуру и предотвратить рекристаллизацию матричного сплава до 270°С.

Экструдированные образцы КМ демонстрируют повышенные значения механических свойств при сохранении плотности матричного сплава на уровне 2,6 г/см^3. Предел прочности при растяжении составляет до 940 МПа, предел прочности при изгибе до 1350 МПа и микротвердость до 2500 МПа. Благодаря низкой плотности и высоким прочностным характеристикам удельная прочность полученных КМ составляет 31 км. Применение таких материалов перспективно в областях науки и техники где соотношение прочности изделия к его весу является ключевым.

ГРАФЕН – КАК МАТЕРИАЛ АВТОКАТОДОВ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Елисеев А.А., Шешин Е.П.

(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)

e-mail: Ischamaru@gmail.com

Источники света являются неотъемлемой частью нашей жизни. Потребность в искусственном освещении и средствах отображения информации постоянно возрастает. Создается огромное количество световых систем, проектируемых с учетом специфических требований к цветопередаче, уровню яркости и освещенности. Известен широкий класс источников света: это – традиционные лампы накаливания, галогенные и люминесцентные лампы (для освещения внутри помещений и световой рекламы), газоразрядные лампы высокого давления (освещение просторных площадок и улиц), полупроводниковые (LED) и органические (OLED) светодиоды (системы подсветки, светоэлементы видеоэкранов), катодолюминесцентные лампы. Тем не менее, любой источник света обладает каким-либо характерным недостатком, например, неидеальным спектром излучения, большим временем готовности к работе, недостаточным КПД. Поэтому непрерывно идет поиск новых источников света и совершенствование имеющихся технологий. Наиболее привлекательные свойства источников света с автокатодами – высокая экологичность, широкий диапазон рабочих температур, высокая устойчивость к механическим вибрациям, низкая инерционность, широчайший диапазон цветности и высокая долговечность. Благодаря применению автокатода электронный прожектор катодолюминесцентного источника света не имеет греющихся частей.

С целью практического использования исследуются автоэмиссионные свойства различных материалов. Особое место в этих исследованиях занимают углеродные материалы [1]. Было создано и изучено много различных видов углеродных материалов, в том числе углеродных волокон. Основными непревзойденными достоинствами углеродных волокон являются долговечность автокатодов в условиях отпаянных эмиссионных приборов, а также доступность и дешевизна материала для производства автокатодов. Тем не менее, выпуск серийных приборов с автокатодами на основе углеродных волокон был ограничен, из-за не достаточно технологичного для производства изготовления автокатода из углеродных волокон. Однако в работе [2] авторами был предложен весьма перспективный метод изготовления автокатода: пучок углеродных волокон по специальной технологии заключался в стеклянный капилляр. Так называемая операция остекловки позволила изготавливать катоды с пучком волокон, центрированным и ориентированным вдоль оси электронного прожектора при отсутствии механических нагрузок на волокна. Этот метод может стать основой при разработке промышленной технологии производства автокатодов из углеродных волокон для различного рода приборов автоэмиссионной электроники.

Разработанная комплексная методика измерений световых характеристик позволяет с хорошей точностью регистрировать основные параметры

катодолюминисцентных ламп: яркость и светосилу источника света, световой поток, световую эффективность, спектр и цветовые координаты излучения. Методика одинакова точна для источников света, как с линейчатыми, так и со сплошными спектром излучения. Также были изучены три группы причин, которые определяют интенсивность свечения [3].

На первом месте следует поставить условия возбуждения в смысле особенностей подвода энергии к люминофору. Сюда в частности относятся энергия возбуждающих электронов и плотность тока пучка. Эти два фактора определяют энергию и число электронов достигающих поверхность. Зависимость интенсивности излучения от приложенного напряжения и плотности тока электронного пучка являются линейными, их угол наклона зависит от химического состава люминофора, а также природы концентрации активаторов. В работе [4] было установлено, что чем меньше размер кристаллов, тем круче кривая зависимости яркости свечения от напряжения.

Вторая группа определяющих интенсивность факторов связана непосредственно с природой люминофора. В общем случае к числу физико-химических свойств катодолюминофоров, можно отнести тип и параметры кристаллической решетки, природу слагающих её атомов, особенности химического состава и структуры, проводимость и динатронные свойства.

Факторы третьей группы связаны с изготовлением катодолюминесцирующего экрана и с особенностями его эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.** // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
2. **Iijima S.** // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
3. **Казанкин О.Н. и др.** Неорганические люминофоры. Л.: Химия. 1975. 192 с.
4. **Thornton W.A.** // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 895–907.

ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР ИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СТРУЙ

Емельянов А.А., Ребров А.К., Юдин И.Б.
(ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: alemelyanov@gmail.com

Исследования синтеза пленочных углеродных и алмазных наноструктур стимулированы необходимостью создания покрытий, которые обладают высокой твердостью, малым коэффициентом трения, прозрачностью в видимой области спектра, высокой теплопроводностью и химической инертностью. Газофазное осаждение углеродных структур происходит в термодинамически метастабильных условиях, в связи с этим, рост алмаза и образование графитовой фазы в осаждаемом углеродном слое происходит одновременно. Скорости роста алмаза и графита за счет углеводородного фактора имеют один порядок величины. Однако скорость травления графита при введении высокоактивного атомарного водорода в газовую атмосферу у поверхности подложки начинает существенно превышать скорость травления алмаза. Высокоскоростное газоструйное осаждение при разделенных струйных течениях молекулярного водорода и углеводорода позволяет осуществлять диссоциацию потока молекулярного водорода на горячей вольфрамовой поверхности в отсутствии ее науглероживания и управлять формированием структуры газовой атмосферы у поверхности подложки. Науглероживание нити вольфрама растет с увеличением концентрации метана, при этом происходит снижение диссоциации водорода и замедляется рост синтезируемого алмазного покрытия. Влияние науглероживания при синтезе алмазного покрытия методом HWCVD рассмотрено в работах [1, 2]. Использование многократного взаимодействия частиц водорода при течении в канале с горячей вольфрамовой поверхностью позволяет повысить эффективность активации потока водорода [3, 4]. В связи с этим, для газоструйного осаждения был разработан реактор (рис. 1) с высокой степенью диссоциации потока водорода, важнейшим элементом которого является плотная вольфрамовая спираль 2, окруженная вольфрамовым экраном 1. Исследовано два типа реакторов. В первом варианте реактора капилляр 5 располагался снаружи теплового экрана 6 под углом 30–40° к подложке (на рисунке не показано).

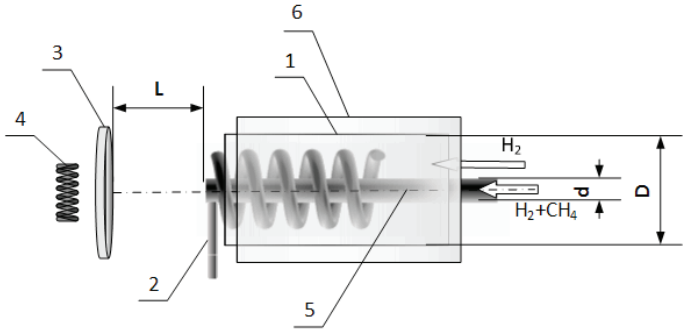


Рис. 1. Двухканальный активатор
со спиралью нагрева в водородном канале:
1 – трубка активатора; 2 – вольфрамовая спираль;
3 – подложка; 4 – нагреватель;
5 – вольфрамовый капилляр; 6 – тепловой экран

Используя активатор 1-го типа было исследовано влияние процесса науглероживания вольфрамовой нити и экрана на рост кристаллов алмаза на молибденовой подложке. Показано, что снижение каталитических свойств вольфрамовых поверхностей проявляется в заметном снижении скорости роста алмазных кристаллов. Скорость роста кристаллов с использованием активатора без науглероживания поверхностей составила 5 мкм/ч, а после науглероживания скорость роста снижалась до 1 мкм/ч. Проведены эксперименты с активатором 1-го типа: цилиндрический вольфрамовый экран диаметром 13 мм с внутренней вольфрамовой спиралью диаметром d = 4 мм и с внешней подачей метана при условиях: давление в камере 20 мм рт.ст.; температура вольфрамовой трубки, подложки и вольфрамового капилляра 2400, 1250 и около 1700 K, соответственно; расход водорода через трубку 1 – 1500 нсм^3/мин; через капилляр под углом ввода 30–40° диаметром d = 3 и 6 мм подавался поток смеси: 500–1500 нсм^3/мин H_2 + 0,126–0,52 % CH_4. Особое внимание было уделено измерению температуры. Цилиндр 1 был выполнен из вольфрамовой фольги толщиной 0,05 мм, свернутой в трубку в два слоя. Это позволяло измерять его температуру вольфрам-рениевой термопарой, вставленной между слоями. В экспериментах отмечалось, что при использовании капилляра диаметром 6 мм получаемое углеродное покрытие имеет более равномерное распределение на подложке, однако доля кристаллов алмаза существенно снижается. Морфология полученных осажденных кристаллов показала, что у изолированных кристаллов есть выделенная плоскость с ориентацией (111). Скорость роста увеличивалась с увеличением концентрации CH_4: 1,5; 15; 20 мкм/ч для концентраций метана 0,26; 0,4; 0,53 % в водородном потоке 1500 нсм^3/мин. Газовая атмосфера у подложки при внешней подаче углеводорода формируется с большой не однородностью, что не позволяет получать равномерное осаждение. В двухканальном активаторе со спиралью нагрева в водородном канале (рис. 1) использована соосная схема каналов, что позволяет получать углеродный слой с равномерным осаждением. Смесь метана и водорода подается через вольфрамовый капилляр 5 диаметром 2 мм, который расположен на осевой линии внутри вольфрамовой спирали 2 с внутренним диаметром 7 мм. Спираль располагается соосно внутри трубки активатора.

На рис. 2 представлены: общий вид синтезированного кристалла алмаза и спектр комбинационного рассеяния света кристалла алмаза, полученный на приборе T64000 производства Horiba Jobin Yvone при использовании лазера с длиной волны 514,5 нм. Из рисунка хорошо видно влияние граней алмаза на интенсивность рассеянного излучения. Эксперименты по синтезу кристалла алмаза с использованием активатора 2-го типа были выполнены при условиях: давление в камере 20 мм рт.ст.; температура вольфрамовой трубки 1 и подложки 2400 K, 1250 K, соответственно; расход водорода через трубку 1 – 1500 нсм^3/мин; через капилляр 5 диаметром d = 2 мм подавался поток смеси: 1500 нсм^3/мин H_2 + 0,17 % CH_4. Продолжительность осаждения составляла 3 ч. Из общего анализа полученных осаждений следует, что в зависимости от локальных условий взаимодействия струй с подложкой наблюдается различная морфология осаждения: от плотной пленки до изолированных кристаллов в форме икосаэдров. Простые оценки в пренебрежении влиянием малой доли примеси CH_4 показывают, что скорость течения на выходе из канала активатора – 100 м/с, скорость на выходе капилляра более высокая – 1100 м/с. Скорости течения дозвуковые, но

поток импульса за капилляром примерно на два порядка выше, чем за каналом активатора. Это означает, что газовая атмосфера около подложки определяется истечением из капилляра. Использование для осаждения алмазных структур активаторов на разделенных струйных течениях молекулярного водорода и углеводорода позволяет осуществлять диссоциацию потока молекулярного водорода на горячей вольфрамовой поверхности в отсутствии ее науглероживания и управлять формированием структуры газовой атмосферы у поверхности подложки. Это и позволило выращивать алмазы со скоростью роста до 20 мкм/ч в случае применения активатора 1-го типа. Применение активатора 2-го типа с соосными каналами обеспечивает получение однородной структуры газовой атмосферы у подложки при более высоких температурах разложения углеводорода и позволяет синтезировать алмазные структуры со скоростью ~ 500 мкм/ч.

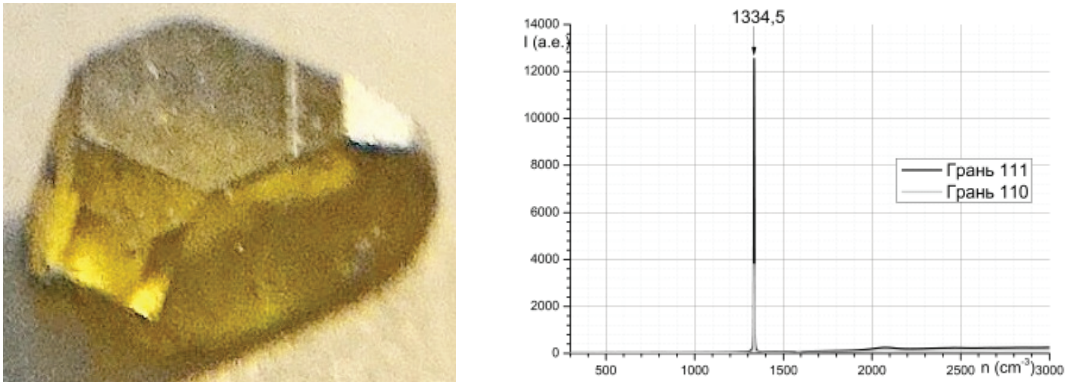


Рис. 2. Слева – общий вид синтезированного кристалла алмаза весом 0,6 мг (размер кристалла 1,8×1,8×0,5 мм); справа – спектр комбинационного рассеяния света кристалла алмаза, полученного при использовании активатора

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-08-01949, № 14-08-00839.

ЛИТЕРАТУРА

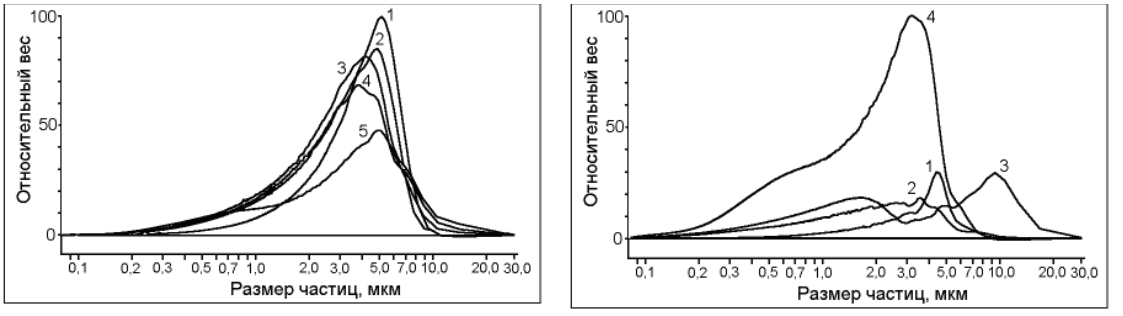
1. **Okoli S., Haubner R., Lux B.** // Surface and Coatings Technology. 1991. V. 47. N 1–3. P. 585–599.
2. **Rebrov A., Emelyanov A., Kosolobov S., Yudin I.** // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. N 7. P. 931–933.
3. **Tschersich K.G.** // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 5. P. 2565.
4. **Emelyanov A., Rebrov A., Yudin I.** // Physica Status Solidi (a). 2014. V. 211. N 10. P. 2279–2283.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Емельянова Т.Ю.[1], Кашкина Л.В.[1], Петраковская Э.А.[2], Редькин В.Е.[1], Стебелева О.П.[1], Немцев И.В.[3]

([1]ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия;
[2]ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, Россия;
[3]СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия)
e-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru

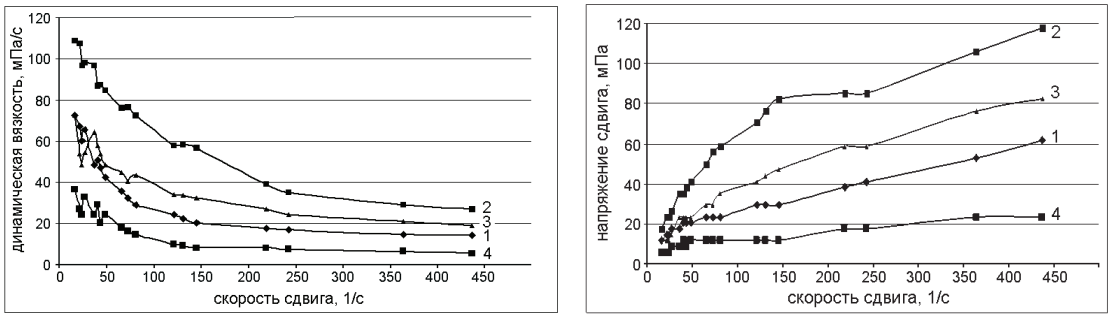
Цель данной работы – изучение реологических свойств водоугольных суспензий (ВУС) на основе Канско-Ачинского бурого угля (зольность 8 %, влажность 20 %) с порошком глобулярного технического углерода марки Т-900 (ТУ) в качестве добавки. Дробление угля проводили в лабораторной мельнице МБЛ-100. Сажевый порошок добавляли к навеске измельченного угля с последующим механическим перемешиванием смеси, концентрация дисперсной фазы в суспензии 50 % масс. Приготовление ВУС, в состав которой входили уголь, углерод Т-900 с различной концентрацией (от 2 до 0,04 % масс.) и дистиллированная вода, при одинаковом заданном времени (3 мин) выполнялось при двух режимах: ВУС1 – мокрый помол смеси в высокоскоростном лабораторном блендере (5000 об/мин); ВУС2 – диспергирование в гидродинамическом генераторе роторного типа, сопровождающееся кавитацией (10000 об/мин). Определение гранулометрического состава частиц угля класса крупности выше 40 мкм осуществлялось методом сухого фракционирования на ситах по стандартной методике, в диапазоне от 40 мкм до 10 нм измерения выполнены на приборе CPS Disc Centrifuge DC 2400. Частицы сажевого порошка Т-900 характеризуются узким гранулометрическим составом, средний размер – 160 нм. Турбулентное микроперемешивание при диспергировании ВУС позволило получить гомогенные смеси воды и угля с содержанием коллоидных частиц размеров меньше 50 мкм свыше 60 % от общей массы дисперсной фазы. Исходный измельченный в мельнице порошкообразный уголь и дисперсные фазы ВУС1 и ВУС2 имеют бимодальное распределение. Для угольного порошка пики распределения 170 мкм, 4,5 мкм; для ВУС1 – 50 мкм, 2,9 мкм, для ВУС 2 – 50мкм, 3,5 мкм. Форма кривых распределения частиц по размерам для групп ВУС1 и ВУС2 с добавками Т-900 различная (рис. 1).



a *b*

Рис. 1. Кривые распределения частиц твердой фазы ВУС по размерам:
(*a*) 1 – уголь, 2 – ВУС1, 3 – ВУС1 + 0,08 % ТУ, 4 – ВУС1 + 0,04 % ТУ, 5 – ВУС + 2 % ТУ;
(*b*) 1 – уголь, 2 – ВУС2, 3 – ВУС2 + 0,08 % ТУ, 4 – ВУС2 + 2 % ТУ

Проведено исследование реологических свойств ВУС1 и ВУС2 на ротационном вискозиметре Реотест-2 (Германия). Характер изменения динамической вязкости аналогичен для ВУС1 и ВУС2, кривые течения характерны для псевдопластичных неньютоновских жидкостей (рис. 2).



a *b*

Рис. 2. Динамическая вязкость (*a*)
и кривые течения (*b*) ВУС2: 1 – ВУС2, 2 – ВУС + 0,04 % ТУ, 3 – ВУС + 0,08 % ТУ,
4 – ВУС + 2 % ТУ

Влияние добавок Т-900 на реологические свойства ВУС1 и ВУС2 не одинаково. В ВУС1 концентрация (с) ТУ в размере 2–0,08 % уменьшает вязкость, в ВУС2 вязкость уменьшается только при концентрации ТУ 2 %. Так при с = 0,04 % вязкость ВУС2 увеличилась почти в 3 раза при скорости сдвига 150 $с^{-1}$. Такое изменение реологических свойств связано, по-видимому, с совместным влиянием добавок Т-900 и высокоэнергетического воздействия (кавитация) на дисперсную и дисперсионную среду ВУС2.

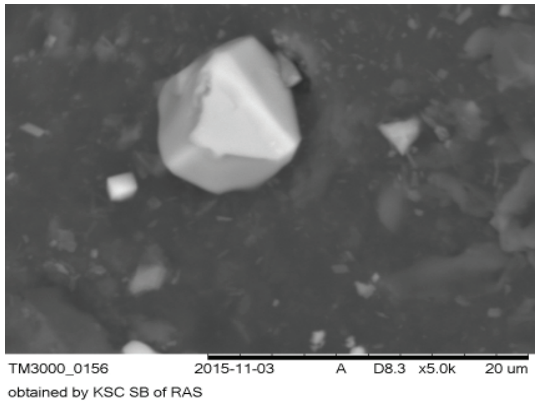
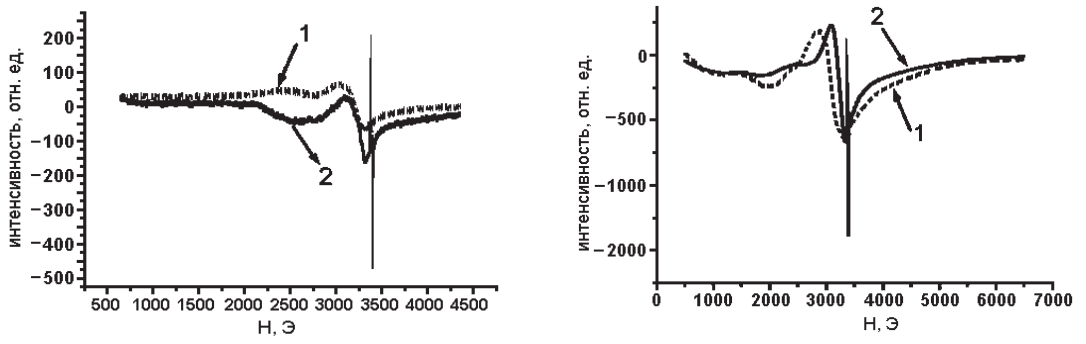


Рис.3. РЭМ-изображение поверхности
частиц Т-900 (×5000).
Светлые участки – фазы железа
(микрозондовый анализатор Bruker Quantax 70)

Изображения поверхности частиц дисперсной фазы ВУС были получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ), элементный анализ локальных участков образца производился с помощью микрозондового анализатора Bruker Quantax 70. По данным РЭМ поверхность глобул Т-900 химически неоднородная, обнаружено присутствие хемосорбированных атомов кислорода, которые могут образовывать кислородосодержащие гидрофильные центры и способствовать возникновению гидратной оболочки вокруг сажевой глобулы. За счет микропористой структуры возможна внутренняя гидратация углеродной частицы. Углерод Т-900 в процессе приготовления ВУС становится активным, с его участием в ВУС1 формируется разрыхленная надмолекулярная структура суспензии, наблюдается уменьшение агрегированности частиц, что подтверждается полученными в работе результатами седиментационого анализа. По данным микрозондового анализа при кавитации в ВУС2 изменяется химический состав поверхности частиц угля и Т-900. Видимо, это вызвано поверхностной сегрегацией примесей за счет интенсивного перемешивания ВУС и их локализацией вблизи

схлопывающихся кавитационных пузырьков (рис. 3) [1].

Эти данные подтверждаются результатами электронного магнитного резонанса (ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544, Брукер). Наблюдаются примеси с магнитными ионами железа, хрома, кобальта, ионы кислорода, серы, кремния. После кавитации спектры ЭМР фиксируют изменение электронной структуры ТУ и дисперсной фазы ВУС за счет появления новых структур – более крупных частиц (рис. 4).



a *b*

Рис. 4. ЭМР-спектры углерода Т-900:
a – мокрый помол (1 – 3000 об/мин, 2 – 5000 об/мин, 293К);
b – диспергирование с кавитацией 10000 об/мин (1 – 293К, 2 – 110К)

Таким образом, при получении ВУС с добавками Т-900 при кавитационных режимах происходит физико-химическая деструкции сажевых глобул и частиц угля, состояние дисперсионной среды также меняется. В дистиллированной воде (компонента ВУС) кавитация изменяет поверхностное натяжение, значение pH, электропрводность, кислородосодержание [2, 3].

Проведенные исследования показали, что ТУ марки Т-900 обладает структурообразующими свойствами в высококонцентрированных ВУС, что может быть использовано для регулирования седиментационных и реологических свойств жидкого топлива на основе Канско-Ачинских бурых углей. Эффективность действия ТУ усиливается при кавитационных режимах получения ВУС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00477 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.** // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 3. С. 392–398.
2. **Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А.** // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 7-2. С. 88–94.
3. **Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 30–33.

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛА АТМ

Ерошенко В.Д., Фокин В.П., Полтавцев А.А.
(ООО «Донкарб Графит», г. Новочеркасск, Россия)
e-mail: viktor.eroshenko.89@mail.ru

Рынок потребления материала АТМ долгое время не выдвигал новых требований к качеству и свойствам продукции, и с появлением новых видов графита и композиционных материалов постепенно стал снижаться и неоправданно забываться. Отсутствие работ по модернизации материала привело к сложившемуся мнению не перспективности материала, а проводимые работы были направлены на модифицирование новолачного связующего органическими олигомерами исключая другие возможности. Но с появлением новых видов графита и мелкодисперсных оксидов металлов, появилась возможность создания экономически обоснованных видов продукции из модифицированного материала АТМ.

Технология получения опытных материалов является классической на предприятии ООО «Донкарб Графит» и описана еще в прошлом веке [1]. Основными стадиями процесса является: приготовление композиционного связующего (смешение новолачной смолы, уротропина, стеарина в шаровой мельнице); смешение связующего с наполнителем (отходы механической обработки графитовых электродов); гомогенизация (методом вальцевания); измельчение; прессование.

Для модификации материала были использованы следующие компоненты: новолачная смола с повышенной термостойкостью марки СФ-011К, оксид меди (I) (ТУ 6-09-765-85), материал углеродный МУ-99, терморасширенный графит (ТРГ), окисленный графит (ОГ), кокс. Опытные материалы были названы по модифицирующей добавки: СФ-011К; Е-1; Е-2; Г-1; Г-2. Композиционный материал СФ-011К модифицируется путем использования термостойкой новолачной смолы на стадии приготовления связующего, а в качестве наполнителя используется кокс и МУ-99 в соотношении 1:1; композиционный материал Е-1 получается при добавлении оксида меди в количестве 2 % в шаровую мельницу на стадии приготовления рядового связующего; композиционный материал Е-2 получается при добавлении оксида меди в количестве 0,5 % в шаровую мельницу к рядовому композиционному связующему и материала углеродного МУ-99 на стадии смешения компонентов в количестве 10 %; Г-1 получают при добавлении ОГ в количестве 5 % на стадии смешения компонентов к рядовой композиции; Г-2 получают при добавлении ТРГ в количестве 1 % на стадии смешения компонентов к рядовой композиции. Также образцы подвергались дополнительной специальной температурной обработке в защитной засыпке при 200°С и 250°С. Поэтому были введены дополнительно три обозначения: зеленые, ТО 200, ТО 250.

Результаты и обсуждение

Как уже говорилось ранее, изделия на основе материала АТМ отличаются простотой модифицирования. Но добавление даже небольшого количества модификатора может привести к изменению свойств, что осложняет возможность

прогнозирования свойств и закономерностей изменения между различными модификаторами. Поэтому, в данной работе будет проведена сравнительная характеристика между различными модифицирующими материалами.

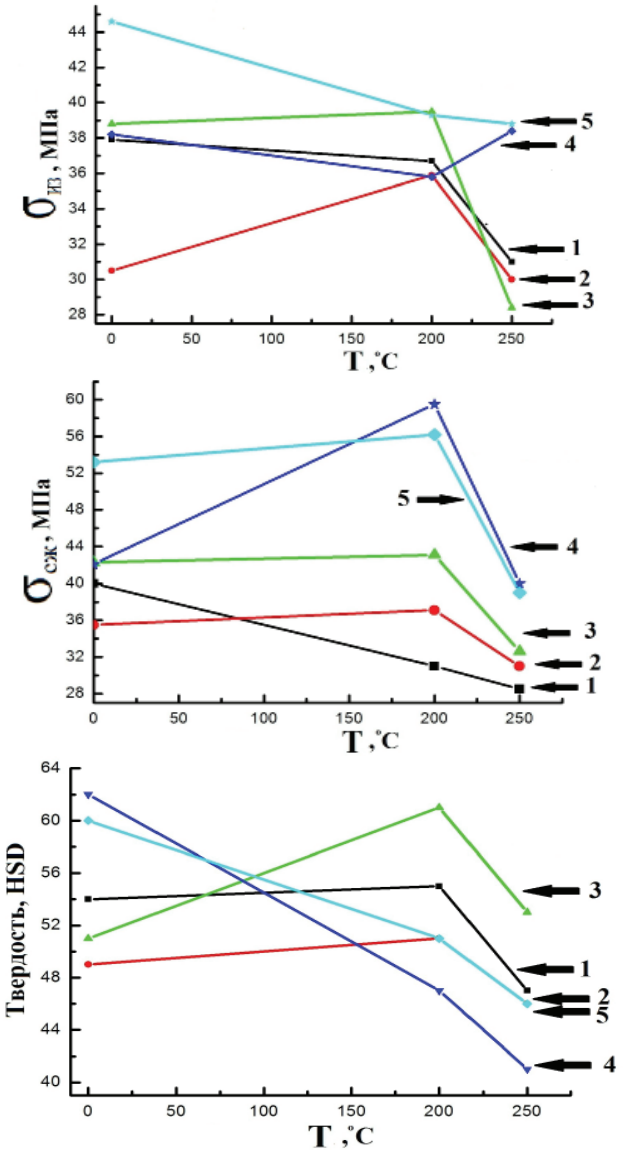


Рис. 1. Зависимость физико-механических величин от температуры термообработки, где
1 – СФ-011К; 2 – Е-1; 3 – Е-2; 4 – Г-1; 5 – Г-2

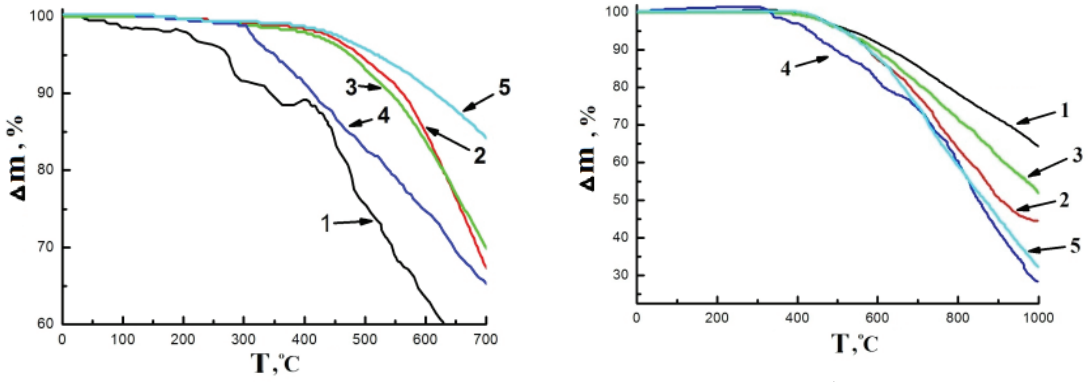
Физико-механические зависимости показаны на рис. 1. По полученным кривым можно заметить закономерность изменения свойств материала от величины термообработки. Видно, что наибольший пик прочностных свойств наблюдается при величине термообработки в 200°С, а при дальнейшем увеличении температуры наступает спад.

Перегиб на графиках на рис. 1 (точка перегиба соответствует температуре термообработки, при которой наблюдается резкое ухудшение прочностных свойств) можно объяснить появлением в материале микротрещин, которые образуются при термообработке. Торговый аналог из материала АТМ при проведении термообработки при 250°С полностью растрескивается и деформируется. Аналогично ведут себя опытные образцы СФ-011К и Е-2, остальные образцы не имеют визуальных трещин, деформаций и расслоений.

Отклонение от номинальных плоскостных характеристик следует из-за быстрой и неравномерной усадки материала, за счет неоднородности графита и отсутствия гомогенности. Быстрый выход летучих и воздействие кислорода воздуха приводит к деформации полимерного каркаса, деструкции, перегреву и усадке. Исследование теплостойкости показало, что все образцы превысили порог в 180°С, а образцы, прошедшие термообработку при 250°С, не подверглись требуемой деформации даже при 280°С. Среди опытных материалов, самым теплостойким был Г-1 и Г-2. Специфичность графика к уплотнению структуры под действием пластической деформации, повышенная теплопроводность и равномерность нагрузке, приводит к стойкости материала к деформациям при нагрузке.

На рис. 2 показаны кривые термогравиметрического исследования. Введение

модифицирующих добавок увеличивает стойкость материала к кислороду воздуха, а использование термостойкой смолы нет (рис. 2*а*). После проведения термообработки (рис. 2*б*) различия в окислительной стойкости всех материалов практически исчезают, но отсутствие деформации при данной температуре наблюдается у материала Г-1 и Г-2. Температурный порог начала окисления в этом случае составляет 350°С.



а *б*

Рис. 2. Термогравиметрические кривые где, *а* – зеленые;
б – прошедшие термообработку в 250°С;
1 – СФ-011К; 2 – Е-1; 3 – Е-2; 4 – Г-1; 5 – Г-2

В табл. показаны результаты электрохимического исследования материала. Основным показателем является массовый показатель растворимости, говорящий об изменении массы материала под действием анодного тока за какой-то промежуток времени, переходное сопротивление материала, определяющее радиус защиты и потерю электроэнергии для создания требуемого потенциала защиты. В основе данной работы материал рассмотрен как анодный заземлитель для газопроводов. Для этого использовался метод ускоренных испытаний в 3 % р-ре NaCl, моделирующих самую агрессивную почву.

Таблица

Электрохимические характеристики исследуемых материалов «зеленых» / «ТО 250»

Марка	Массовый показатель растворения в 3 % р-ре NaCl, кг/(А·год)	Массовый показатель растворения в активаторе, кг/(А·год)	Переходное сопротивление, Ом	Сопротивление растеканию, Ом
СФ-011К	1,16/1,02	0,65/0,60	280,5/260,2	1,83
Е-1	0,72/0,60	0,28/0,25	201,9/185,5	1,23
Е-2	0,55/0,49	0,33/0,29	199,5/173,3	1,45
Г-1	0,56/0,45	0,21/0,18	205,1/176,7	1,33
Г-2	0,63/0,51	0,18/0,015	189,4/159,2	1,14

По полученным результатам видно, что наибольшей стойкостью к анодному растворению обладают вещества близкие к идеальной структуре. Материалы Е-1 и Е-2 обладают повышенными защитными свойствами за счет изменения потенциала системы при реакции между оксидом меди и новолачным связующим, а также облегченным процессом образования поверхностно функциональных групп (ПФГ), которые играют важную роль в пассивации электрода [2, 3]. Немаловажную роль играет процесс интеркалирования анионов хлора из раствора в структуру графита, что увеличивает процесс растворения. Защитой от этого является применение минерализатора или других гидрофобных компонентов проводящих ток. При термообработке видна тенденция на снижение скорости анодного растворения материала. Это можно объяснить, как снижением удельного электрического сопротивления, так и образованием ПФГ.

Химическая стойкость проводилась в средах, в которых торговый аналог из АТМ является не устойчивым [4]. Испытания, проводимые 8 месяцев, показали, что использование кокса позволяет повысить химическую стойкость в щелочах, а добавление ТРГ и ОГ в концентрированной азотной кислоте. Использование оксида меди в сочетании с коксом позволяет использовать материал в концентрированной хлорной кислоте. Термообработка не дает четкой зависимости в стойкости материала, следовательно, на стойкость влияет структура графитового каркаса. Это подтверждает, что процесс химической коррозии проходит через стадию химического интеркалирования.

Выводы

Модифицирование материала приводит к неоднозначному подходу по применимости, но неоспоримым является повышение свойств, а соответственно и надежность конструкции, и безопасность. Так повышение механических и электрических свойств наблюдается при добавлении специфических графитов, а химическая стойкость выше у материалов с добавлением кокса и оксида меди. Стойкость к кислороду воздуха при нагреве находится в области одного значения и составляет порядка 300°С, но можно отметить, что термообработка повышает эту стойкость до 350°С. Полученные результаты намного превосходят показатели рядовых изделий, но универсального опытного материала не получается, и каждая добавка необходима для конкретного изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фиалков А.С.** Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.
2. **Липкина Т.В., Ерошенко В.Д., Емелин А.В. и др.** // Практика противокоррозионной защиты. 2015. № 2 (76). С. 26–37.
3. **Фиалков А.С.** Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.
4. Рекомендации по химической стойкости конструкционных графитов, пропитанных синтетическими смолами, и графитопластов. М.: НИИХИММАШ. 1982. 29 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ИСКУССТВЕННОМ ГРАФИТЕ

Ершов А.А., Дмитриев А.В.
(ФГБУН Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия)
e-mail: ale10919@yandex.ru, avdmit@74.ru

Искусственный графит является пластинчатым анизотропным поликристаллом. Для описания его удельного сопротивления в [1] использована цепочечная модель, по которой эффективное удельное сопротивление является функцией сопротивления подключенных в цепочки пластинчатых кристаллов, рассматриваемых как структурные элементы. Модель основана на локально двухмерном распределении токов и напряжений в кристаллах графита, так что достаточно рассмотреть двухмерный случай. В зависимости от вида подключения структурных элементов выделены подключения по одну сторону основания 1–2 (рис. 1) и по противоположным сторонам оснований 1–3 (рис. 1), параметрами модели являются вероятность подключений, размеры кристаллов и компоненты тензора удельного электрического сопротивления кристаллов.

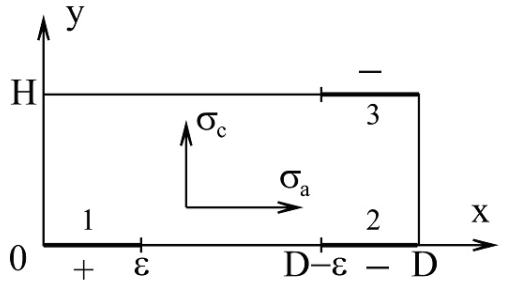


Рис. 1. Виды подключений

Основная цель данного моделирования – описать и объяснить сложное поведение УЭС поликристалла графита в зависимости от температуры, которое, как известно, имеет характерный минимум при температуре порядка 500–600 K.

Получена следующая приближённая формула для УЭС пластинчатого поликристалла графита:

$$\rho^* = K \cdot S(\varepsilon) \cdot \frac{1}{\sigma_a}\left(\chi\left(\nu^{-1}\eta^{-0,5}\right) + \nu^{-1}\eta^{-0,5} \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \nu^{-2}\eta^{-1} \cdot P_3 \right),$$

где $\chi(\mu) = \frac{1}{2}\left(1 + th\left(\frac{1}{2.6\mu} - 1.1\mu^2\right)\right)$ – достаточно произвольная срезающая функция, K и $S(\varepsilon)$ – коэффициенты на текстуру и плотность, P_3 – вероятность подключения по противоположным сторонам основания чешуйки поликристалла, ε – эффективная ширина контактов, D – эффективная длина чешуек, $\nu = \frac{D}{H}$ – анизометрия, H – толщина чешуек графита, $\eta = \frac{\sigma_a}{\sigma_c}$ – анизотропия, σ_a – проводимость вдоль слоев монокристалла графита, σ_c – проводимость поперек слоев монокристалла графита.

Формула связывает эффективное удельное сопротивление графита с удельным сопротивлением кристаллов вдоль и поперёк слоёв, а также с параметрами

надкристальной структуры, включая размеры кристаллов и особенности их электрического сопротивления. Оценка показывает, что эффективное электрическое сопротивление и его температурная зависимость определяется вкладами от протекания тока вдоль и поперек слоев.

Расчетная кривая для идеального поликристалла графита соответствует экспериментальным данным для типичного искусственного графита (рис. 2).

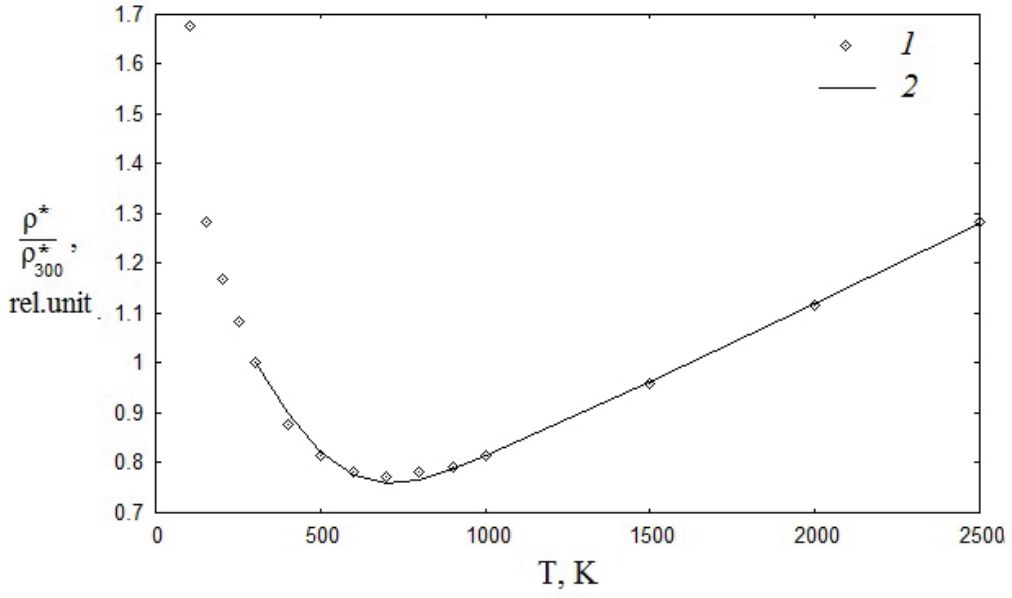


Рис. 2. Зависимость УЭС поликристаллического графита от температуры:
1 – табличные значения для конструкционного графита марки ГМЗ вдоль оси текстуры;

2 – УЭС, вычисленная по формуле при $\frac{\varepsilon}{D} = 0{,}25,$, $P_3 = 0{,}25$ и $v = 26{,}2$

Температурная зависимость УЭС при температуре выше температуры минимума имеет металлоподобную зависимость. Анализ показывает, что это вызвано падением напряжения поперек слоев во всем температурном интервале. При температуре минимума за счет падения напряжения и соответствующего протекания электрического тока поперек слоев выделяется до ~50 % электрической энергии, при увеличении температуры до 2500 K эта доля снижается до ~5 %. При увеличении температуры снижается анизотропия УЭС вдоль и поперек слоев, это изменяет распределение токов и напряжений в кристаллах искусственного графита.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 15-11-10018).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дмитриев А.В.** Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов. Челябинск: ЧГПУ. 2005. 198 с.

НАНОКОМПОЗИТЫ СО ВСТРОЕННЫМИ В АМОРФНУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ НАНОЧАСТИЦАМИ ТИПА «МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ЯДРО, ИНКАПСУЛИРОВАННОЕ В ГРАФИТОПОДОБНУЮ ОБОЛОЧКУ»

Запевалова Е.С.[1], Кряжев Ю.Г.[1, 2], Семенова О.Н.[1, 2], Тренихин М.В.[1,2], Солодовниченко В.С.[1, 2], Лихолобов В.А.[1, 2]
([1]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия;
[3]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: e.s.zapevalova@chemomsu.ru

Металлические частицы, инкапсулированные в углеродную оболочку (так называемые наночастицы типа «ядро-оболочка»), могут быть использованы в наноэлектронике, в качестве катализаторов, материалов для накопителей энергии, в магнитных устройствах, а также в медицине [1–4]. Образование наночастиц такого типа наблюдалось при лазерной абляции металлической пластины кобальта в толуоле [5], детонации смеси азида натрия с гексахлорбензолом и ферроценом [6], импульсном лазерном воздействии на раствор ферроцена в ксилоле [7]. Кроме того, при синтезе нановолокон и нанотрубок разложением метана на катализаторах с нанесенными переходными металлами в качестве примеси к целевым продуктам иногда обнаруживались частицы типа «ядро-оболочка» [8–10].

Нами развивается подход, основанный на иммобилизации наночастиц переходного металла в углеродной матрице с последующим использованием полученного композита в качестве катализатора конверсии метана, приводящей к отложению углерода на металлических частицах в виде графитоподобной оболочки. Для получения исходного металл-углеродного нанокомпозита (МУНК) используется возможность низкотемпературного формирования углеродных структур реакционноспособными полимерами с системой сопряжения – полихлорвиниленами, образующимися при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров с «избыточным» (более 60 % мас.) содержанием Cl, таких, как хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) и полимеры винилиденхлорида [11].

Металлсодержащие прекурсоры углерода были получены нами дегидрохлорированием ХПВХ в среде диметилсульфоксида в присутствии анилина и нитратов Fe, Ni или Co, а последующая их карбонизация в инертной среде при 400°C привела к образованию МУНК, содержащих до 5 % масс. металла в виде наночастиц диаметром 20–40 нм, распределенных в аморфной углеродной матрице.

Полученные МУНК проявляют каталитическую активность в процессе разложения метана при 620–850°C, что подтверждается выделением водорода (по данным хроматографического анализа) и отложением углерода на частицах металла в виде оболочки с плотноупакованными графеновыми слоями. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1–3) в оболочке количество графеновых слоев варьируется от 10 до 30, а межслоевое расстояние 0,34–0,35 нм, расчитанное по электронограммам, близко к значениям, характерным для графита.

Сравнительные эксперименты по термической обработке металл-углеродных

композитов до 850°С в среде азота показали, что структуры типа «ядро-оболочка» не формируются в отсутствие метана (рис. 4).

Необходимо отметить, что в описанных выше экспериментах не наблюдалось образование нановолокон и нанотрубок, характерное для процессов разложения метана на нанесенных Fe, Co, Ni катализаторах, а был реализован вариант отложения углерода на частицах металла с формированием металлцентрированных луковичных структур, встроенных в объем аморфной углеродной матрицы.

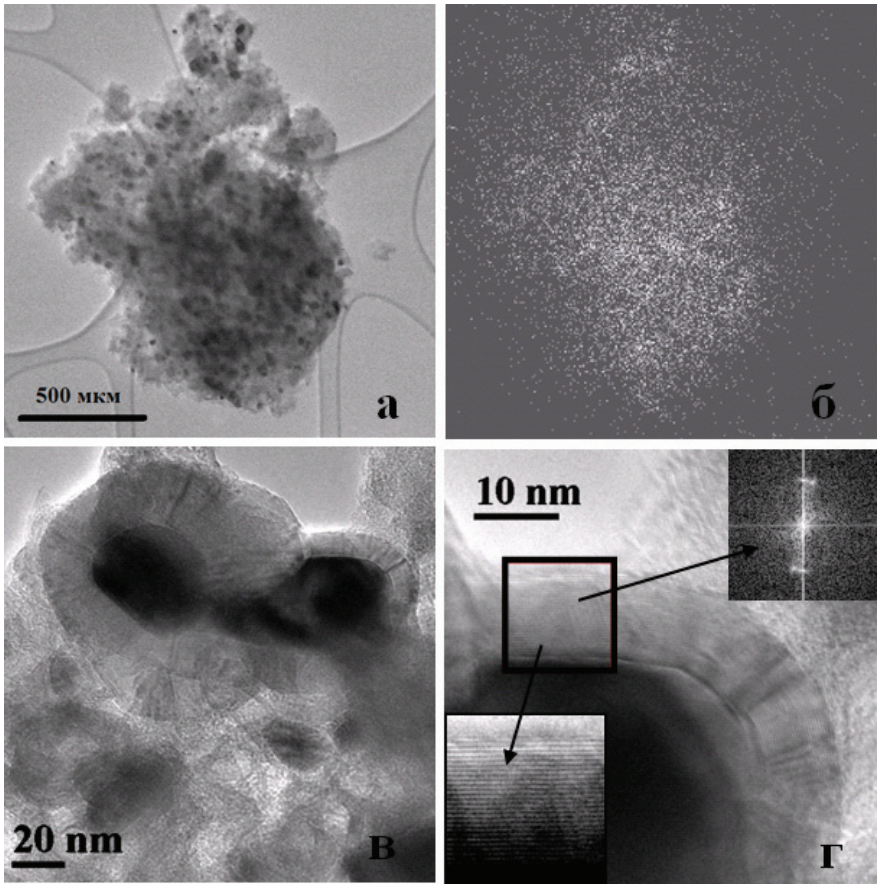


Рис. 1. ПЭМ изображение Co-содержащего углеродного материала (а), соответствующая ему рентгеновская карта распределения кобальта (б), структуры типа «ядро-оболочка» (в), детализация структуры и электронограмма графеновых слоёв оболочке (г)

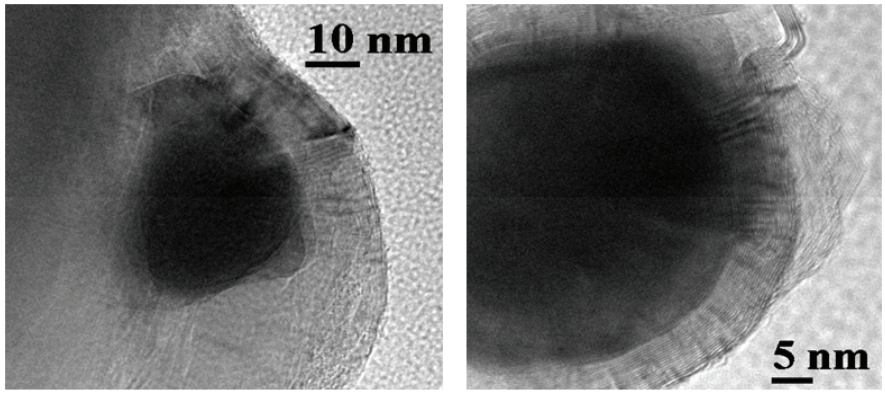


Рис. 2. ПЭМ-изображение Fe-содержащих углеродных материалов после реакции разложения метана

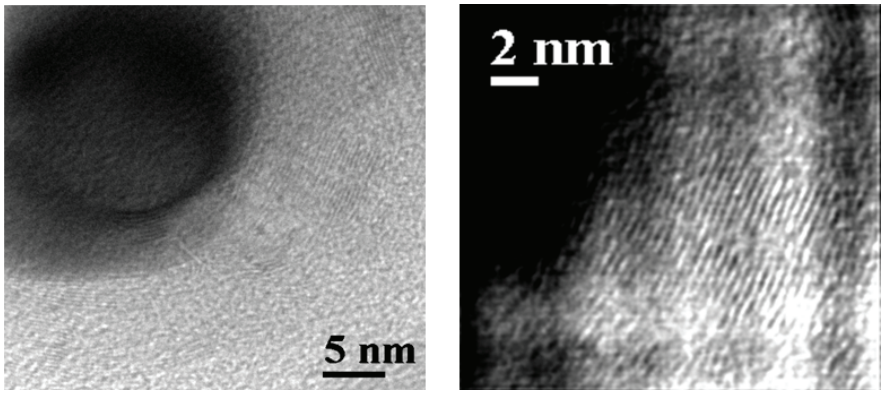
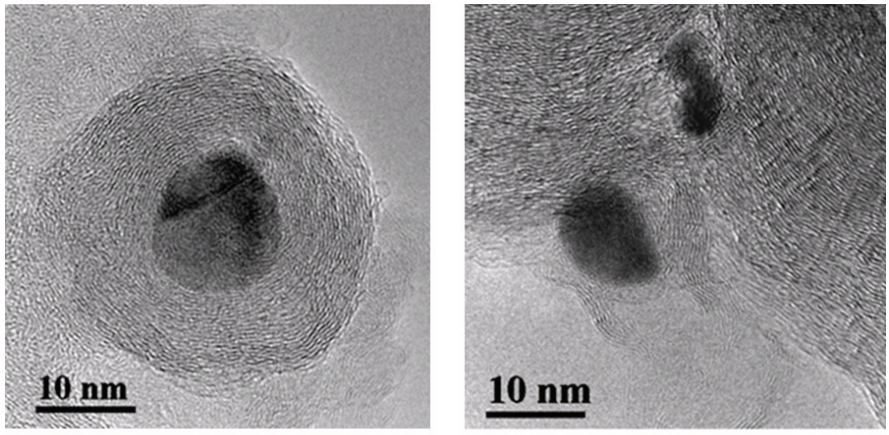


Рис. 3. ПЭМ-изображение Ni-содержащих углеродных материалов
после реакции разложения метана



а *б*

Рис. 4. ПЭМ-изображение Co-содержащих углеродных материалов
после реакции разложения метана на Co-углеродных композитах (*а*)
в сравнении с высокотемпературной обработкой композитов в инертной среде (*б*)

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00018).

Исследование выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Xu Y., Mahmood M., Li Z., Dervishi E. et al.** // Nanotechnology. 2008. N 19. P. 435.
2. **Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О. и др.** // Журн. физ. химии. 2009. № 83. С. 1463.
3. **Herrmann I.H., Grass R.N., Stark W.J.** // Nanomedicine. 2009. N 4. P. 787.
4. **Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G. et al.** // Nature. 1996. N 384. P. 147.
5. **Kwong H.Y., Wong M.H., Leung C.W. et al.** // Appl. Phys. 2010. N 108. P. 304.
6. **Borysiuk J., Grabias A., Szczytko J. et al.** // Carbon. 2008. N 46. P. 1693.
7. **Park J.B., Jeong S.H., Jeong M.S. et al.** // Carbon. 2008. N 46. P. 1369.
8. **Piao L., Li Yo., Chena J. et al.** // Catal. Tod. 2002. N 74. P. 145.
9. **Ward J.W., Wei B.Q., Ajayan P.M.** // Chem. Phys. Lett. 2003. N 376. P. 717.
10. **Gallego G.S., Barrault J., Batiot-Dupeyrat C. et al.** // Catal. Tod. 2010. N 149. P. 365.
11. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С.** // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 54–61.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ АККУМУЛЯТОРОВ

Захаров Ю.А.[1, 2], **Воропай А.Н.**[1, 3], **Сименюк Г.Ю.**[1], **Пугачев В.М.**[2], **Додонов В.Г.**[2], **Манина Т.С.**[1], **Исмагилов З.Р.**[1], **Якубик Д.Г.**[2]

([1]ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», г. Кемерово, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Россия;
[3]ЗАО «Технокомплект», г. Дубна, Россия)
e-mail: zaharov@kemsu.ru

Проблема создания наноструктурированных композитов (НСК) свободных от примесей, пространственно регулярно сформированных на основе электропроводящих, химически инертных, высокопористых матриц с доступными для ионов электролитов наночастицами активного компонента и обладающих в итоге высокими функциональными характеристиками, является достаточно острой и до настоящего времени нерешенной [1–3]. Важнейшей при этом является задача получения на развитой поверхности матриц (в том числе пор) нанотолщинных квазипленок наполнителей, обладающих высокими электропроводностью и работой выхода электрона (для металлонаполненных систем) и электрохимической активностью в фарадеевских окислительно-восстановительных процессах (для псевдоемкостных гидроксидных и оксидных систем), при максимально возможном сохранении высоких характеристик пористой структуры, присущих С-матрицам, вследствие уменьшения блокировки пор. Актуальность решения данных проблем лишь возрастает в связи с разработкой высокоэффективных химических источников тока, радиопоглощающих и отражающих сред, а в области разработки конкурентоспособных ионисторов – устройств аккумулирования электрической энергии в низковольтной электронике – это является определяющим. К числу наиболее перспективных в этой области относятся высокопористые углеродные матрицы (ВПУМ).

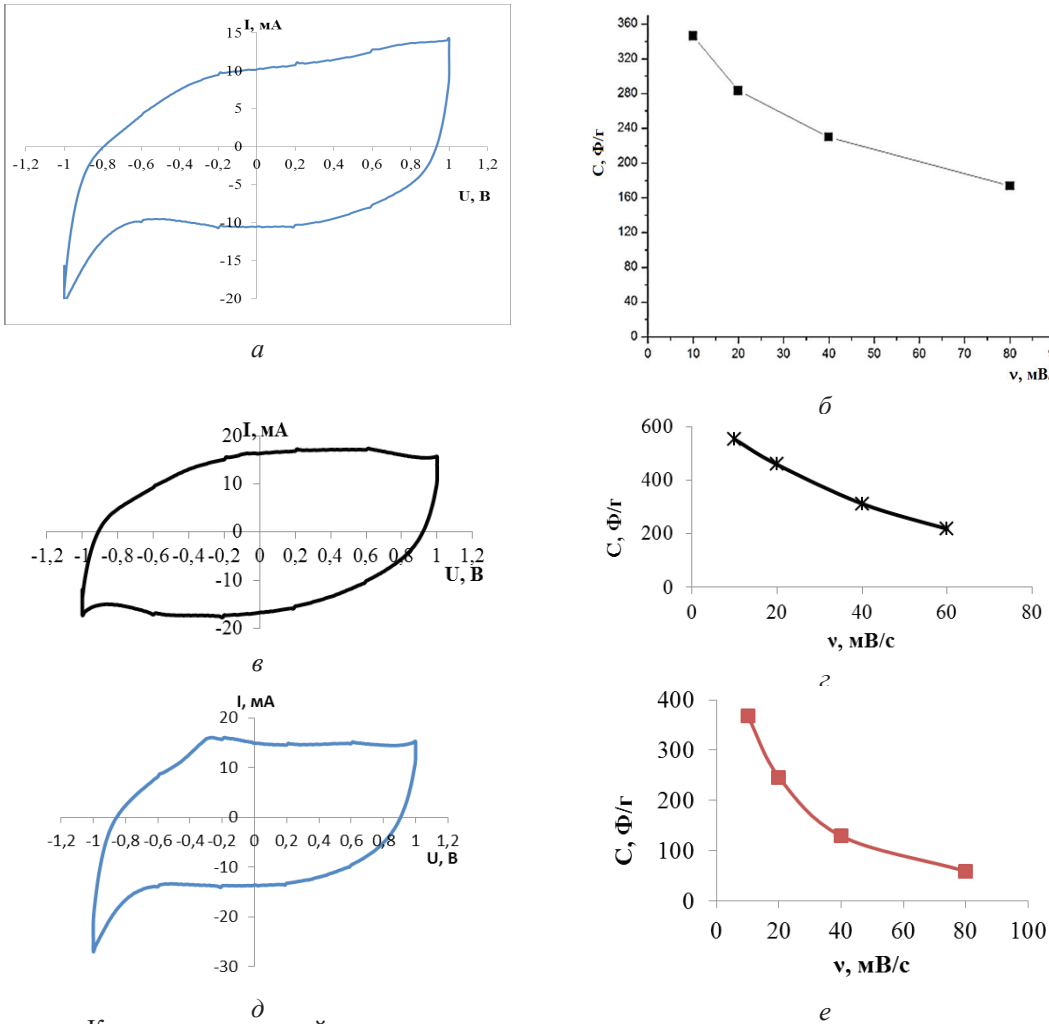
В докладе обобщены результаты, полученные за последние годы авторами [4–8] в направлении формирования НСК на основе различных ВПУМ, декорированных частицами благородных (золото, платина) и переходных металлов (медь, никель, кобальт), а также гидроксидов никеля и оксидов кобальта и марганца. В качестве матриц рассмотрены, разрабатываемые в ФИЦ УУХ СО РАН ВПУМ с весьма высокими удельной поверхностью и объемом пор, получаемые карбонизацией дешевого естественно окисленного каменноугольного сырья месторождений Кузнецкого угольного бассейна [9]; углеродсодержащих отходов, например, шин [10] или смесей органических веществ (фенолы-фурфурол [11]).

Разработаны способы и оптимизированы условия получения НСК: 1) для композитов, наполненных металлическими частицами, – методы жидкофазного восстановления прекурсоров тетрагидроборатом натрия или гидразингидратом, термического или радиационного разложения азидов и других неустойчивых соединений металлов и при автовосстановлении прекурсоров самой С-матрицей; 2) для гидроксид-наполненных систем – осаждение растворов прекурсора гидроксидами щелочных металлов и аммония; 3) для оксидных систем – восстановление /окисление растворов прекурсоров и термическое разложение гидроксидов.

Фазовые составы и средние размеры нанокристаллитов наполнителей оценивали по положению и уширению рефлексов на дифрактограммах, получаемых методом порошковой дифракции на приборах ДРОН-3, ДИФРЕЙ 401 и Bruker D8 Advance. Функции распределения неоднородностей (поры матриц и частицы наполнителей)

по размерам (ФРНР) получали из спектров малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (КРМ-1). Параметры пористой структуры (удельную поверхность, объемы пор) и функции распределения пор по размерам рассчитывали из данных по низкотемпературной сорбции азота в разных приближениях (БЭТ, BJH, Доллимора-Хилла, Хорвата-Кавазое, ТФП). Электрохимические характеристики электродов ионисторов измеряли на измерительно-питающем устройстве «ИПУ-1». Элементный анализ составов выполняли с помощью энергодисперсионных приставок к растровому электронному микроскопу JEOL JSM 6390 (jed 2300) и дифрактометру ДИФРЕЙ 401, атомно-эмиссионным спектральным анализатором с индуцируемой плазмой iCAP. Состав НСК также оценивали с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра фирмы SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PHOIBOS-150-MCD-9 при послойном аргонном травлении проб композитов.

На основе изучения формо-размерных характеристик частиц наполнителей в сочетании с изменениями пористой структуры ВПУМ предложена модель формирования НСК – сочетание процессов осаждения пластинчатых нанокристаллитов наполнителей на поверхности мезопор ВПУМ и блокировки ими части мезопор. Изучены емкостные характеристики НСК и зависимости их от способа получения, вида и содержания наполнителей.



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рисунок. Кривые циклической вольтамперометрии асимметричных ячеек суперконденсаторов при скорости сканирования 10 мВ/с с использованием в качестве рабочего электрода нанокомпозитов: *а* – 40 % $Ni(OH)_2$/C; *в* – 1 % Au/C; *д* – Mn_xO_y/C (2 % в перерасчете на Mn) и зависимости емкости данных композитных электродов *б* – 40 % $Ni(OH)_2$/C; *г* – 1 % Au/C; *е* – Mn_xO_y/C от скорости сканирования потенциала

На рисунке представлены кривые ЦВА при скорости сканирования 10 мВ/с и зависимости удельной емкости электродов суперконденсаторов от скорости сканирования потенциала для различных систем $Ni(OH)_2/C$, Au/C Mn_xO_y/C, полученных на основе наиболее высокопористой углеродной матрицы Кемерит. Достигнуты значения удельной емкости 550 Ф/г для электродов из НСК Au/C и 350–370 Ф/г для электродов $Ni(OH)_2/C$ и Mn_xO_y/C в асимметричных ионисторах.

Таким образом, полученные наноструктурированные композиты, сформированные на основе углеродных материалов, наполненных нанотолщинными квазипленками и пластинками частиц наполнителей, и обладающие высокой удельной поверхностью, пористостью, электрической емкостью, представляют несомненный фундаментальный и практический интерес для создания на их основе электрокатализаторов, сенсоров, электродных материалов, в том числе ионисторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Simon P, Burke A.** // Electrochem.Soc.Interface. 2008. V. 17. N 1. P. 38–44.
2. **González A., Goikolea E., Barrena J.A., Mysyk R.** // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 58. P. 1189–1206.
3. **Metz K.M., Colavita P.E., Tse K.-Y., Hamers R.J.** // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 393–401.
4. **Simenyuk G.Yu., Zakharov Yu.A., Pavelko N.V. et al.** // Catalysis Today. 2015. V. 249. P. 220–227.
5. **Simenyuk G.Yu., Zakharov Yu.A., Puzynin A.V. et al.** // Materials and Manufacturing Processes. 2016. V. 31. N 6. P. 739–744.
6. **Сименюк Г.Ю., Манина Т.С., Пузынин А.В. и др.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 157–162.
7. **Захаров Ю.А., Воропай А.Н., Пугачев В.М. и др.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 163–167.
8. **Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р., Пугачев В.М. и др.** // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 458.
9. **Семёнова С.А., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н. и др.** // Химия твердого топлива. 2013. № 5. С. 40.
10. **Самаров А.В., Хохлова Г.П., Вершинин С.Н., Барнаков Ч.Н.** Углеродные сорбенты из продуктов переработки крупногабаритных шин // Сб. тез. докл. IV Конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». Новосибирск: ИК СО РАН. 2015. С. 42.
11. **Барнаков Ч.Н., Самаров А.В., Шикина Н.В., Якубик Д.Г.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 219–223.

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЫШЬЯКА(V)

Земскова Л.А.[1], Войт А.В.[1], Шлык Д.Х.[1], Баринов Н.Н.[2]
([1]ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия;
[2]ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
г. Владивосток, Россия;)
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Мышьяк является одним из наиболее известных загрязнителей, оказывающих большое влияние на здоровье человека даже в малых количествах. В природных водах мышьяк присутствует в двух формах As(V) и As(III), более токсичной, подвижной и трудно удаляемой. Методы удаления мышьяка, применяемые в горнорудной и др. отраслях промышленности, включают в себя осаждение малорастворимых арсенатов (железа, кальция, бария, хлороарсената свинца), флотацию, обратный осмос, соосаждение с гидроксидами металлов и адсорбцию на них. Из множества технологий для удаления мышьяка коагуляция и адсорбция являются наиболее эффективными [1]. Однако коагуляция сопровождается образованием большого количества шламов, в то время как адсорбционные свойства материалов зависят от множества факторов.

Адсорбция с использованием активированных углеродных материалов (УМ) наиболее эффективный и экономичный метод для удаления загрязнителей из воды, особенно, когда примеси присутствуют в низких концентрациях, например, ниже 1 мг/л [2]. Вместе с тем, использование углеродных адсорбентов более предпочтительно для извлечения органических соединений, чем неорганических загрязнителей. Улучшение сорбционной эффективности по отношению к неорганическим загрязнителям и ионам металлов может быть достигнуто путем химической модификации углеродного материала (УМ), или, например, созданием адсорбционно-контактных систем. В присутствии активных металлов на импрегнированных солями металлов поверхностях или некоторых неорганических соединений значительно возрастает сорбционная способность функциализированных УМ к различным формам мышьяка в воде [3]. Способность активированного УМ адсорбировать мышьяк зависит от степени окисления последнего, pH воды, сопутствующих ионов, типа углеродного материала, и от активности металла, использованного для импрегнирования активированного УМ [2, 3].

Для того чтобы улучшить сорбционные свойства активированного УМ их импрегнируют погружением в раствор солей магния, бария, кальция, кобальта и никеля, свинца, железа (II) и (III) [4, 5], серебра и меди [3]. Было установлено, что наибольшей эффективностью обладают адсорбенты, полученные обработкой углерода солями железа (II) и (III). Для того чтобы увеличить количество активного металла на поверхности углеродного адсорбента после импрегнирования солями железа адсорбент обрабатывают щелочью с осаждением гидроксидов металлов на углеродной поверхности. Однако было установлено, что как с обработкой гидроокисью, так и без нее сорбционные емкости по отношению к мышьяку ряда сорбентов, содержащих медь (железо) сопоставимы [5]. Углеродные адсорбенты могут быть получены с разной пористостью, обладают хорошими кинетическими свойствами, устойчивостью к воздействию реагентов и высоких температур и могут быть хорошими носителями для оксидов металлов с получением композиционных сорбентов. Поскольку УМ являются проводящими, они могут быть использованы в качестве электродов в процессах электроосаждения мышьяка в присутствии тяжелых металлов (хрома, никеля и железа) [6].

Суммарные характеристики некоторых УМ, модифицированных оксидами железа,

и композитов на основе углеродного волокна (УВ), модифицированных марганцем и молибденом, рассматриваемые в работе, приведены в таблице. Как показывает анализ литературных данных, адсорбция As(V) на активированных углях в большей степени определяется наличием высоко основных центров (и/или малым содержанием кислотных функциональных групп), чем структурными свойствами (площадью поверхности и объемом пор) [7]. Соединение в композите активированного углеродного материала и оксида металла увеличивает возможности сорбента за счет оксидной составляющей [8]. Например, многочисленные оксиды железа (гидратированная окись, гематит, гетит, магнетит) отличаются различным сродством к мышьяку, поэтому приобретает значение способ получения оксидной фазы, определяющий ее состав и количество, осаждаемое на УМ и т. п. К сожалению, все исследуемые сорбенты на мышьяк трудно сравнить между собой вследствие различных экспериментальных условий, при которых они изучались. Адсорбционные емкости были оценены при различных pH, температурах, количествах адсорбента и составах воды в зависимости от решаемых задач. Это и определяет интерес к новым сорбентам, а также к другим металлам (как модификаторам), имеющим к As большее сродство, чем железо.

Таблица

Композитные сорбенты на основе активированных углеродных материалов по отношению к As(V)

Сорбент	Метод / тип воды	Емкость	Удаление	Доза сорбента	Время контакта	Концентрация мышьяка, pH	Ссылка
АУ, обработан Fe(II)	Дистил. вода		60 %	0,1 г; 50 мл	48 ч	50 мкг/л	[8]
Ultra Carb, обработан Fe(III)	Подземная вода		80 %	0,1 г; 100 мл	3 ч	1 мг/л; pH 6 и 8	[9]
Ultra Carb, обработан Fe(III)	Подземная вода	51,3 мг/г		0,01–2 г; 100 мл	24 ч	20–22 мг/л; pH 6	[9]
Ultra Carb, обработан Fe(III)	Подземная вода	до 12000 кол. об.	< 10 мкг/л	1,67 г		40–60 мкг/л; pH 7,6–8,0	[9]
АУ, обработан Fe(III) + NaOH	Дистил. вода	0,024 мг/г		0,5–30 г; 50–75 мл	24 ч	300; 600 мкг/л	[10]
Гранулир. АУ Darco 1220	Электросорбция в присутствии Fe		< 0,1 микро моль/л	0,36 г/л	120 ч	100 мкг/л; pH 3,7	[6]
АУВ, модифицир. магнетитом и хитозаном	Деионизир. вода	4,16 мг/г	< 10 мкг/л	0,7 г/л		< 1000 мкг/л	[11]
АУВ, модифицир. бернесситом	Дистил. вода	760 мкг/г		0,05 г; 50 мл		50–1000 мкг/л	[12]
АУВ, модифицир. молибдатом и хитозаном	Водопров. вода		~90 %	0,025 г; 25 мл	5 ч	50 мкг/л	данная работа

В работе представлены сорбенты на основе УВ и хитозан-углеродных материалов (ХУМ), в которых хитозан осажден на поверхность УВ в различных формах [13], а также композитов на основе УВ и ХУМ, модифицированных молибдатом. Материалы получены путем адсорбции молибдена из кислых растворов молибдата натрия с концентрацией 110–134 мг/л хитозаном, УВ и ХУМ. По данным элементного анализа, полученным

методом СЭМ-ЭДС (микроскоп EVO-50XP с приставкой INCA 350 для элементного анализа) установлено, что молибден достаточно равномерно распределен на поверхности углеродных композитов. При этом содержание молибдена на поверхности исходного УВ примерно втрое ниже, чем на поверхности ХУМ. Однако, по данным, полученным по результатам адсорбции Mo, количества осажденного молибдена из растворов с одной концентрацией для всех образцов сопоставимы. Это может свидетельствовать о предпочтительной сорбции молибдена пленкой хитозана на поверхности УВ, и закреплении молибдена в пленке. Тогда как на исходном волокне молибден уходит вглубь волокна.

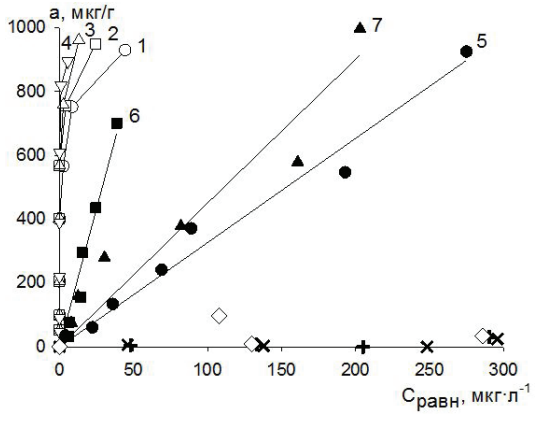


Рис. Изотермы сорбции As(V) на композитных сорбентах из бидистиллированной (1–4) и водопроводной (5–7) воды:
1, 5 – ХУМ(−900)-Mo; 2–6 – ХУМ(SO_4)-Mo;
3 – ХУМ(+900)-Mo; 4, 7 – УВ-Mo,
а также на исходных сорбентах
(×) – ХУМ(−900), (+) – ХУМ(SO_4), (◊) – УВ
исх. из бидистиллированной воды

На рисунке приведены результаты исследования сорбционных свойств полученных материалов по отношению к As(V) в дистиллированной (pH 3,0) и водопроводной воде (6,4–6,5) в интервале концентраций 50–1500 мкг/л. В дистиллированной воде наблюдается полное удаление As(V) сорбентами, модифицированными молибденом, в отличие от необработанных аналогов. Удаление As(V) из водопроводной воды уменьшается вследствие влияния сопутствующих примесей. Исследование устойчивости сорбентов в процессе сорбции мышьяка показало, что происходит вымывание Mo из сорбентов. Поскольку молибден относится к токсичным металлам, полученные сорбенты могут быть использованы для очистки промышленных стоков или предварительной обработки стоков в отличие от сорбентов, содержащих железо, рекомендуемых для водопроводной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Дальний Восток» ДВО РАН (грант № 15-I-3-031).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mohan D.C., Pittman Jr.U.** // J. Hazard. Mat. 2007. V. 142. N 1–2. P. 1–53.
2. **Khan M.A., Hammed B.H., Lawler J. et al.** // Desalination and Water Treatment. 2014. P. 1–28.
3. **Rajaković L.V.** // Sep. Sci. Technol. 1992. V. 27. N 11. P. 1423–1433.
4. **Huang C.P., Vane L.M.** // J. Water Pollut. Control Fed. 1989. V. 61. N 9. P. 1596–1603.
5. **Lorenzen L., van Deventer J.S.J, Landi W.M.** // Minerals Engineering. 1995. V. 8. N 4/5. P. 557–569.
6. **Bain E.J., Calo J.M., Spitz-Steinberg R. et al.** // Energy fuels. 2010. V. 24. P. 3415–3421.
7. **Amano Y., Matsushita Y., Machida M.** // Sep. Sci Technol. 2014. V. 49. P. 345–353.
8. **Payne K.B., Abdel-Fattah T.M.** // J. Env. Sci. Health. 2005. V. 40. P. 723–749.
9. **Chen W., Parette R., Zou J. et al.** // Water Res. 2007. V. 41. P. 1851–1858.
10. **Ghanizaden Gh., Ehrampoush M.H., Ganeian M.T.** // Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2010. V. 7. N 2. P. 145–156.
11. **Zang S., Li X., Chen J.P.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 60–67.
12. **Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В.** // Вода: химия и экология. 2015. № 11. С. 60–66.
13. **Zemskova L.A., Voit A.V., Didenko N.A.** // Fibre Chemistry. 2014. V. 46. N 3. P. 178–183.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОГРАФИТОВ С АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ: ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Зиатдинов А.М.
(ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

На многих объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера приводит к качественным изменениям физико-химических свойств, как отдельных соединений, так и получаемых на их основе систем [1–3]. Наряду с очевидным увеличением доли поверхностных атомов при уменьшении размеров объекта, это может быть обусловлено и возрастанием влияния на его свойства специфических электронных состояний, которые могут существовать вблизи поверхности и краев твердых тел при определенной геометрии позиций периферийных атомов [4, 5]. Так, согласно данным теоретических [6–8] и экспериментальных исследований [3, 9–19], вблизи зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур формируется специфическая краевая π-электронная зона, у которой энергия максимума плотности состояний всего на 25 ± 5 мэВ меньше энергии Ферми [10, 11]. Эта зона может не только существенно трансформировать известные физико-химические свойства наноразмерных углеродных структур [3, 7], но и инициировать в них новые интересные явления, например, специфический краевой магнетизм [20, 21] и краевую сверхпроводимость [22].

В настоящее время в технологии наноразмерных структур оформилось направление тонкой настройки их электронных и магнитных свойств путем изменения химического состояния периферийных атомов [1–3]. Так, в различных производных графена путем насыщения некоторыми атомами свободных («висячих») σ-орбиталей краевых атомов углерода удалось изменить структуру краевой π-электронной зоны, что привело к надежно фиксируемому изменению их электронных и магнитных характеристик [13–18, 23]. Тем не менее, до сих пор в работах, посвященных изучению электронного строения и химической активности углеродных наноструктур, вне поля зрения исследователей остаются вопросы изменения степени и характера влияния на их электронное строение краевых π-электронных состояний в присутствии адсорбированных молекул. В то же время, очевидно, что эти знания крайне важны для полноты понимания механизмов взаимодействия углеродных наноструктур с химическими реагентами, при ранжировании факторов, влияющих на их электронное строение и химическую активность, а также для решения проблем их практического применения.

В данной работе представлены результаты исследований набором взаимодополняющих физических методов структуры, электронного строения и магнитных свойств мультислойных графеновых нанокластеров (нанографитов) – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ), и их изменений при взаимодействии нанографитов с адсорбированными молекулами некоторых газов.

Согласно данным структурных методов исследований [24], нанографиты в изученных образцах состоят в среднем из 3 турбостратно упакованных

нанографенов, расстояние между которыми (≈ 0,366 нм) существенно больше соответствующего расстояния в макроскопическом упорядоченном графите (d_c = 0,335 нм). Нанографиты в волокнах трехмерно разупорядочены и отделены друг от друга наноразмерными порами и/или sp^3 аморфной фазой углерода [24]. По данным магнитных методов исследований, плотность состояний носителей тока D(E) на уровне Ферми E_F нанографитов значительно больше значения соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите, что указывает на существование в них краевых π-электронных состояний.

Методом спинового резонанса на электронах проводимости нами выявлено обратимое уменьшение плотности состояний носителей тока на уровне Ферми $D(E_F)$ мультислойных графеновых нанокластеров (нанографитов) при адсорбции на них молекул некоторых газов (рис. 1, врезка). Показано, что указанный эффект можно объяснить спиновым расщеплением краевых π-электронных состояний нанографитов (магнитным упорядочением на краях частиц), вызванным усилением электрон-электронных взаимодействий вследствие увеличения $D(E_F)$ при переносе части электронной плотности от нанографитов к адсорбированным акцепторным молекулам (рис. 2). Выработаны рекомендации по использованию обнаруженного свойства нанографитов для разработки на их основе пленочных материалов для газовых датчиков и сенсоров.

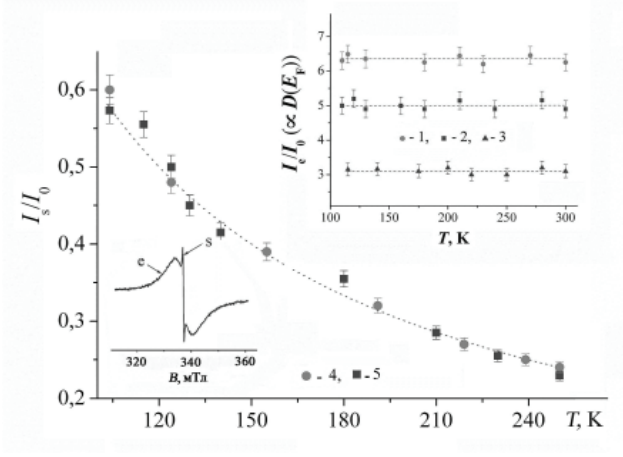


Рис. 1. Изменение концентрации локализованных спинов (I_s/I_0) и плотности состояний носителей тока на уровне Ферми (вставка: I_e/I_0 µ $D(E_F)$) в нанографитах – структурных блоках пленочных структур на кремниевой подложке, при их взаимодействии с различными газами.
Данные 1, 2 и 3 отвечают значениям $D(E_F)$ до и после взаимодействия образцов с кислородом и хлором, соответственно; данные 4 и 5 отвечают значениям I_s/I_0 в исходном и вакуумированном образцах, соответственно.
I_s-, I_e- и I_0-интенсивности сигнала магнитного резонанса на локализованных спинах, спинах электронов проводимости и в эталонном образце, соответственно

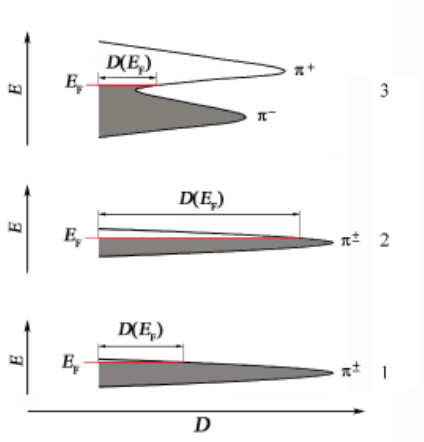


Рис. 2. Схематичные изображения зависимостей плотности состояний носителей тока краевой π-электронной зоны нанографита от энергии до (1) и после (2) адсорбции на нем акцепторных молекул и спинового расщепления (3)

Изучено влияние молекул адсорбированных газов на скорость релаксации спинов носителей тока в нанографитах. Опираясь на данные сравнительных исследований температурных зависимостей скоростей релаксации спинов

носителей тока в исходных нанографитах и в нанографитах, экспонированных в атмосфере различных газов (рис. 3), сделан вывод о присутствии в наночастицах, взаимодействующих с адсорбированными молекулами кислорода или галогенов, канала релаксации спинов, отсутствующего в исходных образцах. Показано, что выявленный канал релаксации реализуется при взаимодействии спинов носителей тока со спин-поляризованными (магнитно-упорядоченными) состояниями на зигзагообразных краях нанографитов (рис. 4), образующимися в результате спинового расщепления краевых π-электронных состояний, вследствие усиления электрон-электронных взаимодействий при переносе части электронной плотности от нанографитов к адсорбированным молекулам. Предложенная методика обнаружения изменения магнитного состояния краев нанографитов при их взаимодействии с адсорбированными молекулами может быть использована при решении аналогичных задач и в других наноразмерных проводниках.

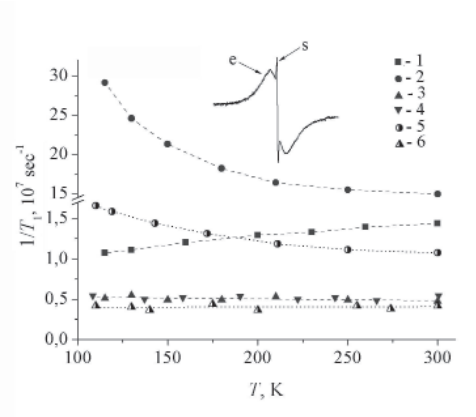


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей релаксации спинов подвижных (e) и локализованных (s) электронов в нанографитах, определенные из ширин соответствующих им компонент спектра электронного магнитного резонанса (см. врезку): 1, 2, 5 и 3, 4, 6 – данные для спинов подвижных и локализованных электронов, соответственно; 1–4 и 5, 6 – данные для нехлорированных и хлорированных нанографитов, соответственно; 1, 2 – данные для подвижных спинов в вакуумированном и невакуумированном образцах, соответственно; 3, 4, 6 – данные для локализованных спинов в вакумированном, невакуумированном и хлорированном образцах, соответственно

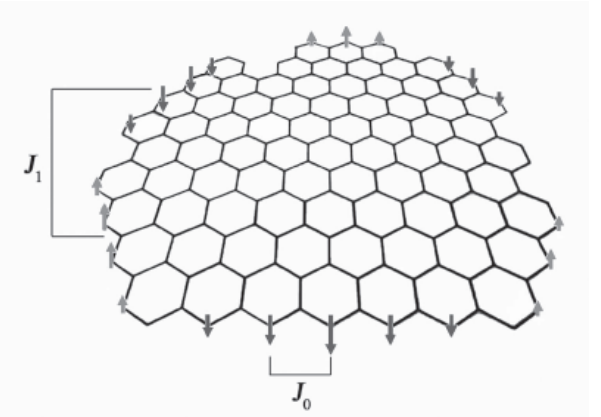


Рис. 4. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в наноразмерном куске графена с зигзагообразной формой некоторых краев: J_0 и J_1 – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев

Выявлено необратимое уменьшение концентрации локализованных спинов при хлорировании АУВ, что указывает на происходящее при этом спаривание спинов электронов ненасыщенных («висячих») σ-орбиталей краевых атомов углерода и 3p-орбиталей атомов хлора, т. е. оно отражает формирование краевого ковалентного соединения нанографита с хлором.

Разработаны оригинальные методы выращивания на различных подложках пленочных структур наноразмерных агломератов мультислойных графеновых

нанокластеров (нанографитов) и пленок нанокомпозитов, сформированных in-situ полимеризацией смол в присутствии армирующих агломератов нанографитов. Набором методов изучены морфология, структура и физико-химические свойства полученных материалов в зависимости от условий их формирования. Выявлены особенности строения нанографитов – структурных блоков пленок, в том числе, протяженные участки краев зигзагообразной формы, свидетельствующие о нетривиальном электронном строении пленок и о реализации в них разупорядоченной магнитной структуры.

Автор признателен сотрудникам лаборатории электронных физических методов исследований ИХ ДВО РАН Кайнара В.В., Николенко Ю.М., Саенко Н.С. и Скрыльнику П.Г. за помощь в некоторых измерениях и компьютерном анализе данных. Работа была выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (проект № 0265-2014-0001) и программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» (проект № 0265-2015-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Natelson D.** Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge University Press. 2015. 639 p.
2. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: WILEY-VCH. 2010. 475 p.
3. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
4. **Fauster Th., Himpsel F.J., Fischer J.E., Plummer E.W.** // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 5. P. 430–433.
5. **Posternak M., Baldereschi A., Freeman A.J., Wimmer E.** // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 10. P. 863–866.
6. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.** // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. N 7. P. 1920–1923.
7. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 24. P. 17954–17961.
8. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. N 12. P. 8271–8282.
9. **Зиатдинов А.М.** // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 5–11.
10. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. N 1–2. P. 43–48.
11. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al.** // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 19. P. 193406.
12. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z. et al.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. N 5. P. 1221–1227.
13. **Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al.** // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. N 11. P. 115427.
14. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** // ACS Nano. 2013. V. 7 (8). P. 6868–6874.
15. **Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M. et al.** // Faraday Discuss. 2014. V. 173. P. 173–199.
16. **Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M. et al.** // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. N 15. P. 155405.
17. **Zhan X., Yazyev O.V., Feng J. et al.** // ACS Nano. 2013. V. 7 (1). P. 198–202.
18. **Talirz L., Sode H., Cai J. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135 (6). P. 2060–2063.
19. **Ziatdinov A.M.** // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. N 1. P. 1–14.
20. **Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.** // Nature. 2006. V. 444. N 7117. P. 347–349.
21. **Yazyev O.V., Katsnelson M.I.** // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. N 4. P. 047209.
22. **Sasaki K., Jiang J., Saito R. et al.** // J. Phys. Soc. Jpn. 2007. V. 76. P. 033702.
23. **Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.** // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528–1534 (Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. N 14. P. 1436–1442).
24. **Saenko N.S., Ziatdinov A.M.** // Solid State Phenomena. 2016. V. 247. P. 76–82.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Иванов А.В.[1], Максимова Н.В.[1], Малахо А.П.[2]
([1]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
[2]ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», г. Москва, Россия)
e-mail: key700@mail.ru

Развитие мембранной технологии и, в частности, газоразделения стимулирует поиск новых мембранных материалов, обеспечивающих эффективное разделение и обладающих термической и химической стабильностью. Углеродные мембраны обладают данными свойствами. Наиболее известные углеродные мембраны – это углеродные молекулярные сита и адсорбционно-селективные углеродные мембраны, но с недавнего времени начали появляться исследования связанные с газотранспортными свойствами материалов на основе графита [1]. Углеродные мембраны, и в частности мембраны на основе графитовой фольги, обладают рядом преимуществ по сравнению с другими классами неорганических и полимерных мембран, такими как высокая термостойкость и стабильность в присутствии органических паров и растворителей, неокисляющих кислот и оснований [2]. Графитовую фольгу (ГФ) можно выделить в отдельный класс углеродных мембран, т. к. она сочетает в себе сразу несколько механизмов газотранспорта, таких как кнудсеновская диффузия, капиллярная конденсация и поверхностная адсорбция. Графитовую фольгу получают путем прессования низкоплотного углеродного материала – пенографита (ПГ), обладающего уникальной способностью прессоваться без связующих компонентов в изделия с варьируемой плотностью. Получение ПГ проходит в три стадии [3]: интеркалирование графита – внедрение различных веществ в межплоскостное пространство между графитовыми слоями, гидролиз интеркалированного соединения графита (ИСГ) с образованием окисленного графита (ОГ) и термоудар, при котором происходит значительное расширение ОГ, за счет внутреннего давления, создаваемого выделяющимися газами, с образованием структуры пенографита. Стоит отметить, что на проницаемость ГФ влияет ряд факторов, таких как ее плотность, температура терморасширения ОГ, количество введенного интеркалята в исходном ИСГ. Также одним из факторов, влияющих на газопроницаемость ГФ, может быть модифицирование ГФ, путем введения железосодержащей фазы, которая, вероятно, может повлиять на пористость ГФ и увеличить проницаемость.

Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния оксида железа, введенного в графитовую фольгу, на её газотранспортные свойства.

В ходе работы были получены образцы железосодержащей графитовой фольги (рис. 1): сначала была осуществлена пропитка окисленного графита в водных растворах $FeCl_3$ с концентрацией 5, 10, 15 и 35 %. ОГ содержит кислородосодержащие группы на своей поверхности, которые являются центрами сорбции соли железа [4]. Пропитка обеспечивает равномерное распределение хлорида железа по поверхности ОГ, что подтверждено данными СЭМ. Варьирование содержания соли железа на ОГ достигалось путём изменения концентрации пропиточного раствора. Далее был получен железосодержащий ПГ путем терморасширения пропитанного ОГ при 1000°С и осуществлено прессование данных образцов ПГ до плотности 1 г/см^3. Также для сравнения в тех же условиях была получена ГФ без железосодержащей фазы.

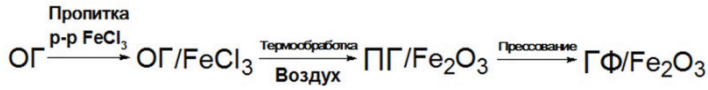


Рис. 1. Схема получения железосодержащей графитовой фольги

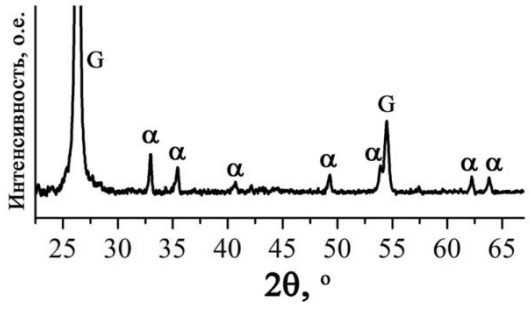


Рис. 2. Рентгенограмма железосодержащей ГФ (ω_{Fe} = 7,4%): G – фаза графита, α – фаза α-Fe_2O_3

Фазовый состав полученной железосодержащей ГФ был исследован методом РФА. Показано, что железосодержащая фаза данных образцов представлена α-Fe_2O_3 (рис. 2). Содержание железа (ω_{Fe}) в полученной графитовой фольге достигало до 7,4 масс % в пересчете на чистое железо.

Измерение газопроницаемости водорода и азота проводилось на мембранной диффузионной ячейке. Поток исследуемого газа подавался над поверхностью графитовой фольги (надмембранное пространство), газ, прошедший через ГФ, смешивался с газом-носителем (He) в подмембранном пространстве. Концентрация прошедшего газа в смеси с газом-носителем определялась с помощью газового хроматографа. Проницаемость [л/м^2·ч·атм] рассчитывалась следующим образом:

$$Q = \frac{J \cdot c_i}{A \cdot p_{atm} \cdot (c_0 - c_i)},$$

где J – поток смеси исследуемого газа и газа-носителя; A – площадь ГФ; p_{atm} – атмосферное давление; c_0 – начальная концентрация исследуемого газа над ГФ; c_i – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем.

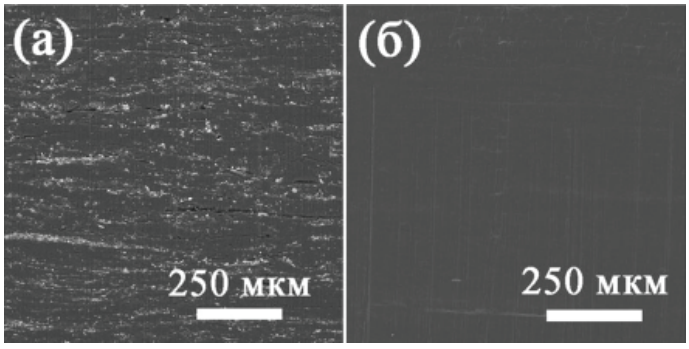


Рис. 3. Изображения СЭМ среза железосодержащей ГФ (ω_{Fe} = 7,4 %) (а) и чистой ГФ (б)

Железосодержащие образцы ГФ характеризовались увеличением проницаемости водорода и азота по сравнению с ГФ полученной в тех же условиях без введения железосодержащей фазы (для данного образца $Q(H_2)$ = 30,8 л/м^2·ч·атм и $Q(N_2)$ = 9,0 л/м^2·ч·атм). Проницае-мость водорода увеличивалась в 2,8 раза (до 88,7 л/м2·ч·атм), а азота - в 3 раза (до 26,5 л/м^2·ч·атм) при увеличении содержания железа в ГФ до 7,4 масс %. Включение оксида железа в структуру графитовой фольги, вероятно, увеличивает её микропористость и создаёт дополнительные пути для проницаемости газа (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schulz A., Steinbach F., Caro J.** // Journal of Membrane Science. 2014.V. 469. P. 284–291.
2. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A. et al.** // New Carbon Materials. 2012. V. 27. P. 12–18.
3. **Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 1858–1865.
4. **Zhang K., Dwivedi V., Chi C., Wu J.** // J. Hazard. Mater. 2010. V. 182. N 1–3. P. 162–168.

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ионов С.Г.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: ionov@highp.chem.msu.ru

Исследованию электрофизических и теплофизических свойств систем диэлектрик-углеродный наполнитель (сажа, графит, углеродные нанотрубки мелкодисперсный алмаз, графен и др.) посвящено множество статей [1–4]. Изучение таких композиционных материалов интересно как с точки зрения практических применений, так и с фундаментальной точки зрения: исследование фазовых переходов диэлектрик-металл. Несомненный интерес представляет исследование электро- и теплофизических свойств энергоаккумулирующих фазовых материалов (Phase Change Materials – воск, парафин, стеарин и др.), которые в последнее время находят широкое практическое применение [5].

В работе исследованы бинарные системы: стеарин (сложный эфир глицерина и стеариновой кислоты) – электропроводящий наполнитель. Использовали два различных наполнителя: 1) ГМК – мелкокристаллический графит, очищенный термической обработкой при 3000°С (зольность < 0,1 %); 2) ТРГ – терморасширенный графит, полученный путем термической деструкции гидролизованных ИСГ с азотной кислотой второй ступени. Выбор стеарина в качестве диэлектрической матрицы связан с несколькими причинами: а) высокое значение удельного сопротивления ($\rho \sim 10^{11}$ Ом×м); б) низкая температура плавления (~ 60°С); в) хорошая пластичность. Это позволяет получать образцы с гомогенным распределением электропроводящего наполнителя.

Объемную долю наполнителя ($\varphi_{ТРГ}$) рассчитывали исходя из массовой доли ТРГ ($p_{ТРГ}$) по следующей формуле:

$$\varphi_{ТРГ} = \frac{\rho_{ст} \cdot \rho_{ТРГ}}{\rho_{гр} + \rho_{ТРГ} \cdot (\rho_{ст} - \rho_{гр})}, \qquad (1)$$

где $\rho_{ст}$ – плотность стеарина (0,9 г/см^3); $\rho_{гр}$ – плотность мелкокристаллического графита (2,2 г/см^3). По данным РФА, плотность ТРГ практически такая же, как и у мелкодисперсного кристаллического графита.

Удельное электрическое сопротивление образцов (8×8×8 мм^3) измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе и с помощью анализатора импеданса Novoterm HT 1400 на переменном токе в диапазоне частот от 3 мГц до 3 МГц. Сопротивление образцов определяли в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя. Температуропроводность образцов измеряли методом лазерной вспышки с помощью прибора Netzsch LFA 457 MicroFlash™. Теплопроводность вычисляли по формуле: $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$, где a – температуропроводность; C_p – теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность. Теплоемкость C_p определяли калориметрическим методом на приборе Netzsch DSC 204 Phoenix.Значение теплоемкости стеарина при

комнатной температуре составляет 1,8 кДж/кг·К. Значения теплоемкости ТРГ, ГМК при комнатной температуре равны C_p = 0,7 кДж/кг·К. Экспериментальные значения теплоемкости для бинарных систем не отличаются от рассчитанных значений в предположении аддитивности теплоемкости исходных компонентов, что свидетельствует об отсутствии каких-либо химических реакций между компонентами системы. Плотность композита рассчитывали по принципу аддитивности исходя из массового содержания наполнителя.

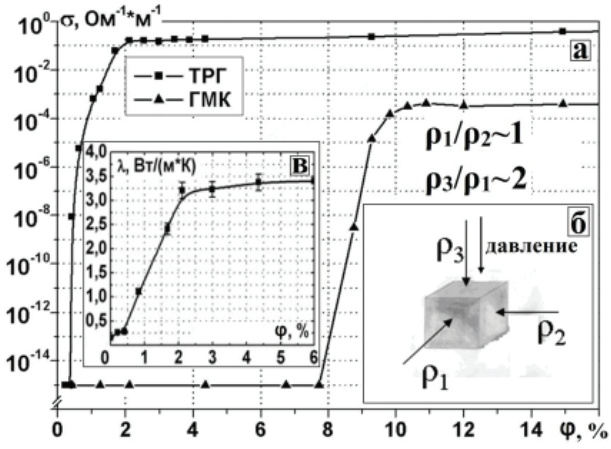


Рис. 1. Зависимости электропроводности (σ) от объёмной концентрации ТРГ и ГМК (φ) в стеарине (а), и коэффициента теплопроводности λ в композите стеарин-ТРГ (в); схематическое изображение направлений в которых проводилось измерения удельного сопротивления композита (б)

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности композитов от объемной доли проводящих фаз. Для системы ГМК-стеарин порог перколяции φ_c ~ 8,5 об. %, а для системы ТРГ-стеарин φ_c ~ 0,4 об. %. Существенно более низкое значение порога перколяции в системе стеарин-ТРГ связано с гораздо большим аспектным отношением у частиц терморасширенного графита по сравнению с природным графитом.

Значения порогов перколяции, определенные по результатам измерения электропроводности на постоянном и переменном токе в трех различных направлениях (рис. 1*б*) и коэффициента теплопроводности совпадают. Это свидетельствует о гомогенном распределении проводящей фазы в диэлектрической матрице. Значения сопротивления, измеренные для разных направлений спрессованных образцов (параллельно или перпендикулярно оси прессования), отличаются между собой не более, чем в 2 раза. Анизотропию электрического сопротивления в системе стеарин-ТРГ мы связываем с текстурированием частиц терморасширенного графита, которое происходит в процессе прессования (P ~ 35 МПа) при изготовлении композитов. Порог перколяции не меняется при увеличении температуры до 50°С, что свидетельствует об устойчивости остова перколяционного токопроводящего кластера. Следует отметить, что для электропроводности скачок в области порога перколяции более резкий. Это связано с большим различием в значениях электропроводности у стеарина и ТРГ ($\sigma_{ТРГ}/\sigma_{стеар}$ ~ 10^{15}) по сравнению с разницей между значениями коэффициентов теплопроводности наполнителей: $\lambda_{ТРГ}/\lambda_{стеар}$ ~ 10^3. Полученная нами зависимость λ(φ) (рис. 1*в*) – качественно и количественно совпадает с результатами работ [6], в которых исследовалась система парафин-ТРГ.

Незначительное увеличение электропроводности после перколяционного перехода (2 об. % < φ < 14 об. %, рис. 1) связано с тем, что основная «масса наполнителя» приходится на мертвые концы перколяционного кластера, которые не участвуют в переносе носителей заряда на постоянном токе.

Увеличение электропроводности композита стеарин-ТРГ с ростом частоты переменного тока до порога перколяции может быть объяснено на основе теории макроструктурной поляризации Максвелла-Вагнера. Эта теория хорошо моделирует поведение гетерогенных систем, неоднородных в электрическом отношении

(диэлектрик с изолированными электропроводящими включениями) и приводит к выводу о возрастании измеряемой электропроводности с ростом частоты: плоские проводящие частицы ТРГ в диэлектрической матрице играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном электрическом поле заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда.

Частотная зависимость вещественной части электропроводимости композитов в системе стеарин-ТРГ хорошо описывается уравнением $\sigma(\omega) = A\omega^s$, где A, s – постоянные. В нашем случае в зависимости от объемной доли проводящей фазы значения s лежали в интервале $0{,}65 < s < 0{,}9$. Такая частотная зависимость наблюдалась на многих неупорядоченных материалах: аморфные и легированные полупроводники, полупроводниковые стекла, проводящие полимеры, гранулированные проводники и т. п. Обычно такую степенную частотную зависимость связывают с прыжковым механизмом транспорта носителей заряда [7].

Вблизи порога протекания значения электрической проводимости (σ) материала от объемной доли (φ_c) наполнителя подчиняются скейлинговому закону:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_C)^t, \qquad (2)$$

где t – так называемая критическая экспонента (критический индекс). В большинстве случаев она не зависит ни от микроскопических деталей изучаемой системы, ни от величины самого порога перколяции. Значение t зависит от пространственного распределения проводящих частиц. Для двумерного распределения критическая экспонента принимает значение ~ 1,3, а для трехмерного ~ 2.

Для определения критической экспоненты были построены графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма разности между объемной долей и значением порога перколяции для данного материала. Значения выбирались только в районе перехода, так как именно в этой области зависимость описывается данным уравнением. Для композита стеарин-ТРГ это значение получилось равное $t = 2{,}0 \pm 0{,}2$, для стеарин-МКГ – $t = 1{,}8 \pm 0{,}2$. Рассчитанные критические индексы «t» в случае макрогетерогенных систем стеарин-ТРГ соответствуют континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице. Отметим, что полученные нами значения порога протекания существенно меньше значения $\varphi_c = 17$ %, теоретически рассчитанного и экспериментально наблюдаемого при переходах диэлектрик-металл в различных композитах с частицами с формой близкой к сферической.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М.** // УФН. 2015. Т. 185. № 3. С. 225–270.
2. **Абызов А.М., Кидалов С.В., Шахов Ф.М.** // ФТТ. 2011. Т. 53. № 1. С. 48–51.
3. **Xiang J., Drzal L.T.** // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011. V. 95. P. 1811–1818.
4. **Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B. et al.** // Nature. 2006. V. 442. P. 282–286.
5. **Pielichowska K., Pielichowski K.** // Progress in Materials Science. 2014. V. 65. P. 67–123.
6. **Shi J.-N., Ger M.-D., Liu Y.-M. et al.** // Carbon. 2013. V. 51. P. 365–372.
7. **Ормонт М.А., Звягин И.П.** // ФТП. 2015. Т. 49. № 4. С. 449–452.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОВМЕСТНЫМ ПИРОЛИЗОМ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ И ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кабак А.С.[1], **Андрейков Е.И.**[1, 2]
([1]ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия;
[2]АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»,
г. Екатеринбург, Россия)
e-mail: cc@ios.uran.ru

Каменноугольный пек является одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов. Для получения углеродных материалов с различными свойствами также используют карбонизацию смеси каменноугольного пека с полимерами. Использование для этих целей термореактивных полимеров, таких как фенольные смолы, при пиролизе которых образуется в значительных количествах углеродистый остаток, позволяет получать с высоким выходом углеродные материалы [1–5]. В тоже время, процессы, протекающие при пиролизе смесей термореактивных полимеров и каменноугольного пека, мало изучены. В работе рассматриваются результаты пиролиза фенольной новолачной смолы и эпоксидной смолы ЭД-20 в каменноугольном пеке в интервале температур 320–420°С, при которых происходит деструкция этих полимеров, определяющая состав нелетучих продуктов, подвергающихся карбонизации при более высоких температурах.

Таблица 1

Материальный баланс пиролиза смесей каменноугольного пека (П) с фенольной новолачной (Н) и эпоксидной (Э) смолами

Образец-температура пиролиза, °С	Масса загрузки, г			Масса продуктов, г		
	пек	смола	общая	твердый остаток	жидкие продукты	газы
ПН-320	44,8	14,6	59,4	54,4	4,4	0,6
ПН-340	44,8	15,2	60,0	51,6	7,8	0,6
ПН-400	45,1	15,1	60,2	47,2	11,5	1,5
ПЭ-380	42,5	8,5	51	47,8	2,9	0,3
ПЭ-420	50,0	10,2	60,2	48,8	10,0	1,2

В табл. 1 приведен материальный баланс пиролиза смесей каменноугольного пека (75 %) с новолачной и эпоксидной смолами (25%) в интервале температур 320–420°С.

Особенностью пиролиза термореактивных смол является низкий выход жидких продуктов пиролиза, вследствие отсутствия подвижного водорода, необходимого для стабилизации радикальных продуктов деструкции. В отличие от пиролиза индивидуальных смол, при пиролизе фенольной и эпоксидной смол в каменноугольном пеке образуется большое количество жидких продуктов, которые представлены преимущественно одноядерными фенолами, фенолом, о- и р-крезолами, и р-изопропилфенолом. Таким образом, остаток совместного пиролиза при 400–420°С

состоит, преимущественно, из соединений каменноугольного пека.

Характеристики исходного каменноугольного пека и остатков пиролиза каменноугольного пека с новолачной смолой представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа исходного каменноугольного пека и остатков пиролиза смесей пека и новолачной смолы

Образец-температура пиролиза, °С	$T_р$, °С	α, %	$α_1$, %	$V^г$, %
П исходный	67,7	27,3	5,2	60,8
П-380	77,5	31,1	8,1	55,3
ПН-320	117,5	43,3	5,4	51,9
ПН-340	138,5	51,5	36,2	55,0
ПН-400	162,0	58,7	39,2	43,3

Примечания: $T_р$ – температура размягчения по КиС, °С; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ, % масс.; $α_1$ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ, % масс.; $V^г$ – выход летучих веществ при 850°С, % масс.

Для остатков, полученных в результате пиролиза смесей каменноугольного пека и фенольной смолы, по сравнению с исходным пеком, резко возрастают значения температуры размягчения, количество высокомолекулярных нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и снижается выход летучих веществ.

Конечный результат пиролиза смесей термореактивных смол и каменноугольного пека определяют следующие процессы. В интервале температур 320–420°С происходит инициируемая каменноугольным пеком термодеструкция смол, которая протекает при более низкой температуре и с более высокой скоростью по сравнению с пиролизом индивидуальных смол. Продукты термодеструкции стабилизируются за счет переноса водорода от каменноугольного пека, который является в этих условиях донором водорода, и удаляются из промежуточного остатка пиролиза преимущественно в виде одноатомных фенолов. Перенос водорода от соединений каменноугольного пека к продуктам деструкции смол инициирует реакции поликонденсации в пеке, повышая его коксообразующие свойства.

Таким образом, углеродные материалы, получаемые в процессе пиролиза смесей термореактивных смол и каменноугольного пека, образуются преимущественно из модифицированных каменноугольных высококонденсированных пеков, имеющих высокий выход коксового остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Machnikowski J., Rutkowski P., Diez M.A.** // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 76. P. 80–87.
2. **Ogawa I., Yoshida H., Kobayashi K.** // Journal of materials science. 1985. V. 20. P. 414–420.
3. **Jie W., Jin-Long L., Yong-Gang W.** // Electrochimica acta. 2012. V. 74. P. 1–7.
4. **Benk A.** // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1152–1161.
5. **Tongqi L., Xiujun L., Chengyang W., Hui W.** // J. Chem. Eng. 2006. V. 14. P. 660–664.

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМЕ ПЕНОВЕРМИКУЛИТ-ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

Калашник А.В., Бубликов П.С., Ионов С.Г.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: alexander.kalashnik@gmail.com

Исследованы электрофизические свойства композиционных материалов в системах пеновермикулит-терморасширенный графит и пеновермикулит-природный графит (ПрГ) на постоянном и переменном токе. Пеновермикулит (ПВ) получали термической деструкцией химически модифицированного концентрата вермикулита, терморасширенный графит (ТРГ) получали термолизом гидролизованных интеркалированных соединений графита с серной кислотой первой ступени. Композиционные материалы готовились смешением терморасширенного графита с пеновермикулитом или природным графитом в определенных пропорциях с последующим прессованием в пресс-форме и прокаткой без связующего до плотности ~ 1,2 г/см^3. Сопротивление измерялось четырехзондовым методом на постоянном токе и на переменном токе в интервале частот 0,1 Гц до 1 МГц на приборе Novotern HT 1400. Для измерения электропроводности на постоянном токе образец композита длиной 50 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,3 мм помещался на опорную плиту, на которой эквидистантно через 5 мм расположены платиновые электроды и через диэлектрическую прокладку прижимался силовой плитой с помощью винта. К пластинам подводился ток с помощью источника постоянного питания GPD-73303D, и измерялось напряжение с помощью универсального переносного вольтметра GDM-78255A. Для исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения проводились при двух противоположных направлениях тока. Для измерения сопротивления на переменном токе образцы имели цилиндрическую форму с диаметром 12,7 мм и высотой ~ 2 мм, в качестве токовых и потенциальных контактов наносилась серебряная проводящая паста.

Значение порога перколяции (φ_c) в системе ПВ-ТРГ вдоль оси прокатки составило 1,5 об. % ТРГ (рис. 1*а*), для системы ПВ-ПрГ φ_c оказалось равным 19 об. % ПрГ (рис. 1*в*). Более высокое значение порога перколяции для системы ПВ-ПрГ связано с низким аспектным отношением частиц ПрГ и хорошо согласуется с теоретическим значением порога протекания для частиц с низким значением аспектного отношения частиц проводящего наполнителя – 17 об. % [1]. Были рассчитаны критические индексы t скейлингового распределения электропроводности ($\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t$), которые зависят от пространственного распределения проводящих частиц в матрице диэлектрика. Для системы ПВ-ТРГ критический индекс оказался равным 2 (рис. 1*б*), а для системы ПВ-ПрГ t = 1,75 (рис. 1*г*). Значения t близки к теоретическим значениям (t ~ 1,6–1,8), характерным для порога с образованием наполнителем трехмерной проводящей сетки [2].

Общий импеданс Z до наступления порога протекания выражается следующим образом: $Z = 1/(i\omega C + 1/R)$, где ω – циклическая частота; C и R - элементы емкости и сопротивления.

До порога перколяции импеданс определяется в основном реактивным сопротивлением и зависит от циклической частоты (рис. 2*а*). При введении частиц ТРГ или ПрГ в матрицу пеновермикулита до наступления порога протекания, увеличивается емкость конденсаторов, за счет того, что уменьшается расстояние между обкладками конденсатора, а, следовательно, растет электропроводность, как это показано на рис. 2*а* ($C = \varepsilon\varepsilon_0 S / d$, где C - емкость конденсатора; ε - диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 = 8,85·10^{-12} Ф/м - диэлектрическая проницаемость вакуума; S - площадь поверхности конденсатора). Когда концентрация ТРГ достигает 1,5 об. %, наступает порог перколяции, появляется проводящий кластер из ТРГ. Электропроводность при этом вначале растет, что связано с увеличением количества хребтов проводящего скелета, а затем практически не зависит от количества ТРГ, что связано с образованием «мертвых концов» из ТРГ, которые не замыкают цепь. Импеданс в данном случае не зависит от частоты и равен сопротивлению резистора.

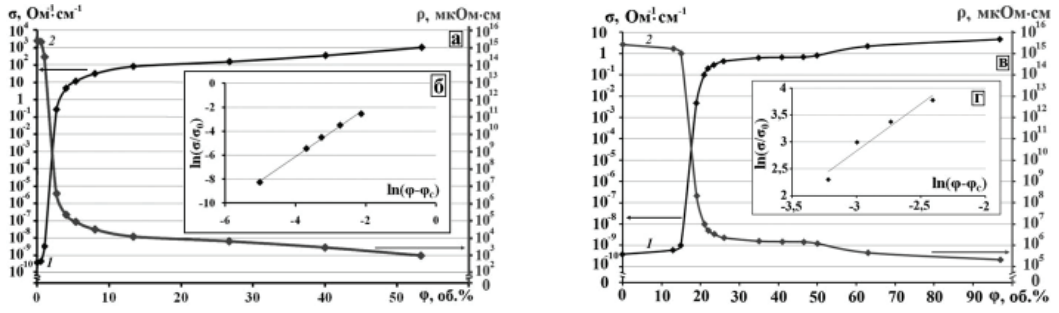


Рис. 1. Зависимости *1* – электропроводности (σ)
и *2* – удельного сопротивления (ρ) композитов:
(а) ПВ-ТРГ, (в) ПВ-ПрГ от объемной доли проводящей фазы (φ) на постоянном токе;
расчет критической экспоненты t композитов: (б) ПВ-ТРГ, t = 2; (г) ПВ-ПрГ, t = 1,75

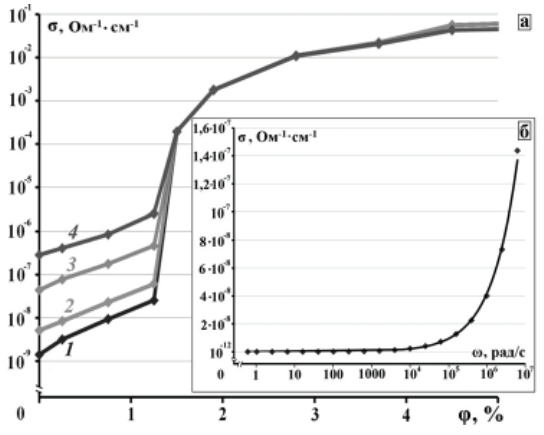


Рис. 2. Зависимость электропроводности (σ) композита ПВ-ТРГ от объемной доли ТРГ (φ)
на переменном токе (*1* – частота тока 1 Гц; *2* – 100 Гц; *3* – 10 кГц; *4* – 0,16 МГц) (а);
зависимость удельной электропроводности (σ) образца пеновермикулита от циклической
частоты (ω), зависимость описывается уравнением σ = 5·10^{-12}ω^{0,65} (б)

Частотную зависимость, которая описывается уравнением σ = Aω^s (рис. 2*б*), часто рассматривают, как серьезное указание на то, что в данном материале осуществляется прыжковая проводимость – механизм проводимости в твердых телах, при котором перенос заряда осуществляется путём квантовых туннельных

переходов («прыжков») носителей заряда между различными локализованными состояниями [3]. Прыжки сопровождаются поглощением или излучением фононов. Для таких материалов температурная зависимость удельной электропроводности может быть описана с помощью закона Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(\frac{T_0}{T})^y},$$

где y = 1/4; T_0 – параметр в модели Мотта. Для пеновермикулита значение T_0 составило $2{,}9 \cdot 10^8$ К, для образца с 2 об. % ТРГ – $1{,}47 \cdot 10^4$ К, для образца с 5 об. % ТРГ – $5{,}78 \cdot 10^3$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sahimi M.** // Reviews of modern physics. 1993. V. 65. N 4. P. 1393.
2. **Поклонский Н.А., Горбачук Н.И.** Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск: БГУ. 2005. 130 с.
3. **Звягин И.П.** Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Издательство Московского Университета. 1984. 189 с.

АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОВЕРМИКУЛИТА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Калашник Н.А., Калашник А.В., Ионов С.Г.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: natali.koshina@gmail.com

Изучены механические свойства наносложистых материалов на основе пеновермикулита (ПВ) и терморасширенного графита (ТРГ). Образцы для исследования получали путем прессования с последующей прокаткой без связующего на лабораторной линии продуктов термообработки окисленного графита; дробленной графитовой фольги, пропитанной водными растворами поверхностно-активного вещества (Сульфонол-П) и фосфорной кислоты; химически модифицированного вермикулита. Определение предела прочности при растяжении фольги проводили по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F152-95 (2002) на универсальной испытательной машине Hounsfield H5K-S, управляемой с помощью пакета программ Qmat 3.95s.

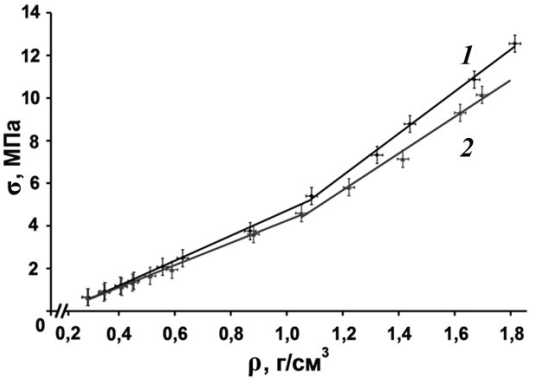


Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв (σ) графитовой фольги от плотности (ρ):
1 – вдоль оси прокатки
(при $\rho \le 1{,}1$ г/см^3 зависимость описывается уравнением $\sigma = 5{,}88\rho - 1{,}17$;
при $\rho \ge 1{,}1$ г/см^3 – $\sigma = 9{,}86\rho - 5{,}48$) и
2 – поперек оси прокатки
(при $\rho \le 1{,}1$ г/см^3 – $\sigma = 5{,}22\rho - 0{,}97$;
при $\rho \ge 1{,}1$ г/см^3 – $\sigma = 8{,}61\rho - 4{,}66$)

Зависимость прочности на разрыв от плотности композиционных материалов имеет две особенности: изменение угла наклона в интервале плотностей 1,1–1,5 г/см^3 и явление анизотропии прочности на разрыв образцов, полученных вдоль оси прокатки и поперек оси прокатки (рис. 1).

Скачкообразное изменение производной $d\sigma/d\rho$ мы связываем с увеличением суммарной площади контактов при достижении критического давления при прокатке ТРГ и ПВ и подробно рассматривали в статье [1]. С нашей точки зрения анизотропия σ связана с изменение топологии пор, что показано методом малоуглового рассеяния нейтронов в работах [2, 3]. При приложении нагрузки к образцу графитовой фольги (ГФ) происходит уплотнение графитовых пачек, вследствие чего усиливается эксцентриситет сферических пор: пора «вытягивается» вдоль оси прокатки. Следовательно, площадь сечения пор в плоскости разрыва в образце, выбранном вдоль направления оси прокатки, является меньшей по сравнению с площадью в образце, взятом перпендикулярно направлению оси прокатки.

В рамках модели микродисков, зависимость передела прочности на разрыв $\sigma(\rho)$ от площади реального контакта S (равной разности номинальной площади образца и площади пор) между частицами ТРГ прямо пропорциональна. Следовательно, в плоскости разрыва для образцов, взятых вдоль направления оси прокатки, площадь сечения пор будет меньше, а число реальных контактов, как и значения прочности на

разрыв σ(ρ), больше.

Наряду с другими дефектами, микропоры являются концентраторами приложенных напряжений, снижая реальную прочность материалов за счет высоких локальных перенапряжений, создаваемых группой пор. Согласно предложенной теории, максимальные нагрузки в образце σ_{max} достигаются на границах пор и рассчитываются по формулам (1) – для сферического и (2) – для эллипсоидального сечения пор [4]:

$$\sigma_{\max} = 3\sigma, \qquad (1)$$

$$\sigma_{\max} = \sigma\left(1 + 2\frac{b}{a}\right). \qquad (2)$$

В связи с тем, что длина полуоси b эллипсоида превосходит длину полуоси a, максимальное механическое напряжение σ_{max} в образце будет развиваться в плоскости с эллипсоидальным сечением пор, т. е. в плоскости разрыва перпендикулярного образца, что и приведет к меньшему пределу прочности на разрыв σ(ρ).

Изучены электрофизические свойства графитовой фольги. Электросопротивление ГФ при комнатной температуре измерялось стандартным четырехзондовым методом. Зависимости удельного электрического сопротивления вдоль оси прокатки (ρ_a) и в направлении, перпендикулярном поверхности ГФ (ρ_c), а также анизотропия удельного электросопротивления (ρ_c/ρ_a) от плотности ГФ представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, удельное электрическое сопротивление (ρ_a) уменьшается с увеличением плотности, а удельное электросопротивление, перпендикулярное слоям (ρ_c), сначала относительно быстро растет (до ~ 1,0 г/см^3), а затем выходит на насыщение.

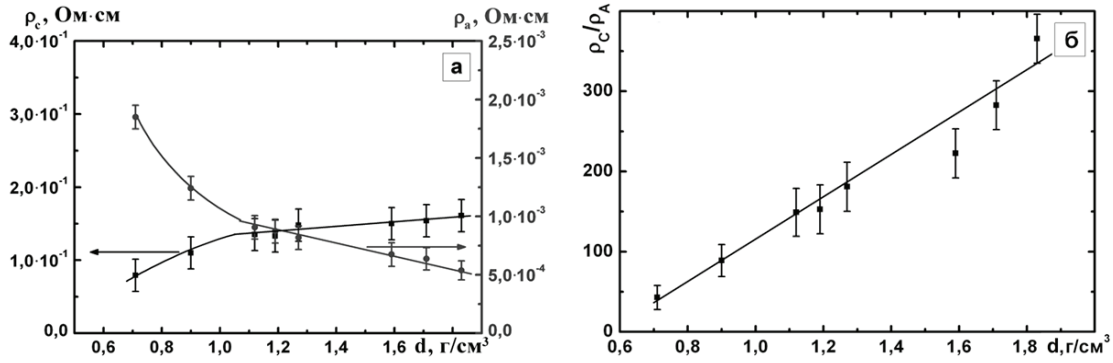


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления от плотности ГФ:
(а) вдоль оси прокатки (ρ_a) и перпендикулярно поверхности ГФ (ρ_c),
и (б) анизотропия (ρ_c/ρ_a) графитовой фольги

Такое поведение удельного электрического сопротивления мы связываем с текстурированием частиц ТРГ под давлением, как показано нами методом качания: при увеличении плотности угол разориентации кристаллитов меняется от 20° до 14°.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12–16.
2. **Balima F., Pischedda V., Le Flonch S. et al.** // Carbon. 2013. V. 57. P. 460–469.
3. **Balima F., Pischedda V., Le Flonch S. et al.** // Carbon. 2014. V. 74. P. 54–62.
4. **Гольдштейн Ю.Б.** Основы механики твердого деформируемого тела. П.: Изд-во ПетрГУ. 2005. 872 с.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА ДО ОКСИДА ГРАФИТА

Камаев А.О., Голубева А.А., Мингазова Р.Р., Шорникова О.Н.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: kamaevalexey@gmail.com

В последнее время большое внимание уделяется такому типу соединений графита как оксид графита. Несмотря на то, что получено это вещество было еще в 19 веке, интерес к оксиду графита проявился лишь в последние десятилетия. Специфическая двумерная структура и наличие различных функциональных групп, обуславливает применение этого материала во многих областях. Например, пленки из оксида графита и восстановленного оксида графита обладают высокой теплопроводностью. Также, в литературе было показано, что такие пленки из оксида графита обладают высокой прочностью на разрыв, что позволит получать сверхпрочные материалы на его основе. Помимо всего прочего, оксид графита является одним из наиболее перспективных прекурсоров для получения графена. Известно, что от способа получения оксида графита зависят свойства материалов на его основе. Однако на сегодняшний день не установлена взаимосвязь времени протекания реакции и глубиной окисления графитовой матрицы, поэтому целью данной работы было установление кинетических особенностей протекания реакции синтеза оксида графита.

Оксид графита получали наиболее распространенным методом – методом Хаммерса. Для установления полноты протекания реакции определяли фазовый состав продуктов реакции методом РФА каждые 3 часа. Время, через которое пики исходного кристаллического графита исчезли с рентгенограммы, мы посчитали за окончание реакции, поскольку в этом случае весь кристаллический графит перешел в фазу оксида графита. Образцы также исследовали методами ИК-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. О конверсии графита в оксид графита судили по массовой доле графита в реакционной смеси и экзотермическому эффекту.

Показано, что уже через 6 часов после начала синтеза на дифрактограмме появляются рефлексы, отвечающие фазе оксида графита. Полное окисление графитовой матрицы наступает приблизительно через 12 часов после начала реакции. Дальнейшее окисление приводит лишь к увеличению количества функциональных групп, что выражается в увеличении экзотермического эффекта на кривой ДСК. Определен качественный состав поверхностных функциональных групп и соотношение аморфного углерода и графита в образцах с разной степенью окисления графитовой матрицы.

РОЛЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОБЪЁМА И ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В МОДИФИКАЦИИ ИХ ОСНОВНЫХ МАКРОПАРАМЕТРОВ

Каманина Н.В.
(АО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»,
г. Санкт-Петербург, Россия;
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: nvkamanina@mail.ru

В силу актуальности изучения физико-химических эффектов в новых структурированных неорганических и органических материалах, включая жидкие кристаллы, способных конкурировать по своим структурным и оптическим свойствам с объёмными неорганическими классическими материалами, учитывая возможность использования структурированных систем в оптимизации технологических процессов для нано- и биотехнологий, а также возможное их применении для целей телекоммуникаций, дисплейной, лазерной, биомедицинской техники, промышленного производства, др., – исследование свойств инновационных структурированных гибридных материалов с новыми нано-объектами, красителями и ДНК является своевременным и достаточно востребованным. При этом стоит сказать, что изучение именно структурных и оптических эффектов в материалах занимает особое место в современном становлении инновационных технологий. Это связано с существенным расширением областей применения последних, так как энергия фотона лежит в диапазоне электронных и колебательных переходов в веществе, следовательно, это обстоятельство позволяет использовать свет, а более конкретно, именно лазерное излучение, как для получения уникальной информации о структурных, рефрактивных и динамических свойствах материалов, о проявлении новых и подтверждении классических эффектов в них, так и применять лазерные источники для моделирования свойств исследуемых матричных систем.

В данном сообщении кратко показана перспективность процесса структурирования как объёма (на примере органических систем), так и поверхности (на примере неорганических материалов) для создания новых композитов с уникальными физико-химическими свойствами.

1. Особенности структурирования объёма модельных полимеров и жидких кристаллов: изменение рефрактивных параметров, как индикатор изменения фотопроводниковых, спектральных и структурных свойств.

С использованием схемы четырёх-волнового смешения лазерных пучков в наносекундном диапазоне длительностей, на длине волны второй гармоники неодимового лазера $\lambda = 532$ нм, при варьировании, как плотности энергии записи, так и пространственной частоты Λ, проведено исследование изменения рефрактивных свойств большой группы сопряжённых органических материалов путём регистрации дифракционной эффективности в режиме дифракции Рамана-Ната. Рассчитаны значения свето-индуцированной добавки к показателю преломления и определён диапазон изменения кубичной нелинейности и нелинейной рефракции. Установлено, что данные величины сравнимы с таковыми, получаемыми для объёмных кремниевых структур. При этом технология получения тонких плёнок сопряжённых органических материалов существенно проще, а толщина отличается на порядок. Основные результаты по величине свето-индуцированного изменения показателя преломления Δn_i в ряде структурированных органических материалов (на примере полиимидов ПИ, 2-циклооктиламина-5-нитропиридина COANP и нематических жидких кристаллов ЖК) с разной концентрацией сенсибилизаторов c, приведены в табл.

Таблица

Свето-индуцированное изменение показателя преломления Δn_i

Материал	c, вес. %	Плотность энергии, Дж×см$^{-2}$	Λ, мм$^{-1}$	Длительность импульса, нс	Δn_i
Чистый ПИ	0	0,6	90	20	10^{-4}–10^{-5}
ПИ + шунгит	0,2	0,063–0,1	150	10	$3{,}8$–$5{,}3\times10^{-3}$
ПИ + C_{70}	0,2	0,6	90	10–20	$4{,}68\times10^{-3}$
ПИ + УНТ	0,1	0,5–0,8	90	10–20	$5{,}7\times10^{-3}$
ПИ + double-walled УНТ	0,1	0,063–0,1	150	10	$7{,}0\times10^{-3}$
ЖК + COANP–C_{70}	1	30×10^{-3}	130	10	$1{,}1\times10^{-3}$
ЖК + COANP–УНТ	0,5	$18{,}0\times10^{-3}$	90–100	10–20	$3{,}2\times10^{-3}$
ЖК + ДНК*	0,1	0,1	90–120		$1{,}39\times10^{-3}$
ЖК + КТ CdSe(ZnS) + DNA	0,1	0,1	90–120		$1{,}35\times10^{-3}$
ЖК + КТ CdSe(ZnS) + DNA	0,1	0,1	130		$1{,}0\times10^{-3}$

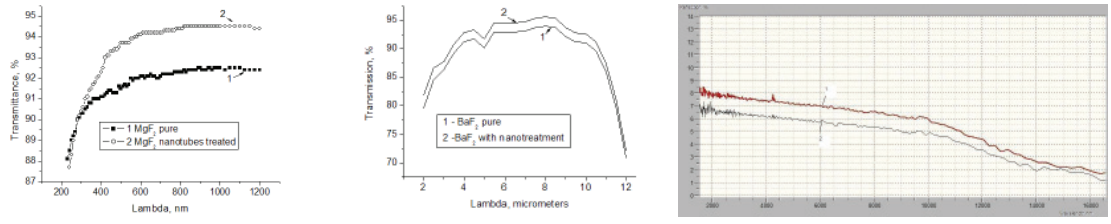
Примечание. *Концентрация ДНК (красных рыб) в воде была ~ 4,72 г×л$^{-1}$, соотношение ЖК и ДНК было ~ 5:1

В качестве нано- и биосенсибилизаторов были использованы фуллерены, шунгиты, углеродные нанотрубки (НТ), квантовые точки (КТ), оксиды графена, ДНК. Объяснение изменения рефрактивных свойств органических сопряжённых систем при структурировании объёма среды дано в рамках существенного роста поляризуемости, дипольного момента и пути переноса носителей заряда от внутримолекулярного донора электронов не на внутримолекулярный, а на межмолекулярный акцептор с повышенным сродством к электрону и способностью к делокализации не одного, а большего числа носителей [1–5].

Стоит сказать, что рассчитанные величины нелинейной рефракции n_2 и нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ составили диапазон значений: $n_2 = 10^{-10}$–10^{-9} см^2×Вт$^{-1}$ и $\chi^{(3)} = 10^{-10}$–10^{-9} см^3×эрг$^{-1}$. При этом рост рефрактивных коэффициентов коррелировал с изменением фотопроводниковых параметров (увеличение подвижности носителей заряда), а также с изменением параметра порядка изучаемых материалов и ИК-сдвигом их спектральных характеристик. Эти корреляционные зависимости могут быть положены, с одной стороны, в основу прогнозного расширения путей использования органических сопряжённых структурированных материалов для технического и биомедицинского применения, с другой стороны, определяют возможность конкурирующего влияния биообъектов, в сравнении с нанообъектами, в силу нетоксичности и легкой возобновляемости из Мирового Океана биологических структур.

2. Особенности структурирования поверхности модельных неорганических материалов: ковалентная пришивка УНТ, как индикатор просветления, упрочнения материалов, изменения их сопротивления и лазерной прочности.

С применением разработанной лазерной технологии ориентированного осаждения углеродных нанотрубок [6–9] на поверхность оптических материалов УФ-ИК-диапазона спектра, а также на проводящие ITO-слои, проведено исследование спектра пропускания, микротвёрдости, прочности на истирание, лазерной стойкости, изменения сопротивления и гигроскопичности. Часть результатов показана на рис.



а *б* *в*

Рис. Изменение спектров пропускания фторида магния MgF_2 (*а*) и фторида бария BaF_2 (*б*), а также спектра отражения BaF_2 (*в*) перед (кривая 1) и после осаждения УНТ (кривая 2). Толщина образцов была 2 мм

Проводя анализ изменения микротвёрдости, можно сказать, что данный параметр увеличился для NaCl, KCl, LiF, KBr, MgF_2, BaF_2, CfF_2, Si, Ge, Al, Cu, ZnSe, ZnS от 1,3 до 10 раз. Обнадёживающие данные получены и для уменьшения сопротивления проводящего слоя ITO: уменьшение составило от 3 до 5 раз, что предполагает существенно изменять напряжение питания системы ЖК-ячейки или модулятора в целом. Анализируя вышеприведённые данные видно, что процесс лазерного осаждения УНТ на поверхность модельных материалов изменяет спектральные параметры, приводя к существенному увеличению пропускания и уменьшению потерь Френеля за счёт ковалентной привязки УНТ к поверхности материала [9, 10] с учётом малого значения мнимой части диэлектрической проницаемости УНТ и их небольшого показателя преломления на уровне 1.1. Кроме того, регистрируется увеличение прочностных характеристик и существенно уменьшение сопротивления проводящего ITO. Стоит обратить внимание, что эксперименты по исследованию угла смачиваемости также показали очевидные данные по тенденции перехода гидрофильных особенностей материалов к гидрофобным, что ярко проявилось, к примеру, при тестировании бромида калия KBr, широко используемого в Фурье-спектроскопии.

Приведённые частичные данные получены в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» (руководитель отдела – д.ф.-м.н. Н.В. Каманина), АО «ГОИ им. С.И. Вавилова», в ходе выполнения исследований, к которым были привлечены аспиранты «ЛЭТИ» и «ИТМО»: А.А. Кухарчик, С.В. Лихоманова, Н.А. Шурпо, П.В. Кужаков, Ю.А. Зубцова, а также квалифицированные сотрудники отдела: к.ф.-м.н. С.В. Серов, к.ф.-м.н. В.И. Студёнов и с.н.с. П.Я. Васильев. Исследования частично поддержаны грантами РФФИ № 10-03-00916 (2010–2012) и № 13-03-00044 (2013–2015), а также рамочной европейской программой FP7, Marie Curie International Researchers Exchange Proposal «BIOMOLEC» (2011–2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каманина Н.В.** // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
2. **Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J.** // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008. V. 486. P. 1–11.
3. **Каманина Н.В.** // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 3. С. 25–32.
4. **Kamanina N.V., Serov S.V., Shurpo N.A. et al.** // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2012. V. 23. N 8. P. 1538–1542. DOI 10.1007/s10854-012-0625-9.
5. **Kamanina N.V., Serov S.V., Bretonniere Y., Andraud Ch.** // Journal of Nanomaterials. Article ID 278902. 2015. V. 2015. 5 p. (http://dx.doi.org/10.1155/2015/278902).
6. **Каманина Н.В., Васильев П.Я.** Патент РФ № 2355001. Оптическое покрытие на основе углеродных нанотрубок для оптического приборостроения и наноэлектроники. 2009.
7. **Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студёнов В.И.** Патент РФ № 2405177. Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твёрдая подложка-покрытие. 2010.
8. **Каманина Н.В., Кужаков П.В., Васильев П.Я.** Патент РФ № 2543694. Защитное покрытие для гигроскопичных оптических материалов на основе лазерно-осаждаемых углеродных нанотрубок для целей оптоэлектроники и медицинской техники. 2014.
9. **Каманина Н.В., Богданов К.Ю., Васильев П.Я., Студёнов В.И.** // Российские нанотехнологии. 2009 Т. 4. № 9–10. С. 31 (http://www.nanorf.ru/science.aspx?cat_id=4353&d_no=4379).
10. **Каманина Н.В., Кухарчик А.А., Кужаков П.В. и др.** // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 3. С. 109–118.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ

Караваев Д.М.[1], Матыгуллина Е.В.[1], Ханов А.М.[1], Смирнов Д.В.[2], Исаев О.Ю.[2]

([1]ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия;
[2]ООО «Силур», г. Пермь, Россия)
e-mail: karavaev1@ya.ru

В составе действующих в нашей стране нефте- и газопроводов, перерабатывающих заводов, электростанций и других промышленных объектов эксплуатируется большое количество трубопроводной арматуры, наиболее перспективным представителем которой являются шаровые краны. Благодаря своим очевидным преимуществам (малое гидравлическое сопротивление, малое время срабатывания, легкость в управлении и т. д.) шаровые краны вытесняют с рынка задвижки и запорные клапаны. Однако шаровые краны, способные работать при температурах транспортируемых сред выше 200°С, выпускаются, в основном, зарубежными компаниями [1]. Узлы затворов таких кранов выполняются по схеме «металл по металлу», где под термином «металл» подразумеваются износостойкие покрытия или материалы (твердый хром, стеллит, металлокерамика) [1]. В настоящее время главным сдерживающим фактором производства шаровых кранов, выполненных по схеме «металл по полимеру», для рабочих температур выше 200°С является ограниченность выбора материала для уплотнения пары «шар-седло» [2, 3]. Снижение зависимости от импорта высокотемпературных шаровых кранов и разработка новых ресурсосберегающих технологий их изготовления остается актуальной задачей для Российских производителей трубопроводной арматуры [4].

В лаборатории Композиционных материалов ФГБОУ ВПО «ПНИПУ» совместно с ООО «Силур» разработан композиционные материалы (КМ) на основе терморасширенного графита (ТРГ) и модифицированных силиконовых смол, которые могут быть использован для изготовления седел шаровых кранов. Терморасширенный графит (ТРГ) как уплотнительный материал получил широкое распространение благодаря высоким физико-механическим характеристикам: температуростойкости, химической стойкости; негорючести, высокой степени сжимаемости и восстанавливаемости; минимальной газопроницаемости; отсутствию присадок, способных приводить к изменению свойств материала во времени [5]. Упругость ТРГ придает наличие закрытых микро- и нанопор в материале. Модифицированые силиконовые смолы являются связующей фазой и позволяют создать композиционные материалы, работающие при температурах до 550°С.

Для определения физико-механических свойств композиционных материалов изготавливали образцы из смеси ТРГ и модифицированных силиконовых смол односторонним прессованием в удлиненной вертикальной пресс-форме со съемным дном [6]. Давление прессования варьировалось в диапазоне 30–90 МПа. Спрессованные образцы подвергались термообработке при температуре 200 ± 10°С в течение 30 мин. В КМ № 1 модифицированные силиконовые смолы смешивали с порошком молотого графита марки ТРГ-М производства ООО «Силур», полученным измельчением предварительно деформированного ТРГ (прокатанного) с размером среднего диаметра частиц 63–315 мкм (преимущественно отходов производства). В КМ № 2 с фрагментированным червеобразным ТРГ насыпной плотностью 14 ± 1 кг/м^3 с длиной

фрагментов 0,1–3 мм, полученным измельчением червеобразного ТРГ гладкими спиралеобразными измельчителями [6]. В КМ № 3 с диспергированным червеобразным ТРГ насыпной плотностью 200 ± 10 кг/м^3 с размером среднего диаметра частиц 1–100 мкм, полученным измельчением фрагментированного червеобразного ТРГ вращающимися ножами [6].

Основные физико-механические характеристики разработанных КМ приведены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства КМ на основе ТРГ

Наименование характеристики и направление приложения силы по отношению к ориентированным слоям графита	Материал		
	КМ № 1	КМ № 2	КМ № 3
Плотность, г/см^3	1,67	1,65	1,6
Предел прочности при сжатии (МПа) при температуре 20°С:			
- перпендикулярно	20,6	55,6	45,5
- параллельно	16,0	20,1	19,5
Модуль упругости при сжатии (МПа) при температуре 20°С:			
- перпендикулярно	549,3	168,6	186,5
- параллельно	1150,1	350,4	403,2
Предел прочности при сжатии (МПа) при температуре 500°С:			
- перпендикулярно	17,7	54,5	39,8
- параллельно	14,5	19,2	19,3
Твердость (МПа) по ГОСТ 4670-91:			
- перпендикулярно	56,1	70,2	60,9
- параллельно	53,4	68,7	58,1

Проведенные исследования комплекса физико-механических свойств показали, что максимальной прочностью при сжатии в нормальных условиях и при температуре 500°С обладают КМ № 2 с фрагментированным червеобразным ТРГ насыпной плотностью 14 ± 1 кг/м^3. Разработанные композиционные материалы обладают повышенной упругостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шатров А.С., Кокарев В.Н.** //Арматуростроение. 2011. № 2 (71). С. 54–57.
2. **Смирнов Д.В., Исаев О.Ю., Лепихин В.П.** // Арматуростроение. 2011. № 1 (70). С. 56–57.
3. **Смирнов Д.В., Исаев О.Ю., Лепихин В.П.** SEALUR-500 – новый композиционный уплотнительный материал на основе терморасширенного графита // Тез. докл. конф. молодых учёных Уральского региона с межд. участием «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». Пермь: ПНИПУ. 2011. С. 113–115.
4. **Караваев Д.М., Нестеров А.А., Матыгуллина Е.В. и др.** // Металлообработка. 2015. № 3 (87). С. 49–53.
5. **Ханов А.М., Караваев Д.М., Нестеров А.А. и др.** Патент РФ № 2460642. Устройство для прессования порошков. 2011.
6. **Ханов А.М., Караваев Д.М., Макарова Л.Е. и др.** Патент РФ № 2531608. Измельчитель. 2013.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ СЛОЁВ. ПРЕДСКАЗАНИЕ И ОЦЕНКА ИХ СВОЙСТВ

Квашнин Д.Г.[1, 2], Квашнина О.П.[3], Сорокина Т.П.[4], Сорокин П.Б.[2, 4, 5], Seifert G.[6], Чернозатонский Л.А.[1]

([1]ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[3]ГБОУ ВПО «Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова» Минздрава России, г. Москва, Россия;
[4]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[5]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[6]Technische Universität Dresden, г. Дрезден, Германия)
e-mail: dgkvashnin@gmail.com

Открытие графена привело к образованию новой области материаловедения, связанной с исследованием двумерных наноматериалов. Существование множества двумерных материалов различного состава даёт возможность создания гетероструктур на их основе, путем последовательного комбинирования слоёв атомарной толщины в гетероструктуре [1]. Одним из широко распространенных классов двумерных наноструктур являются дихалькогениды переходных металлов (ДПМ). Ван-дер-ваальсовый характер связи между слоями в кристаллах ДПМ позволяет получать отдельные монослои с помощью уже разработанных методов (например, с помощью метода микромеханического расщепления [2]), а так же модифицировать свойства многослойных плёнок (например, путем интеркаляции сторонними атомами [3]), что делает ДПМ крайне интересными материалами, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Стоит отметить, что интеркаляция различных атомов в гетероструктуры может привести к увеличению взаимодействия между слоями путем формирования ковалентных связей, что было показано на примере исследования ковалентных гетероструктур на основе графена и монослоя MoS_2.

В данной работе проведено изучение особенностей атомной геометрии и электронных свойств гетероструктур на основе ковалентно связанных слоёв MoS_2, полученных путём интеркаляции атомами металла. В качестве интеркалированных атомов были выбраны атомы лития, молибдена и ниобия.

На первом шаге было проведено исследование процесса адсорбции сторонних атомов (Li, Mo и Nb) на поверхность MoS_2. Осаждение атомов проводилось точечно в два возможных положения, обозначаемых как S-1 и S-3. Получено, что положение S-1 является энергетически предпочтительным для всех рассматриваемых адсорбируемых атомов, кроме атомов лития. Стоит отметить, что разница между значениями энергий связывания между положениями S-1 и S-3 для Li менее 0,2 эВ, что говорит о практически равной возможности адсорбции атомов лития как в положение S-1, так и в положение S-3.

С помощью теории функционала электронной плотности была проведена оценка энергии связывания интеркалированных атомов с поверхностью MoS_2. Для исследования была выбрана сверхячейка MoS_2, состоящая из двух слоёв. Были рассмотрены два возможных способа упаковки: кристаллическая упаковка (рис. 1*a*) и упаковка типа AA (рис. 1*b*).

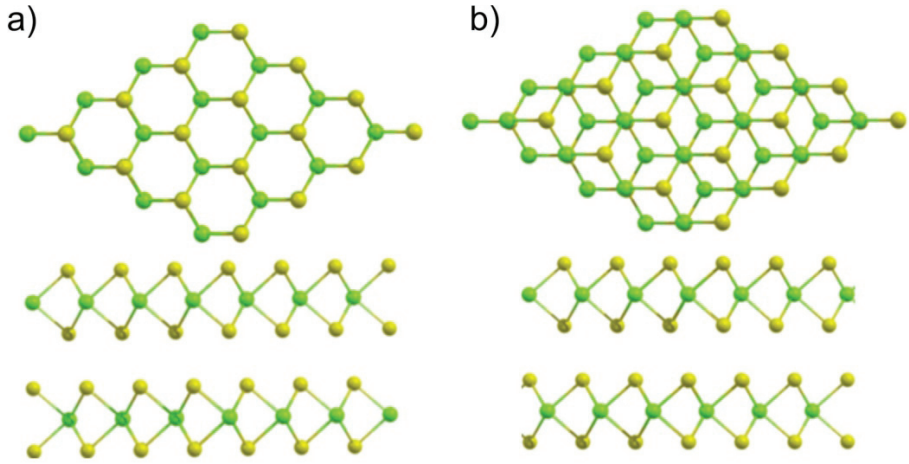


Рис. 1. Сверхячейка двухслойной структуры MoS_2,
в двух возможных типах упаковки: кристаллическая (*a*) и AA (b).
Атомы Mo и S обозначены зеленым и желтым цветами, соответственно

Проведено детальное исследование интеркалированных структур, оценена стабильность полученных объектов.

Показано, что в случае интеркалированных атомов лития, значение энергии формирования не зависит от типа упаковки слоёв, что может говорить о слабом влиянии атомов лития на структурные свойства поверхностей MoS_2.

Также, в данной работе было проведено детальное исследование электронных свойств исследуемых наноструктур на основе ковалентно связанных слоёв MoS_2. Были рассчитаны зонные структуры двухслойных ковалентных гетероструктур с интеркалированными атомами молибдена, лития и ниобия.

Все исследования были выполнены на основе теории функционала электронной плотности в приближении локальной электронной плотности (LDA), реализованной в программном пакете SIESTA [4, 5] с использованием периодических граничных условий с учетом спиновой поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Geim A.K., Grigorieva I.V.** // Nature. 2013. V. 499. P. 419–425.
2. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al.** // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. P. 10451–10453.
3. **Friend R.H., Yoffe A.D.** // Adv. Phys. 1987. V. 36. P. 1–94.
4. **Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.** // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745–2780.
5. **Ordejón P., Artacho E., Soler J.** // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1996. V. 53. P. 10441–10444.

ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Клеусов Б.С., Чеблакова Е.Г.
(АО «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: kleu-boris@yandex.ru

В последнее время рентгенофазовый анализ (РФА) стал одним из мощнейших методов изучения структуры веществ. Всё шире он применяется в различных областях науки, постоянно пополняются базы, содержащие съемки новых синтезированных и природных веществ. Данные РФА позволяют определять качественный и количественный фазовый состав, межплоскостные расстояния, размеры кристаллитов, степень графитации, рентгеновскую плотность и другие параметры исследуемых веществ. Среди них одной из наиболее важных характеристик качества углеродных материалов является степень графитации. С развитием автоматизации и компьютеризации этот метод анализа стал быстрее и надежнее. Так же РФА применяется для создания методического обеспечения контроля технологических процессов и их оперативной корректировки в случае необходимости.

РФА получил достаточно широкое применение в изучении различных веществ, в том числе и углеродных материалов. В связи с тем, что углерод является легким элементом, в РФА углеродных материалов возникает ряд сложностей, одна из которых это низкий коэффициент поглощения, в случае применения геометрии «на отражение».

Одним из ключевых эффектов, возникающих при взаимодействии рентгеновских лучей с веществом, является их поглощение. Эффект поглощения излучения веществом в общих чертах характеризуется известным законом Ламберта-Бугера-Бера:

$$I/I_0 = e^{-2\mu t}, \qquad (1)$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и начального луча; μ – коэффициент поглощения; t – путь луча через образец.

Из этого закона следует, что чем ниже коэффициент поглощения, тем меньше поглощение и тем больше интенсивность прошедшего луча. Для веществ с низким коэффициентом поглощения, в нашем случае углерода, возникает трудность приготовления пробы достаточной толщины.

Для того чтобы точнее учесть влияние эффекта прозрачности образца на форму рефлекса дифрактограммы вводятся функции аберрации. Анализ литературных данных показал, что различные авторы предлагают различные функции аберрации. Общая формула функции аберрации имеет следующий вид:

$$J_n(\varepsilon) = \frac{1}{\delta} \cdot \exp(\frac{\varepsilon}{\delta}), \qquad (2)$$

где $\varepsilon = 2\theta_{эксп.} - 2\theta_{теор.}$ представляет собой разницу между экспериментальным и теоретическим значением угла. Значение коэффициента δ различные авторы определяют по-разному. Ида Т. и др. [1] предлагают следующее выражение для коэффициента δ:

$$\delta = \frac{1}{2\mu R} \cdot \sin 2\theta, \qquad (3)$$

где R – радиус гониометра. Обозначим эту функцию аберрации, как «Ida». В то время как Чири и Коелхо в своей статье [2] определяют коэффициент δ как:

$$\delta = \frac{5}{\mu R} \cdot \sin 2\theta. \qquad (4)$$

Обозначим эту функцию аберрации, как «1992». В другой статье Чири, Коелхо и Клайн [3] определяют коэффициент δ не много по-другому:

$$\delta = \frac{2}{\mu R} \cdot \sin 2\theta. \qquad (5)$$

Обозначим эту функцию аберрации, как «2004». Так как нет достаточной ясности, какая же из приведенных формул более точна мы в наших расчетах будем пользоваться всеми.

Функции аберрации служат для того чтобы учесть влияния различных факторов, в данном случае поглощение, на форму пика. Фактически этот учет производится с помощью математической операции называемой сверткой. Свертка представляет вид интегрального преобразования двух функций, в результате которого получается третья функция, которая может рассматриваться как модифицированная версия первоначальных. Математическое выражение свертки имеет вид:

$$(f * g)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-y)g(y)dy. \qquad (6)$$

Свертка позволяет определить, на сколько, и как искажает сигнал функция аберрации. Свертка проводилась при помощи программы Origin 8.6 Pro. В качестве исходного сигнала был выбрана функция Лоренца, которая имеет общий вид:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2}. \qquad (7)$$

Для моделирования самого интенсивного и самого важного рефлекса графита, из положения которого вычисляется степень графитации, рефлекса с индексами Миллера (002) были выбраны следующие значения коэффициентов $y_0 = 0$, A = 100, w = 0,2, $x_c = 26{,}5$. На рис. 1 представлены функции аберрации пик Лоренца. Из рис. 1 видно, что функции аберрации имеют разный темп роста и это, в конечном счете, будет влиять на результат свертки. Результат свертки функций аберрации и функции Лоренца приведен на рис. 2. Для сравнения приведен пик Лоренца. Получившиеся функции имеют различную асимметрию, интенсивность и ширину, это определяется различным темпом роста функции аберрации. Для более пологой функции аберрации («1992») результат свертки более размазанный и с меньшей интенсивностью, в то время как для функции аберрации с более высоким темпом роста («Ida») наблюдается обратная ситуация, пик более оформлен.

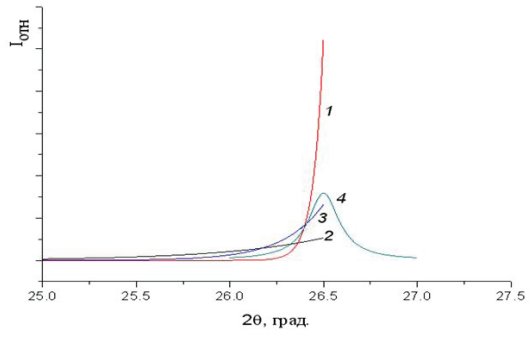


Рис. 1. Функции аберрации:
1 – «Ida», *2* – «1992», *3* – «2004»
и пик Лоренца (*4*)

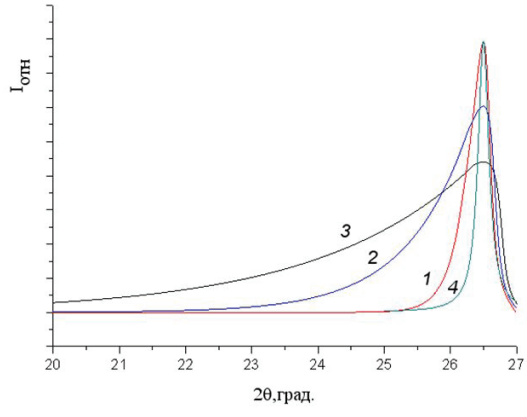


Рис. 2. Пик Лоренца (*4*) и результат свертки
пика Лоренца и функций аберрации:
1 – «Ida», *2* – «1992», *3* – «2004»

Так как реальный рефлекс (002) графита имеет достаточно узкую ширину, то для

дальнейшего рассмотрения был выбран результат свертки с функцией аберрации «Ida».

Съемка образцов углеродных материалов проводилась на порошковом дифрактометре BrukerD8 Advance (Германия) с медным K_α-излучением с длиной волны $\lambda = 1{,}5418$ Å. Условия съемки: шаг сканирования 0,02°, экспозиция в точке 6 с, скорость вращения образца 30 об/мин.

Результат сравнения расчетных и реальных рефлексов (002) углеродных материалов приведен на рис. 3–5.

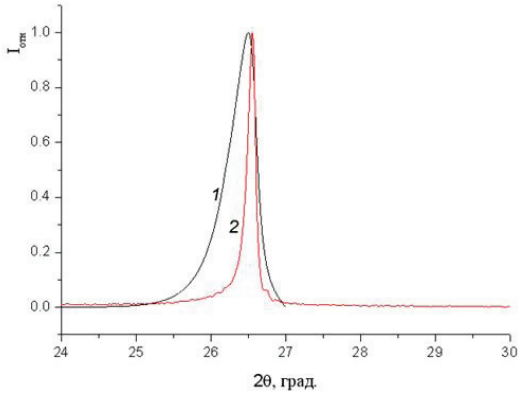


Рис. 3. Сравнение модельного (*1*) и экспериментального рефлекса 002 для образца графита производства МЭЗ (*2*)

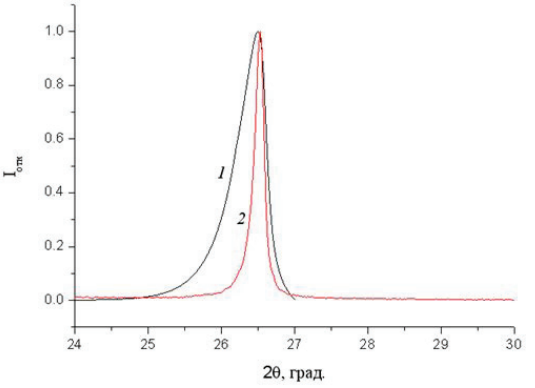


Рис. 4. Сравнение модельного (*1*) и экспериментального рефлекса 002 для образца ПГ-50 (*2*)

Анализ приведенного сравнения реальных и расчетных рефлексов показывает, что расчетные пики не достаточно хорошо описывают реальные рефлексы. Это говорит о том, что в реальный рефлекс вносят искажение ряд других искажений (в частности микроструктура образца), а не только поглощение.

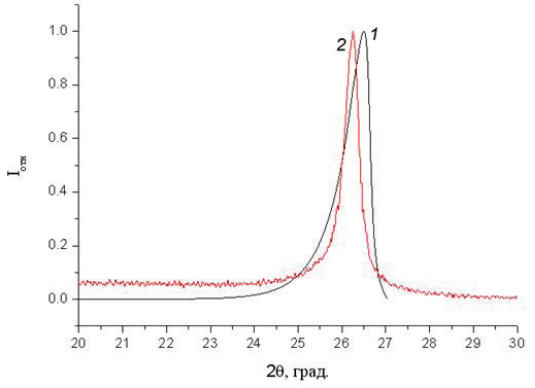


Рис. 5. Сравнение модельного (*1*) и экспериментального рефлекса 002 для образца графита производства НИИграфит (*2*)

Итак, подводя итог, в целом стратегия свертки функции аберрации с пиком Лоренца является правильной, но в случае углеродных материалов не достаточно точной для полного моделирования рефлекса 002. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на поиск функции аберрации и дальнейшая свертка, с которой даст более точные результаты.

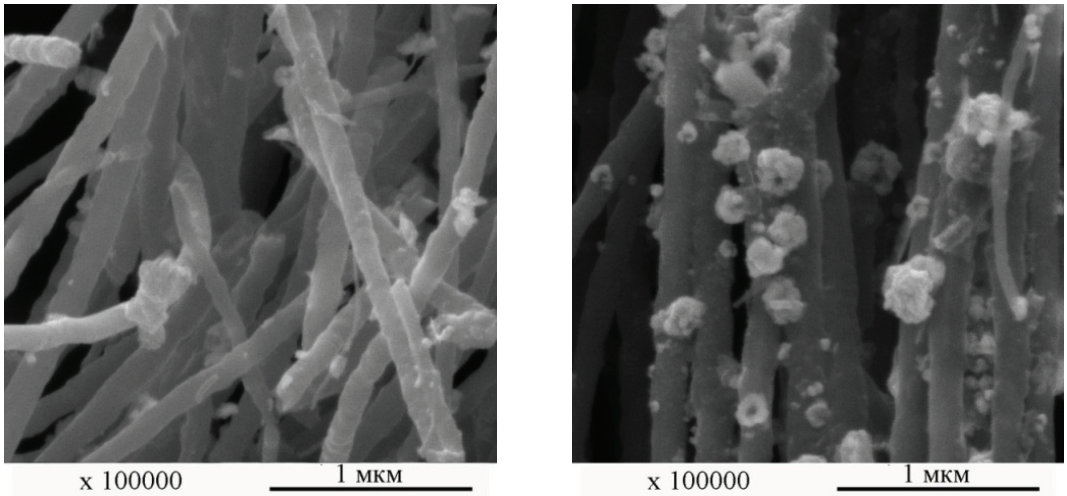
ЛИТЕРАТУРА

1. **Ida T.** // The rigaku journal. 2003. V. 20. N 2. P. 12–20.
2. **Cheary R.W., Coelho A.** // Journal Applied Crystallography. 1992. V. 25. P. 109–121.
3. **Cheary R.W., Coelho A., Cline J.P.** // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 2004. V. 109. N 1. P. 1–25.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ БАББИТОВЫЕ СПЛАВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Коберник Н.В.[1], **Ваганов В.Е.**[2], **Решетняк В.В.**[2]
([1]ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Н.Э. Баумана», г. Москва, Россия;
[2]Центр углеродных наноматериалов, г. Владимир, Россия)
e-mail: koberniknv@bmstu.ru

В настоящее время ведутся работы, где для модифицирования антифрикционных материалов и покрытий на их основе применят различного рода наноразмерные частицы, в том числе и углеродные наноструктуры (УНС). В различных работах показано преимущество применения плазменно-порошковой наплавки для создания баббитовых покрытий, при этом отмечается положительное влияние УНС, введенных в наплавленный металл. Одной из основных задач при разработке технологии нанесения антифрикционных покрытий является создание присадочных материалов, позволяющих ввести УНС в наплавленный металл. Для введения ультрадисперсных частиц в расплав предложено применять композиционные гранулы (КГ), в состав которых вводят УНС. В данной работе рассмотрены вопросы получения КГ для плазменно-порошковой наплавки антифрикционных баббитовых покрытий, модифицированных УНС. КГ получали методом механического легирования в планетарной мельнице «Retsch PM200» при совместной обработке порошка баббита и УНС. В качестве порошка баббита применяли коммерческий порошок марки SnSb8Cu4 по ИСО 4381-91 средним диаметром 50 мкм, а в качестве УНС использовали многослойные углеродные нанотрубки (далее МУНТ) и гибридные углеродные наноструктуры (далее ГУНС). МУНТ (рис. 1*а*) получали методом каталитического пиролиза смеси пропан-бутан на катализаторе NiO/MgO. ГУНС представляют собой МУНТ, поверхность которых декорирована наноразмерными медьсодержащими частицами (рис. 1*б*). Основной структурной составляющей медьсодержащих частиц является медь (более 98 мас. %), в то время как количество закиси меди (Cu_2O) окиси меди (CuO) составляет не более 1 мас. % соответственно. ГУНС получали термическим разложением формиата меди на поверхности МУНТ в аргоне.



а *б*

Рис. 1. Общий вид МУНТ (*а*) и ГУНС (*б*), полученный на растровом электронном микроскопе

В работе показано, что для изготовления композиционных гранул транспортирующих углеродные наноструктуры, целесообразно использовать ГУНС. Гибридные углеродные наноструктуры равномерно покрывают поверхность композиционных гранул при использовании метода механического легирования, при их изготовлении на следующих режимах: скорость вращения 630 об/мин, время обработки 5 мин, с применением 8 шаров из стали ШХ9 (ГОСТ 80178) диаметром 10 мм. Установлено, что КГ характеризуются меньшей жидкотекучестью по сравнению с коммерческим порошком баббита, поэтому необходим подслой, для обеспечения качественного формирования покрытия.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

Колесников С.А.
(АО «НИИГрафит», Госкорпорации «Росатом», г. Москва, Россия)
e-mail: Skolesnikov02@mail.ru

Конструкционные графиты и в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) имеют развитую объёмную пористую структуру, которая оказывает существенное влияние на все физико-механические, теплофизические и химические свойства деталей из них. При окислении углеродных материалов выделяют влияние факторов активности окисляющих агентов (кислород, водяной пар или двуокись углерода), температурные условия процесса и степень развития реальной поверхности горения. Так в процессе окисления образцов УУКМ при сохранении практически неизменной внешней геометрии скорость окисления до потери массы ~30 % обычно отмечается возрастание текущей скорости потери массы более чем на 1,5 порядка величины. Это является следствием внутри пористого реагирования и развития при этом гетерогенной поверхности окисления. Столь значимое изменение скорости окисления соизмеримо с влиянием изменения температуры процесса на 70–150°.

В результате проведенного исследования пористой структуры ряда технических конструкционных материалов методом ртутной порометриии отмечено более узкое распределение пор по размерам их радиусов для конструкционных графитов на основе порошкообразных наполнителей по сравнению с углерод-углеродными композитами.

Углерод-углеродные композиты [1, 2] армированы нитями и прядями углеродных волокон, внутри которых размещены поры. При гексагональной упаковке армирующих элементов поры могут иметь широкий интервал значений от десятой доли филамента (~ 0,8 мкм) до десятой доли пряди или жгута (~ 120 мкм). В гетерогенной реакции с газовыми средами критическое значение в процессе транспорта окислителя к поверхности реагирования имеет значение величина критерия Кнудсена. Приведенные интервалы значений размеров пор соизмеримы с длинами свободного пробега молекул традиционных окисляющих агентов (O_2, CO_2 и H_2O). В диапазоне средних по размеру пор число Кнудсена соизмеримо с длиной свободного пробега молекул газа, например для воздуха при 773 К и давлении 0,1 МПа $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ м. При уменьшении давления среды длина свободного пробега существенно возрастает. Поэтому можно ожидать диффузионные ограничения процесса взаимодействия и качественные переходы закономерностей.

При описании гетерогенной кинетики окисления углеродных материалов в общем виде обычно используют выражение Аррениуса. В этом выражении поверхность горения твёрдого включает номинальную поверхность детали и поверхность пор доступную потоку окислителя:

$$\sum F = F_{\text{О}} + F_{\text{доступных пор}}, \qquad (1)$$

где $F_{\text{О}}$ – номинальная поверхность детали со стороны потока окислителя, м^2; $F_{\text{доступных пор}}$ – доступная поверхность в м^2 в объёме порового пространства углеродного материала.

В настоящей работе для ряда промышленных УУКМ рассмотрено ограничение абсолютной скорости окисления углеродного материала с учётом структуры порового пространства. Исследовали зависимость скорости окисления от геометрических размеров образцов. Часть результатов сведена в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения скорости окисления и удельной поверхности образцов углеродных материалов (температура 500°С; воздух; скорость потока ~ 10 м/с)

Тип образца	Объём образца, 10^{-3} м^3	Скорость окисления, 10^{-7} г/г.с	Удельная поверхность, м^2/г	Номинальная поверхность частицы, 10^{-2} м^2	Номинальная поверхность 1-го г вещества, 10^{-2} м^2
КМ-ВМ-4Д ($\gamma_{каж.}$ = 1940; $\gamma_{ист.}$ = 2090 кг/м^3; П = 0,082)	1,0[1)] 0,512[2)] 0,125[3)] 0,027[4)]	0,4 0,76 1,39 3,22	0,57[5)]	6,00 3,84 1,50 0,54	3,09 3,866 6,186 10,305
Десна-1 ($\gamma_{каж.}$ = 1930; $\gamma_{ист.}$ = 2100 кг/м^3; П = 0,081)	0,512 0,125 0,027	0,76 2,35 3,60	0,62[6)]	3,84 1,50 0,54	3,886 6,219 10,36
УПВ-1 ($\gamma_{каж.}$ = 2200; $\gamma_{ист.}$ = 2220 кг/м^3; П = 0,01)	0,512 0,125 0,027	0,34 1,15 2,82	0,22 0,25	3,84 1,50 0,54	3,409 6,219 9,091
МПГ-7 ($\gamma_{каж.}$ = 1910; $\gamma_{ист.}$ = 2200 кг/м^3; П = 0,13)	0,512 0,125 0,027	0,61 1,26 3,31	0,47 0,42 0,54	3,84 1,50 0,54 0,54 0,54	3,927 6,284 10,465 10,757 11,180
($\gamma_{каж.}$ = 1860; $\gamma_{ист.}$ = 2200 кг/м^3; П = 0,15)	то же	5,59			
($\gamma_{каж.}$ = 1790; $\gamma_{ист.}$ = 2200 кг/м^3; П = 0,19)	-«-	8,49			

Примечания: [1)]размер образца 10×10×10 мм; [2)]размер образца 8×8×8 мм; [3)]размер образца 5×5×5 мм; [4)]размер образца 3×3×3 мм; [5)]индивидуальные результаты измерений: 0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70; [6)]индивидуальные результаты измерений: 0,54; 0,82; 0,70; 0,21; 0,51

По результатам измерения скорости окисления при 500, 600 и 700°С в соответствии с уравнением Аррениуса рассчитывали уровни энергии активации. Для плотных УУКМ энергия активации (Е) найдена на уровне ~ 41000 кал/моль (170 кДж/кмоль).

Устойчивость углеродного материала в газовых окислительных средах при повышенных давлениях исследовали при окислении углекислым газом, который (в смеси с воздухом) может моделировать основной состав дымовых газов. Испытательная установка представляла собой барокамеру[1] с регулируемым составом, температурой и давлением газовой среды.

Исследование окислительной стойкости проводили на образцах УУКМ марки КУП-ВМ-ПУ. Полученная зависимость скорости окисления от уровня давления газа, аппроксимируется степенной функцией при коэффициенте парной корреляции R_2 = 0,8324, получена, как средняя для всех кривых в виде:

$$W\left[c^{-1}\right] = 0{,}9236\left(\frac{P_{макс.}}{P_{мин.}}\right)^{0{,}354}. \qquad (2)$$

Показатель степени значительно меньше ожидаемого (~ 0,8) и это так же указывает на проявление диффузионных явлений в общем процессе окисления.

В результате конкурирующего процесса диффузии реагента и его исчерпания глубина проникновения фронта реакции устанавливается в динамическом режиме. Глубину проникновения реакции окисления в объёме углеродного материала (L, м), как предложено в фундаментальной работе [3, 4], обычно описывают с использованием модуля Тиле в форме:

$$L = \left(\frac{R_{\text{поры}} D_{\text{эфф.}} C_{O_2}}{4W} \right)^{0,5}, \qquad (3)$$

где $W = -\frac{1}{M}\frac{\Delta M}{\Delta \tau}\frac{1}{\gamma \times \mathrm{S}_{\text{уд}}}$ скорость реакции окисления беспористой поверхности углеродного материала, м/с; M, ΔM – масса образца и её изменение, кг; $\Delta\tau$ – время, с; $R_{\text{поры}}$ – радиус транспортной поры, м; $D_{\text{эфф.}}$ – эффективный коэффициент газовой диффузии в поре, м^2/с; C_{O2} – долевое содержание окислителя (например, кислорода) в газовой среде; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, м^2/кг; γ – истинная плотность, кг/м^3.

Для оценки скорости окисления (W) в выражении (3) приняли скорость окисления пучков углеродных волокон ВМН-4, являющимся армирующим наполнителем объёмно армированных композитов и содержащихся в объёмной доле ~ 50 %.

Расчётные оценки выполнили для группы УУКМ объёмно армированной структуры. Конструкционные материалы этой группы находят применение в ряде высокотемпературных узлов [5]. Результаты представлены в табл. 2. Эффективный коэффициент диффузии в объёме транспортных пор оценивали по Франк-Каменецкому [6]. Для наших условий коэффициент газовой диффузии $D_{\text{O}} \sim 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ м^2/с.

Получив из выражения (3) глубину распространения зоны реакции и, зная размер поры, рассчитывали поверхность материала, охваченную окислением. Распределение объёма пор по размерам их диаметров образцов УУКМ и расчётные уровни поверхности участвующей в окислении при 500°С при атмосферном давлении сведены в табл. 2.

Как видно из результатов оценочных расчётов, по мере повышения кажущейся плотности внутренняя поверхность материала доступная окислению уменьшается и при плотности более ~1,93 г/см^3 становится соизмеримой с номинальной поверхностью 1 см^3 вещества, а именно ~6 см^2/2г. При большей плотности углеродного вещества определяющим параметром убыли массы при окислении становится его собственная химическая структура и как показано в работе [7], содержание примесей катализирующих химическую реакцию и «связность» кристаллической структуре.

Выводы

1. Показано, что при определённых внешних условиях (температура горячей поверхности, состав газа, его давление) с учётом реального распределения пор по размерам их радиусов и скорости окисления фронт взаимодействия кислорода с углеродным веществом детали не распространяется на значимую глубину детали, так, что реальная поверхность горения соизмерима в одном порядке величины с её номинальной поверхностью. Для УУКМ типа «Десна Т-1», КМ-ВМ-4Д и аналогичных с объёмно армированной структурой это имеет место при плотности ~1,93 г/см^3 и более.

Настоящий уровень кажущейся плотности должен быть минимальным уровнем кажущейся плотности для условий эксплуатации с диффузионными факторами, влияющими на долговечность устройства.

2. При увеличении давления газовой среды (с 0,1 МПа и выше) проницаемость углеродного материала оказывает влияние на эффективные аппроксимационные параметры процесса, снижая энергию активации и величину порядка реакции.

Таблица 2

Расчётные результаты оценки величины поверхности горения для УУКМ в зависимости от достигнутого уровня кажущейся плотности

Диаметры пор, м	$4\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-7}$	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$
Число Кнудсена	19	3,8	0,38	0,076	0,038	0,019	$7{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-3}$	$9{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-4}$
Распределение объёма пор по размерам их диаметров, $см^3/см^3$											
КМ-ВМ-4Д крб. 1,07 $г/см^3$	0,02	0,01	0,005	0,01	0,025	0,06	0,025	0,02	0,08	0,13	0,1
КМ-ВМ-4Д крб. 1,4 $г/см^3$	0,028	0,021	0	0,028	0,042	0,034	0,038	0,052	0,096	0,045	0,031
КМ-ВМ-4Д ПКД – 1,68 $г/см^3$	0,034	0,027	0,016	0,03	0,011	0,024	0,15	0,034	0,008	0,0017	0,0017
КМ-ВМ-4Д ПКД – 1,9 $г/см^3$	0,02	0,016	0,01	0,014	0,008	0,017	0,1	0,02	0,05	0,001	0,001
КМ-ВМ-4Д ПКД – 1,93 $г/см^3$	0,02	0,01	0,0	0,004	0,002	0,009	0,035	0,002	0,002	0,0001	0
Поверхность пор, $м^2$, в объёме 1 $см^3\times10^{-4}$											
γ^*, 1,0 $г/см^3$	27000	1400	670,0	530,0	270,0	85,7	53,3	100,0	16,0	6,25	2,6
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	10
$S_{1,0}$, $см^2$	0	0	0	3,2	5,4	4,3	11,7	60,0	16,0	6,25	2,6
Итого 109,5 $см^2$											
γ, 1,39 $г/см^3$	27680	1670	560,0	460,0	330,0	63,6	92,7	83,6	11,1	5,6	2,66
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	10
$S_{1,39}$, $см^2$	0	0	0	2,8	6,6	3,5	18,5	50,1	11,1	5,6	2,66
Итого 100,9 $см^2$											
γ, 1,60 $г/см^3$	23480	1740	580,0	46,4	350,0	49,7	110,0	83,2	3,84	0,8	0,3
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	10
$S_{1,6}$, $см^2$	0	0	0	0,28	7,0	2,6	22,0	49,9	3,84	0,8	0,3
Итого 86,7 $см^2$											
γ, 1,74 $г/см^3$	23900	1600	530,0	42,7	320,0	45,7	92,8	48,7	3,48	0,435	0,3
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	10
$S_{1,74}$, $см^2$				0,25	6,4	2,3	18,6	29,2	3,48	0,435	0,3
Итого 60,7 $см^2$											
γ, 1,84 $г/см^3$	23680	1840	610,0	49,1	250,0	42,1	98,1	11,8	2,21	0,46	0
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	0
$S_{1,84}$, $см^2$	0	0	0	0,28	5,0	2,1	29,43	7,08	2,21	0,46	0
Итого 46,6 $см^2$											
γ, 1,9 $г/см^3$	23720	46,0	50,7	40,5	250,0	21,7	40,0	12,2	2,28	0,475	0
$L_{1,9}$, м	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0.089	0
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	0
$S_{1,9}$, $см^2$	0	0	0	0,23	5,0	0,1	8,0	3,32	2,28	0,089	0
Итого 19,03 $см^2$											
γ, 1,93 $г/см^3$	22880	38,4	0	5,12	54,8	38,4	15,4	1,54	0,48	0,067	0
$L_{1,93}$, м	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
в см	0	0	0	$6{,}8\cdot10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9	0
$S_{1,93}$, $см^2$	0	0	0	$3\cdot10^{-2}$	1,1	1,92	3,1	0,924	0,48	0,067	0
Итого 7,6 $см^2$											

Примечание: $^*\gamma$ – здесь и далее кажущаяся плотность образца УУКМ

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соколов А.И., Проценко А.К., Колесников С.А.** // Умное производство. 2015. Вып. 32 (http://www.umpro.ru/index.php?page_id=17&art_id_1=205&group_id_4=64).
2. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1». (http://www.Niigrafit.ru).
3. **Lutra K.L.** // Carbon. 1989. V. 26. N 2. P. 217–224.
4. **Smith L.W.** // Nineteenth Symposium (Jnt.) on combustion. 1982. P. 1045–1065 (http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20REVIEW.pdf).
5. **Додин В., Клейман В.Л., Крымский И.М.** Применение композиционных материалов типа 4 КСМ-Л в разработках КБ им. Академика В.П. Макеева (http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html).
6. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 502 с.
7. **Колесников С.А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 222–228.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОАЛМАЗОВ И ВОДЫ

Корниенко Н.Е.[1], Куцай А.М.[2], Рудь А.Д.[3]
([1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина;
[2]Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина;
[3]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина)
e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

Введение

Спектральные исследования взаимодействия наноалмазов (НА) и воды актуальны по ряду причин: 1) позволяют более глубоко понять роль воды в повышении эффективности образования НА из взрывчатых веществ; 2) исследование свойств наноструктурированной воды в агломератах НА должно способствовать изучению природы коллективных свойств воды и ее аномалий; 3) система НА-вода является хорошим модельным объектом для развития нелинейно-квантовой физики, что обусловлено резонансом валентной моды воды ν_{OH}, которой соответствует колебательная полоса ~ 3000–3800 см$^{-1}$, с обертоном $3\nu_D$ алмазной моды (ν_D = 1050–1332 см$^{-1}$) в области 3150–4000 см$^{-1}$; 4) резонансное взаимодействие НА и воды усиливается из-за близости частот графитоподобной оболочки НА ν_G = 1580–1630 см$^{-1}$ и деформационной моды воды ν_δ ~ 1640 см$^{-1}$, а также резонансом $2\nu_\delta \approx \nu_{OH}$; 5) взаимодействие НА с водой представляет интерес для ранней диагностики и лечения онкозаболеваний, а также проверки гипотезы о возникновении жизни на нашей планете в результате ее зарождения на поверхности алмазов.

В колебательных спектрах 1-го порядка детонационных НА с размерами ~ 3–4 нм в результате нарушения для нанокристаллов строгих правил отбора, а также искажений их структуры и дефектности, кроме колебательных состояний ν_D вблизи центра зоны Бриллюэна (ЗБ), проявляются и состояния в области больших волновых векторов k (край ЗБ). В дальнейшем соответствующие колебательные полосы будем обозначать D и D(k). В докладе приводятся результаты влияние воды на характеристики алмазных полос D ~ 1300–1330 см$^{-1}$ и D(k) ~ 1050–1250 см$^{-1}$, а также влияния НА на структуру и свойства воды.

Методика эксперимента и численной обработки спектральных данных

С целью стандартизации условий эксперимента для НА в водной среде, а также исключения влияния многократного рассеяния света и влияния прессования с KBr на поверхностные функциональные группы НА (-OH, -C=O, $-CH_{2,3}$ и др.), мы изучали ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием Фурье-спектрометра Termo Scietific Nicolet 6700 (USA) и соответствующей приставки. Изучались ИК спектры плотных влажных агломератов НА производства компании «Алит» (Киев) (НА1) и ФТИ им. Иоффе (Санкт-Петербург) (НА2) соответственно после 7 дней и 7 лет их пребывания в дистиллированной воде и процессе сушки образцов на воздухе (до 8 дней). Для изучения временной динамики изменения формы и интенсивностей алмазных полос D и D(k) около центра и границы ЗБ, а также полос воды ν_δ, ν_{OH} и различных

функциональных групп НА в процессе естественного испарения воды из образцов записывались последовательности спектров НПВО НА1 и НА2. Это позволило изучить изменение структурных состояний как НА1, 2, так и воды, включая усиление системы водородных связей (ВС) воды из-за взаимодействия с НА и остаточной воды, которая содержится в нанопорах агломератов НА. Значительное внимание уделялось численной обработке экспериментальных спектров (сглаживание, выделение колебательных полос на широкополосном фоне и их разложение на отдельные спектральные компоненты).

Изменение структуры и свойств наноалмазов и воды

Обнаружено, что вода очень сильно влияет на колебательные спектры НА – интенсивности полос ИК поглощения D и D(k) в спектральном интервале 1000–1400 $см^{-1}$ для изучаемых НА1, 2 уменьшаются примерно на порядок после их длительного пребывания в воде и сохранении контакта с ней. Это иллюстрируется рис. 1*а*, *в*, где приведены спектры оптической плотности $d(\nu) = \log[I_0/I(\nu)]$, которые показывают, что качество алмазной фазы при резонансном взаимодействии с водой как бы эффективно повышается – уменьшается дипольность колебаний и дефектность наноструктуры. Укажем, что в качественных монокристаллах алмаза ИК полосы 1-го порядка D и D(k) запрещены. Характерная двугорбая форма ИК спектров НА связана не только с нарушения правил отбора по волновому вектору k, а обусловлена удвоением размеров элементарных ячеек. При этом в результате уменьшения размеров ЗБ происходит сложение фононных веток, и край ЗБ отображается на ее центр, что и приводи к разрешению полосы D(k) в колебательных спектрах.

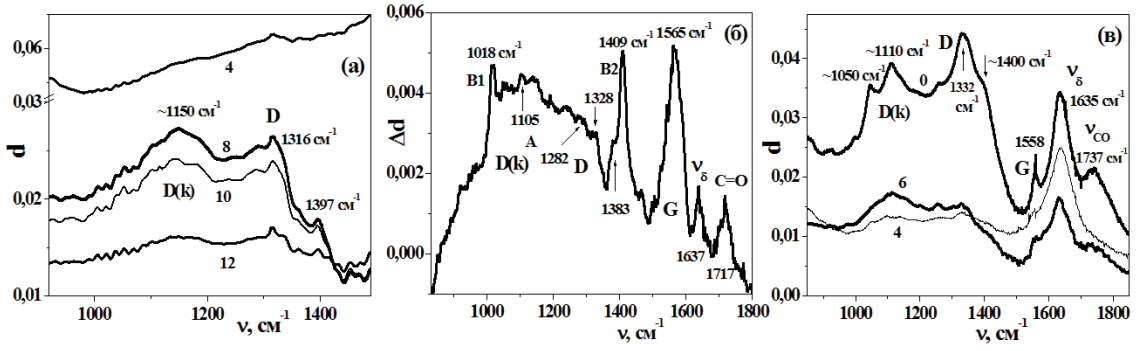


Рис. 1. Сравнение фрагментов из последовательности ИК спектров НПВО влажных агломератов НА1 (а) и НА2 (в) (номер спектра n задается цифрами), и разность спектров НА1 после водной обработки и исходных (б)

С уменьшением содержания воды в агломератах НА интенсивности полос D и D(k) возрастают, причем эти изменения немонотонны и взаимосвязаны с изменением широкополосного электронного фона [1, 2] (см. рис. 1*а*). Максимальные D, D(k) полосы НА1 и их конечные величины после 15 дней контакта с водой усиливаются по сравнению с исходными НА1, что свидетельствует об ухудшении их структуры и характеризуется разностным спектром на рис. 1*б*. В модифицированных водой НА1 обнаружено значительное усиление полос B2 центров 1380–1410 $см^{-1}$, а также B1 и A центров и усиление линий функциональных -C=O и $-CH_{2,3}$ групп. Одновременно возрастает интенсивность G полосы, что может указывать на индуцированную водой

графитизацию НА1. Однако, после 7 лет пребывания НА2 в воде и существенного испарения воды полосы D и D(k) в 5–7 раз слабее полос исходных НА2 (спектр 0 на рис. 1*в*). Это связано с улучшением структуры НА, что подтверждается сужением полос 1050 и 1330 $см^{-1}$ более чем на 20 %. В НА2 после длительного пребывания в воде в отличие от НА1 G полоса, а также полосы -C=O и $-CH_{2,3}$ групп заметно ослабляются, а не усиливаются (сравни рис. 1*б* и 1*в*).

Во временной последовательности ИК спектров, задаваемой номером спектра n, проводилось численное разложение выделенных полос D и D(k) НА, а также деформационных ν_δ и валентных ν_{OH} полос воды, на спектральные компоненты гауссовой или лоренцевой формы. Зависимости частот максимумов полос D и D(k), а также двух компонент $\nu_{OH1,2}$ валентной полосы воды от n показаны на рис. 2*а*. Характерно, что в результате взаимодействия с водой частота полосы ν_D смягчается от 1328 $см^{-1}$ до 1300 $см^{-1}$, а положение D(k) полосы изменяется мало. Высокочастотные смещения частот валентной полосы воды ν_{OH1} от 3210 до 3225–3227 $см^{-1}$ и ν_{OH2} от 3355 до 3410 $см^{-1}$ (см. вставку на рис. 2*а*) в целом указывают на ослабление сил ВС.

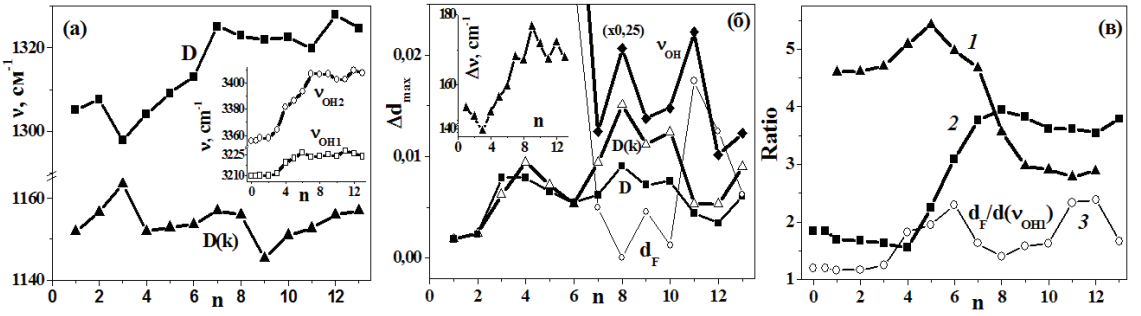


Рис. 2. Зависимости от номера спектра n частот максимумов полос D и D(k) НА1 и компонент ν_{OH1}, ν_{OH2} валентной полосы воды (вставка) (а), максимумов полос D, D(k), ν_{OH} и широкополосного фона d_F, а также ширины фононной зоны НА1 $\Delta\nu$ (вставка) (б) и отношений максимумов полос ν_{OH} и ν_δ $d(\nu_{OH})/d(\nu_\delta)$ (*1*) и максимумов двух компонент ν_{OH2}, ν_{OH1} $d(\nu_{OH2})/d(\nu_{OH1})$ (*2*), а также отношения фона d_F и полосы ν_{OH1} $d_F/d(\nu_{OH1})$ (*3*) (в)

Зависимости максимумов D и D(k) полос $\Delta d_{max}(n)$, а также максимума полосы воды ν_{OH} на заключительном этапе показаны на рис. 2*б*. Видно, что при резонансном взаимодействии НА и воды не происходит поочередной перекачки интенсивностей от одной подсистемы к другой, как обычно бывает при резонансе Ферми, а интенсивности полос D, D(k) и ν_{OH} вместе усиливаются или ослабляются. Существенно, что полосы D, D(k) ослабляются с ростом электронного фона (см. рис. 1*а*), а усиление полос D, D(k) и ν_{OH} сопровождается ослаблением интенсивности фона d_F в области полосы ν_{OH} (см. рис. 2*б*). Это связано с сильным колебательно-электронным взаимодействием (КЭВ) и возникновением новых электронных полос [1, 2] в запрещенной зоне НА и воды.

Количественной мерой межатомного взаимодействия в НА может быть ширина зоны оптических фононов НА $\Delta\nu = \nu(D)-\nu(D(k))$. Зависимость $\Delta\nu(n)$ иллюстрируется вставкой на рис. 2*б*, откуда видно, что величина $\Delta\nu$ сначала возрастает от 140–150 $см^{-1}$ до 177 $см^{-1}$ и далее к уменьшается. Причем максимум $\Delta\nu$ достигается вблизи максимумов полос D, D(k) при некотором оптимальном

содержании воды. При дальнейшем уменьшении количества воды полоса D(k) существенно усиливается и уширяется, что свидетельствует о ухудшении структуры НА.

Новые аномалии воды

Наблюдались значительные отличия воды в агломератах НА от свойств объемной воды. Установлено, что не только количество воды в НА, но и ее состояние сильно влияет на алмазные полосы, что до настоящего времени не изучалось. Несмотря на то, что вода в агломератах НА занимает часть объема, интенсивности полос ν_δ, ν_{OH} при n = 1, 2, 3 на 6–9 %, а полосы $\nu_{OH} + \nu_\delta \sim 5200$ см$^{-1}$ на 14 % больше чем в объемной воде и даже сначала возрастают при уменьшении ее содержания. Это связано с усилением системы ВС, что подтверждается заметным возрастанием LO-TO расщепления либрационной моды (620–770 см$^{-1}$) и может объясняться взаимодействием с поверхностными -OH и -C=O группами НА. Обнаружено возрастание отношений интенсивностей полос ν_{OH} и ν_δ воды от 4,8 до 5,4 и последующее уменьшение до 2,8 (см. кривую *1* на рис. 2*в*), что характеризует начальное усиление и последующее ослабление системы ВС, и значительные отличия «алмазной нановоды» от обычной. Следует отметить также корреляции отношения интенсивностей компонент $\nu_{OH1,2}$ валентной полосы (кривая *2* на рис. 2*в*) с шириной фононной зоны НА $\Delta\nu$ и с относительным ослаблением фона d_F (кривая *3* на рис. 2*в*), что свидетельствует о сильном взаимодействии НА и воды, а также важности КЭВ. Впервые наблюдался ряд разностных и суммарных тонов в областях ν_δ и ν_{OH} с участием поперечных и продольных акустических (TA, LA) и оптических (TO, LO) мод системы ВС воды [3]. Установлено значительное возрастание колебательной нелинейности для остаточной воды в системе НА.

Обсуждается роль нелинейного взаимодействия колебательных мод, которое приводит к генерации высших колебательных состояний, приближающихся к электронным состояниям, что ведет к усилению КЭВ, а также динамика колебательных состояний НА и воды. Рекордно аномальное изменение свойств воды в агломератах НА, в том числе значительное усиление ее нелинейных свойств, указывает на перспективу ее биологических и медицинских применений и является весомым аргументом на пользу алмазной гипотезы происхождения жизни.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kornienko M., Naumenko A.** // Ukr. J. Phys. 2014. V. 59. N 3. P. 339–346.
2. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Collective nature of chemical bonds in fullerenes and fullerites C_{60}: vibrational resonances, vibrational-electronic interactions, and anomalous enhancement of bands in the vibrational spectra of nanofilms (Results of vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations). In: Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application / ed. by V.K. Thakur, M.K. Thakur. CRC Press, Taylor Francis. 2015. P.103–145.
3. **Корниенко Н.Е.** // Украинский физический журнал. 2002. Т. 47. № 4. С. 361–364.

ДИСКРЕТНЫЕ ЭТАПЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АЛМАЗ-ГРАФИТ ПРИ ОТЖИГЕ НАНОАЛМАЗОВ В ШИРОКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

Корниенко Н.Е.[1], Кириченко А.Н.[2]
([1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина;
[2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

Введение

Уровень достижений фундаментальной науки и материаловедения в значительной степени определяется развитием способов понимания и описания структурных превращений вещества, в том числе фазовых переходов (ФП). Существующие способы формального термодинамического описания ФП являются довольно архаичными, так как не оперируют с квантовыми состояниями вещества. Более того, термодинамика не применима к наноструктурному состоянию [1]. Вместе с тем проблема ФП в современной науке приобретает особую актуальность в связи с развитием нанонауки и основ молекулярной самосборки и построения наноструктур по принципу «снизу вверх», которые уходят корнями в природу ФП [1]. Считается, что в макроскопических системах ФП происходят при фиксированных условиях, а в наносистемах они осуществляются в пределах некоторого интервала температур ΔT [2], хотя глубокие фундаментальные механизмы этих процессов до настоящего времени остаются мало изученными.

Явление предплавления и существования квазижидкого слоя (КЖС) для льда известно со времен Фарадея, но и в настоящее время эта проблема активно исследуется [3]. С использованием диференциального метода крутильных колебаний для столбика поликристаллического льда с поверхностными нанопленками воды при изучении температурных зависимостей действительных $G_1(T)$ и мнимых $G_2(T)$ частей модуля сдвига в [3] в области предплавления были обнаружены квазиэквидистантные максимумы $G_2(T)$ при T = −30°C, −19°C, −11°C, −7°C и −4°C, где возрастает вязкость, а упругость ступенчато уменьшается, что характеризует дискретность ФП. Избыточные вариации (~ 50 %) ясно указывают на нелинейную природу явления фазовых превращений вещества. Кроме того, часть температур максимумов $T_{max}(G_2)$ практически совпадают с максимумами тепловых эффектов (−2÷ −3,3; −6,7÷ −7,2 и −11°C) в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при ФП в нанопленках воды толщиной d = 0,6–10 нм, ограниченных ламелярными слоями мезофазы [3, 4], а также температурами стабильности толщин КЖС, когда плотность нановоды повышается до 1,2–1,3 г/см^3 [3, 5]. Эти факты показывают, что процессы ФП значительно сложнее существующих представлений и теоретических моделей. Важно, что сумма отдельных теплот Qi ДСК в случае d > 2 нм равна удельной теплоте плавления объемного льда. Это указывает на единый сценарий и целостность дискретного плавления наноструктур. Очень существенно, что распределение ФП в наноструктурах в сравнительно широких областях температур ΔT и давлений ΔP, позволяет ставить общую проблему изучения разных дискретных этапов ФП.

Нелинейно-квантовая концепция ФП

Проблема дискретных этапов ФП имеет важное значение не только для развития нелинейно-квантовой физики, но и для современного материаловедения, так как существенное изменение свойства поликристаллических металлов и сплавов задолго до объемного плавления Tm_0 (T_m = 0,55–0,86 Tm_0) может составлять основу металлургических нанотехнологий [6]. Оказалось, что даже для монокристаллов металлов плавление происходит в 3–4 дискретные этапы с разностью температур $\Delta T \sim 0{,}02{-}0{,}6$°C, а удельные теплоты на каждом из этапов $Qi \sim (0{,}15–0{,}4)Q$ в сумме равны известной удельной теплоте плавления Q [7].

В [8] развиты основы нелинейно-квантовой (НК) концепции ФП, где ключевую роль играет нелинейное взаимодействие колебательных мод с концентрацией энергии [9] в области высших колебательных состояний. В результате их близости к электронным состояниям важную роль играет сильное колебательно-электронное взаимодействие (КЭВ), которое и приводит к радикальному изменению квантового состояния вещества при ФП. Рост нелинейности в наноструктурах приводит к сильному понижению температур и теплот ФП. Проблема расширения области ФП ΔT особенно интересна для углеродных материалов, так как в случае максимально высокой температуры плавления T_m графита можно ожидать рекордно широкой области дискретных этапов ФП. Кроме того, давно ведется дискуссия в связи с наблюдением низких (3700–4040 К) и высоких (4650–5080 К) температур плавления T_m графита [10, 11]. Парадокс состоит в том, что значения T_m зависят от времени нагрева: чем короче это время, тем более высокие значения T_m фиксируются. И эта дилемма может быть решена только путем развития НК представлений о ФП с возможностью изменения температур и теплот ФП в зависимости от реальных условий экспериментов и изучения дискретных этапов ФП алмаз-графит при температурном отжиге наноалмазов (НА), что и составляет предмет настоящего исследования. Экспериментальное наблюдение ряда значений T_m графита является одним из подтверждений НК концепции ФП, ведь при импульсном возбуждении не происходит достаточного пространственно-временного накопления нелинейно-волновых процессов, что требует более высокой степени термического возбуждения вещества.

Спектральные исследования ФП в наноалмазах

Мы провели детальные исследования методами колебательной спектроскопии изменений состояний НА после их отжига в вакууме (10^{-4} торр) в области температур 900–2000°C (выдержка 1 час) с образованием лукообразного углерода (ЛОУ). Наблюдаемые спектры комбинационного рассеяния (КР) (возбуждение 514,5 нм, мощность ~ 1 мВт) и выделенные на широкополосном фоне ИК полосы поглощения НА D и G после отжига при различных температурах показаны на рис. 1*а*, *б*. В спектрах КР исходных НА фон в 15 раз превышает интенсивности D и G полос, а после отжига при 940°C – в 40 раз. Наблюдение одновременно широкополосного фона в КР и ИК спектрах не позволяет связывать его с фотолюминесценцией. Этот фон связан с сильным КЭВ и возникновением принципиально новых электронных полос (ЭП) [12] в области характерных колебательных полос.

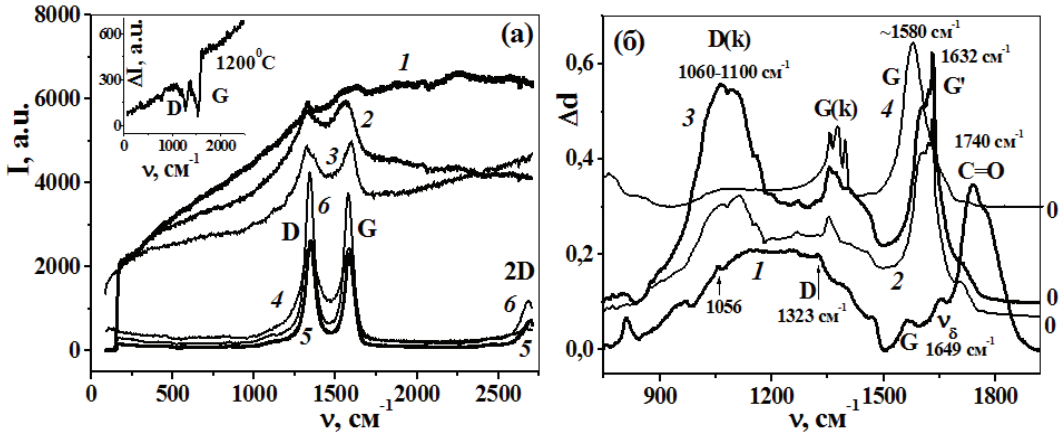


Рис. 1. Сравнение КР спектров исходных НА (*1*) и после отжигов при температуре 980°С (*2*); 1000°С (*3*); 1500°С (*4*); 1800°С (*5*) и 2000°С (6) и разность двух спектров при 1200°С (вставка) (а), а также сравнение выделенных полос ИК поглощения исходных НА (*1*) и после отжигов при температуре 940°С (*2*); 1000°С (*3*) и 1300°С (*4*) (б)

Существенно, что в спектрах КР в разных местах одного образца агломератов НА с ростом интенсивности электронного фона D и G полосы ослабляются. Поэтому в разностях и отношениях спектров проявляются отрицательные полярности полос D и G, что при 1200°С показано на вставке рис. 1*а*. В связи с этим в спектрах КР исходных НА при интенсивном электронном фоне D и G полосы НА и их графитоподобных оболочек имеют незначительные интенсивности. С началом структурных превращений около 940°С фон еще больше усиливается, а в случае отжига при 980–1000°С фон в КР спектрах существенно снижается при одновременном усилении колебательных D и G полос (сравни спектры 1 и 2, 3 на рис. 1*а*). Более того, фон усиливается с ростом мощности 514,5 нм от 0,5 до 3 мВт. Неожиданно резкий рост максимумов не только графитовых G, но и алмазных D полос, несмотря на существенное преобразование при 2000°С НА в ЛОУ, связан с согласованным изменением состояний НА и их оболочек на дискретных этапах ФП. В ИК спектрах (рис. 1*б*) хорошо проявляются полосы D(k) и G(k) алмазо- и графитоподобных состояний НА в области больших волновых векторов k на границе зоны Бриллюэна. Следует отметить сильный рост ИК поглощения для полосы D(k) 1060–1100 $см^{-1}$ при температурах отжига 940 и 10000С и ее существенное ослабление при 1300°С. Это возрастание дипольности колебаний также является проявлением изменений структуры и свойств вещества на дискретном этапе ФП.

Проведен детальный численный анализ колебательных полос, выделенных на широких ЭП в КР и ИК спектрах, включая их разложения на спектральные компоненты D и D(k), G и G(k).

Обнаружены немонотонные температурные зависимости частот всех полос ν(T), их интенсивностей и полуширин δν(T), что для КР спектров частично показано на рис. 2*а*, *б*. Существование значительных температурных максимумов интенсивностей I_{max} и полуширин δν(T) около 1000°С и в интервале 1500–2000°С для всех спектральных компонент связано как минимум с двумя дискретными стадиями ФП алмаз-графит. Аналогичные максимумы наблюдаются также для интенсивности электронного фона I_F , а также частот D(k) и D, что показано на вставках рис. 2*а*, *б*.

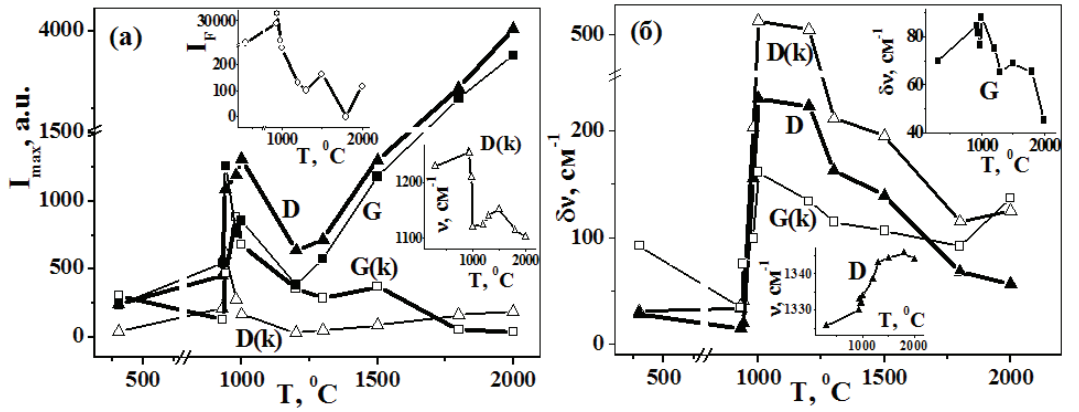


Рис. 2. Зависимости пиковых интенсивностей отдельных спектральных компонент колебательных полос в спектрах КР НА в области D и G полос (а), их полуширин δν (б), а также интенсивности электронного фона I_F и частот D(k) и D полос (вставки) от температуры отжига

Дискретные этапы в процессах ФП НА-ЛОУ связаны также с двумя максимумами частоты обертона 2D и положительных ангармонических сдвигов $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) > 0$ около 1000°C и 1980°C и аномальным ростом обертона 2D и его резким сужением в области высоких T. Немонотонное изменение интенсивности электронного фона в области обертонов 2D(k) и 2D указывает на сложность КЭВ. Таким образом, ряд дискретных стадий ФП алмаз-ЛОУ происходит в аномально широком интервале температур 900–2000°C. Полученные результаты указывают на существование особых промежуточных состояний вещества с согласованными изменениями электронных и колебательных состояний и усиленными химическими связями, что подтверждается аномальными ангармоническими сдвигами $\Delta\nu \sim 25$ см$^{-1}$. Возможность получения промежуточных состояний вещества с необычными свойствами при незавершенных ФП открывает новое направление в изучении ФП и показывают возможности развития новейших технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mansoori G.A.** Principles of Nanotechnology. World Scientific. 2004. 320 p.
2. **Berry R.S.** // Comptes Rendus Physique. 2002. V. 3. N 3. P. 319–326.
3. **Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu.** // Ukr. J. Phys. 2013. V. 58. N 2. P. 151–162.
4. **Prouzet E., Brubach J.-B., Roy P.** // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. N 24. P. 8081.
5. **Engemann S.Ch.** Premelting at the ice–SiO_2. Stuttgart. 2005. 179 p.
6. **Минаев Ю.А.** // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 5 С. 792; **Minaev Y.A.** // Rare Metals. 2006. V. 25. N 6. P. 709.
7. **Петренко В.И., Недопекин Ф.В., Петренко П.В.** // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 10. С. 53.
8. **Корниенко Н.Е.** // Вестник Киевского университета, сер. физ.-мат. наук. 2004. № 4. С. 466–476; 2005. № 3. С. 520–534.
9. **Савватимский А.И.** Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2013. 257 с.
10. **Корниенко Н.Е.** // Украинский физический журнал. 2002. Т. 47. № 5. С. 435–440.
11. **Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Константовский А.В.** // УФН. 2002. Т. 172 (45). С. 931.
12. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Collective nature of chemical bonds in fullerenes and fullerites C_{60}: vibrational resonances, vibrational-electronic interactions, and anomalous enhancement of bands in the vibrational spectra of nanofilms (Results of vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations). In: Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application / ed. by V.K. Thakur, M.K. Thakur. CRC Press, Taylor Francis. 2015. P.103–145.

ПРОЯВЛЕНИЕ ВЫСОКИХ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ДАВЛЕНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ АЛМАЗОВ И ЛУКООБРАЗНОГО НАНОУГЛЕРОДА

Корниенко Н.Е.[1], Рудь А.Д.[2], Кириченко А.Н.[3]
([1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина;
[2]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина;
[3]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

Лукообразный углерод (ЛОУ) фактически объединяет свойства фуллеренов, многостенных нанотрубок, графита и наноалмазов (НА). При высоких внешних давлениях P и температурах T именно из ЛОУ получают материалы тверже алмаза. Известно, что ЛОУ образуется при отжиге НА (940–1600°C), облучении пучком электронов частиц сажи, при дуговом разряде между угольными электродами в воде и др. По данным электронной микроскопии в ЛОУ с 30–50 фуллереноподобными оболочками расстояние между ними уменьшается от 0,36 нм до 0,22 нм для центральной части [1], для чего необходимо давление ~ 100 ГПа. Ранее нами анализировались механизмы возникновения внутреннего самосжатия ЛОУ, связанные с нелинейным взаимодействием колебательных мод и возбуждением высших колебательных состояний [2, 3]. Это приводит к сильному колебательно-электронному взаимодействию (КЭВ) [4, 5] и усилению химических связей в особых состояниях углерода. В настоящем докладе приведены результаты более глубокого изучения проблемы гигантского самосжатия ЛОУ и дополнительно изучены изменения спектров ЛОУ при возрастании внешнего давления P в алмазных наковальнях до 45 ГПа.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) ЛОУ, полученного при термическом отжиге детонационных НА ~ 4–5 нм, исследовались в геометрии обратного рассеяния на спектрометре TRIAX 552 Jobin Yvon с CCD детектором при внешних давлениях до 45,5 ГПа и возбуждении излучением λ_L = 514,5 мощностью около 5 мВт. Одновременно изучались также спектры КР монокристаллов алмазных наковален и по частотному смещению линии алмаза 1332 $см^{-1}$ определялись прикладываемые давления. При отсутствии внешнего давления проведены более обширные исследования ЛОУ ~ 20 нм, получаемого путем многократных (~ 10^4) электрических разрядов в углеводородах (C_6H_6, C_6H_{12}, C_4H_{10}, и др., энерговвод до 2 МДж/л) [6]. В этом случае для изучения влияния лазерного излучения на ЛОУ, в том числе на изменение внутреннего самосжатия, использовались возбуждения λ_L = 514,5; 325 и 257 нм мощностью 0,2–3 мВт.

Результаты численного анализа D и G полос в спектрах КР менее и более упорядоченных образцов ЛОУ в случае 514,5 нм показаны на рис. 1*а*, *б*. Кроме известных полос D ≈ 1330–1360 $см^{-1}$ и G ≈ 1560–1590 $см^{-1}$ наблюдаются дополнительные низкочастотные компоненты D(k) ≈ 1170–1240 $см^{-1}$ и G(k) ≈ 1485–1520 $см^{-1}$, соответствующие колебательным состояниям при больших волновых векторах k на границе зоны Бриллюэна (ЗБ). Появление полос D(k) и G(k) связано с ростом размеров элементарных ячеек и процессом сложения фононных веток ω(k).

Наблюдение D(k) полос, однозначно связываемых с sp^3 гибридизацией, указывает на наличие в ЛОУ включений алмазоподобной структуры. Основная сложность в правильной иден-тификации наиболее интенсивной D полосы ЛОУ связана с близостью частот дефектного графита на границе ЗБ и алмазоподобных состояний в центре ЗБ. Нами обнаружено, что с ростом размеров и упорядоченности ЛОУ, интенсивности полос D(k) и G(k) заметно ослабляются при усилении D и G полос (сравни рис. 1*а*, *б*). Это указывает на разную природу D и D(k), а также G и G(k) полос. Именно усиление D полосы при упорядочении структуры ЛОУ показывает, что она в большей степени связана не с дефектностью графитовой структуры внешних оболочек ЛОУ, а с наличием включений алмазоподобной структуры. Наличие алмазного ядра в ЛОУ ~ 2–4 нм подтверждается данными электронной микроскопии, а также наблюдением обертона 2D(k) ~ 2450 $см^{-1}$.

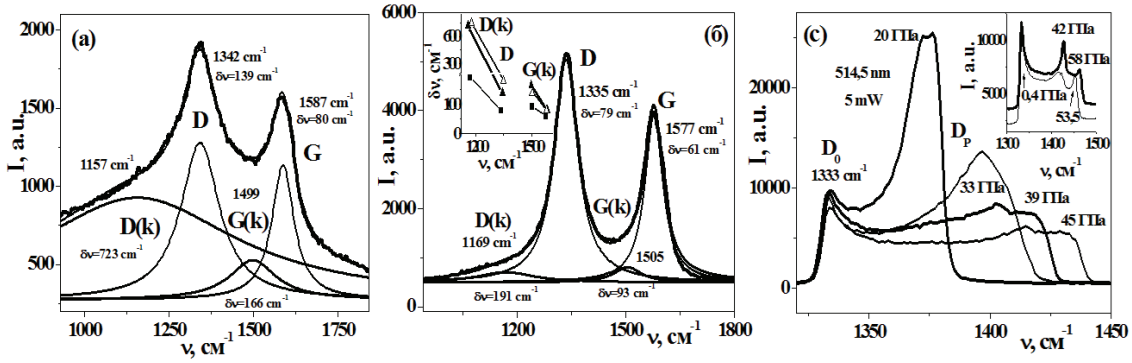


Рис. 1. Результаты численного разложения колебательных D и G полос ЛОУ с разной степенью упорядочения на отдельные компоненты лоренцевой формы (а, б) и изменение спектров КР алмаза наковален при различных внешних давлениях и возрастание давления и усложнение спектров при деформации сдвига на 2000 (вставка) (с)

На разупорядоченность алмазоподобной структуры в ЛОУ указывают большие полуширины δν полос D(k) и D по сравнению с G(k) и G (см. рис. 1*а*). Изменения значений δν для ряда спектров ЛОУ показано на вставке рис. 1*б*. Видно, что в большинстве случаев полуширины полос D(k), D больше чем у G,G(k) полос. Доказательством того, что полосы D(k), D и G, G(k) принадлежат разным структурам, есть уменьшение полуширин D(k), D при одновременном возрастании значений δν для G(k),G полос (см. переход от светлых треугольных символов к темным). Это связано с ростом НА внутри ЛОУ за счет уменьшения графитовой структуры.

Изменения спектров алмаза при вариациях давления P показаны на рис. 1*с*. Видно, что вместе со смещением положения D полосы алмаза до 1370–1440 $см^{-1}$ наблюдаются слабо смещенные линии ~ 1333 $см^{-1}$ при наличии сигнала в широкой области частот. Это показывает наличие широкого диапазона возникающих напряжений на пути распространения лазерного излучения. Характерно, что при приложении давления и деформации сдвига на 200° происходило возрастание давления до 54–58 ГПа [7] и усложнение алмазной полосы, что иллюстрируется вставкой на рис. 1*с*. Весьма существенно, что в этом случае обнаруживается несколько резких пиков КР, показывающих возникновение дискретных изменений структуры алмаза. По нашему мнению это связано с волновой нелинейно-квантовой природой прочности и пластичности твердых тел [8].

В спектрах КР множества изученных ЛОУ мы обнаружили перестройку частот D и G полос при постоянной величине λ_L и более сильную, чем в других углеродных материалах, перестройку D полос при изменении λ_L, что показано на рис. 2*а*. Очень важно, что нами с использованием трех значений λ_L обнаружена взаимосвязь частот полос D(k), D и G(k), G с отношением интенсивностей $\zeta = I(D)/I(G)$ основных компонент D, G. Это неразрывно связано с влиянием УФ излучения 257 и 325 нм на метастабильную алмазо- и графитоподобную структуру. Прежде всего, это проявляется в ослаблении полос ЛОУ D, D(k) для УФ возбуждения, в отличие от усиления D полосы в монокристалле алмаза. Более того, в случае возбуждения обертонов колебательных мод в результате сильного КЭВ запускаются процессы внутреннего самосжатия. Это подтверждается аномальным повышением частот D и двух веток 2а, б D(k) полос при уменьшении $\zeta=I(D)/I(G)$ и одновременном уменьшении частот трех наблюдаемых веток 3а, б, с G полос (см. рис. 2*а*). Уменьшение частоты G полос связано с растянутыми состояниями графита, возникающими в результате образования внутренних НА с повышением плотности. Наблюдаются и сжатые состояния графита, для которых частоты $\nu(G) > 1582$ см$^{-1}$.

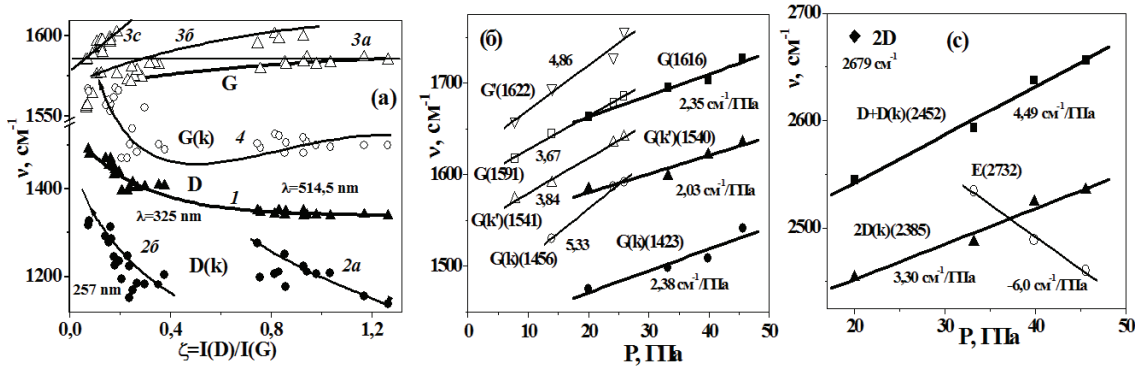


Рис. 2. Зависимости от отношения максимумов D и G полос частот линий D (1) и D(k) (2а, б), G (3а, б, с) и G(k) (4) в спектрах КР множества образцов ЛОУ при λL=514,5; 325 и 257 нм (а), а также зависимости частот разных спектральных компонент G полос ЛОУ в двух сериях экспериментов (б) и частот компонент обертонов 2D, 2D(k), суммарного тона D + D(k) и индуцированных электронных полос E от величины внешнего давления (с)

Интересно, что наблюдаемые изменения частот D полос при λ_L = 514,5; 325 и 257 нм описываются одной функцией $\nu(D) = A + B\exp(-a\zeta)$. Наблюдаемое смещение D полосы ~ 60 см$^{-1}$ при возбуждении 257 нм, а также дополнительное ее смещение при замене 325 нм → 257 нм позволяют сделать корректную оценку величины внутреннего самосжатия. С использованием значения барического сдвига 2,4 см$^{-1}$/ГПа линии алмаза 1332 см$^{-1}$ находим величину внутреннего давления ~ 24 ГПа. Для понимания механизмов самосжатия важное значение имеет изучение полос 2-го порядка. Обнаружено, что при зарождении НА и росте интенсивности D полосы, отрицательные значения ангармонических сдвигов 2D полос $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) < 0$ сменяются аномальным положительным ангармонизмом $\Delta\nu > 0$. Это подтверждается и повышением частот обертона 2G и суммарного тона D + G относительно расчетных значений ($\Delta\nu \approx 10$–20 см$^{-1}$) и указывает на усиление химических связей в возбужденных колебательно-электронных состояниях, что и есть причиной гигантского самосжатия ЛОУ.

В целом ЛОУ действует как нанопресс для образования НА без приложения внешнего давления. Самосжатие НА в ЛОУ приводит к возрастанию ширины фононной зоны НА $\Delta\nu_{ph}$ = D−D(k) от величины 130–140 см$^{-1}$ при 514,5 нм до 220–250 см$^{-1}$ для УФ излучений. Укажем, что частоты G(k) полос проходят через минимум, в результате чего величина G−G(k) от 80 см$^{-1}$ возрастает до 100 см$^{-1}$ и в области сильного самосжатия уменьшается до 40 см$^{-1}$.

Для двух серий экспериментов с использованием давлений P = 8–26 и 20–45,5 ГПа изучены зависимости частот компонент G(k), G(k'), G и G' ~ 1620 см$^{-1}$ от P, что показано на рис. 2*б*. Здесь для каждой компоненты указаны значения dν/dP, а также в скобках значения частот при P = 0. Видно, что величины dν/dP уменьшаются с ростом P и их типичные значения равны 2–3,8 см$^{-1}$/ГПа. На рис. 2*с* показаны зависимости частот обертонов 2D(k), 2D и суммарного тона D + D(k) от P. В эти полосы могут давать вклады как ЛОУ так и алмаз наковален. В этой области присутствует также широкая локальная электронная полоса E, для которой наблюдается уменьшение частоты максимума с ростом P. Следует отметить, что наблюдаемые значения dν/dP в области 2D примерно соответствует удвоенному коэффициенту барического коэффициента для полосы D.

Нами установлен принципиально новый путь sp^2–sp^3 трансформации и преобразования графитоподобных структур ЛОУ в НА. Он связан с линией превращения sp^2–sp^3 в жидкой фазе, начинающейся в особой точке $dP/dT \rightarrow \infty$ линии плавлении графита. Существование жидкого НА подтверждается серией обертонов n = 1–6 низкочастотных колебаний формы «капли» $\nu_n = n\nu_0$, где $\nu_0 \approx 95$ см$^{-1}$. При этом необходимые эффективные значения T и P достигаются в результате нелинейного возбуждения высших колебательных состояний и внутреннего самосжатия. Этот механизм подтверждается наблюдением полос КР отрицательной полярности. Полученные результаты открывают новое направление в изучении углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Banhart F., Ajayan P.M.** // Nature. 1996. V. 382. P. 433–435.
2. **Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 25–29.
3. **Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.** // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 238–244.
4. **Корниенко Н.Е.** // Вестник Киевского университета, сер. физ.-мат. наук. 2006. № 3. С. 489–499.
5. **Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A. et al.** // Optics and Spectroscopy. 2010. V. 109. N 5. P. 742–752.
6. **Кускова Н.И., Рудь А.Д. и др.** // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 57–62.
7. **Бланк В.Д., Денисов В.Н., Захидов А. и др.** // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 1. С. 96–100.
8. **Корниенко Н.Е.** // Материалы 55-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». Харьков. 2014. С. 39–40.

ПРИМЕНЕНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

Костановский А.В., Пронкин А.А.
(ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: pronkin.a.a@gmail.com

В настоящее время интенсивно развивается ультрафиолетовая электроника, применяемая в медицине, энергетике и других отраслях техники. Материалом для тонкопленочного активного элемента в этих устройствах служат широкозонные полупроводники на основе GaP, GaN, ZnS. Последнее время внимание исследователей привлекает алмаз и алмазоподобные пленки, поэтому синтез углеродных пленок на сегодняшний день является актуальной задачей [1].

В нашей ранней работе [2] методом магнетронного распылении графитовой мишени при воздействии на растущий слой углерода излучением от модели абсолютно черного тела (АЧТ) были получены алмазоподобные пленки. Проведенные исследования с использованием оптических фильтров позволили определить рабочий спектральный интервал для получения пленок содержащих порядка 30 % углерода в sp^3-гибридизированном состоянии, а также необходимую минимальную плотность потока излучения на образце, которая составила не менее $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Вт/м^2 в диапазоне длин волн 170–255 нм.

В продолжение указанной работы были выполнены исследования углеродных пленок полученных с источником УФ от дейтериевой лампы DH-2000-FHS. Исследования фазового состава пленок, осажденных с использованием дейтериевой лампы, выявили увеличение концентрации атомов углерода в sp^3-гибридизированном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **May P.W.** // Science. 2008. V. 319. N 5869. P. 1490–1491.
2. **Костановский А.В., Пронкин А.А., Костановский И.А.** // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 7. С. 35–41.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Трусова Е.А.[1], Коцарева К.В.[1], Кириченко А.Н.[2]
([1]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: kotsareva.k@gmail.com

В последние десятилетие наблюдается все возрастающий интерес исследователей к гибридным материалам на основе графена благодаря тому, что комбинирование его с наноструктурами другой природы приводит к появлению новых свойств в результате синергетического взаимодействия [1]. К такому типу новых материалов можно отнести графеновые композиты на основе металлов или оксидов металлов, распределенных на поверхности графена или «окутанные» его полупрозрачными слоями [2]. Композиты на основе графена и ультрадисперсных оксидов металлов являются привлекательными полупродуктами для получения материалов широкого спектра применения: анодов для Li-батарей, суперконденсаторов, транзисторов, катализаторов, солнечных батарей, сенсорных материалов, топливных элементов, электрохромных устройств [3].

Среди множества методов получения ультрадисперсных оксидов металлов хорошо зарекомендовали себя «мокрые» методы синтеза [4]. Они связаны с использованием сравнительно невысоких температур, являются экологически приемлемыми и технологически легко реализуемыми, однако, требуют тщательного подбора условий синтеза и режимов термообработки. Методы получения графена стремительно развиваются, наиболее часто применяется метод Хаммерса, основанный на окислении графита перманганатом калия в серной кислоте, что в свою очередь приводит к разрушению делаколизованной π-системы различными кислород-содержащими группами [5]. Как известно, при восстановлении оксида графена структура графена, как и его свойства не восстанавливаются. Целью нашего исследования является разработка метода получения графеновых композитов в «мягких» условиях.

Композиты получали путем сочетания модифицированного золь-гель метода и приемов сонохимии. В качестве источников металла использовали соли: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36} \cdot 10H_2O$. Обработку графита в водно-органической среде проводили в ультразвуковой (УЗ) ванне мощностью 200 Вт, варьируя продолжительность обработки от 15 мин. до 10 ч и pH среды от 3 до 10. N,N-диметилоктиламин (ДМОА) использовали в качестве стабилизатора золей и суспензии графена. Термообработку полученных коллоидов проводили при 320–340°C на воздухе. Полученные композиты были исследованы с использованием комплекса инструментальных методов: рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), Фурье-ИК-, КРС- и УФ-спектроскопии. В полученных композитах содержание углерода, по данным элементного анализа составляло 1,0–12,0 (± 0,05) вес.%.

Установлено, что оптимальная продолжительность УЗ обработки графита для формирования частиц с преобладанием 1–2-слойного графена составляет 15 мин. При более продолжительной обработке повышается вероятность укрупнения графеновых частиц за счет их слияния. Повышение pH среды от 3 до 10 приводит также к получению более грубых частиц наноуглерода. Частицы C-MoO_3, полученные путем нанесения углерода в ходе 10-ти часовой УЗ обработки графита, состояли из стержней MoO_3, покрытых многослойным графеном (рис. 1*а*); в то время как композитные наночастицы, полученные в течение 15 минутной УЗ обработки графита, имели морфологические

особенности, заключающиеся в том, что кристаллиты MoO_3 были сгруппированы в микрогранулы, «окутанные» тонкими графеновыми слоями (рис. 1*б*). На темнопольной микрофотографии на рис. 1*в* хорошо виден «муар», свидетельствующий о наличии на поверхности микрогранул 1–2-слойного графена.

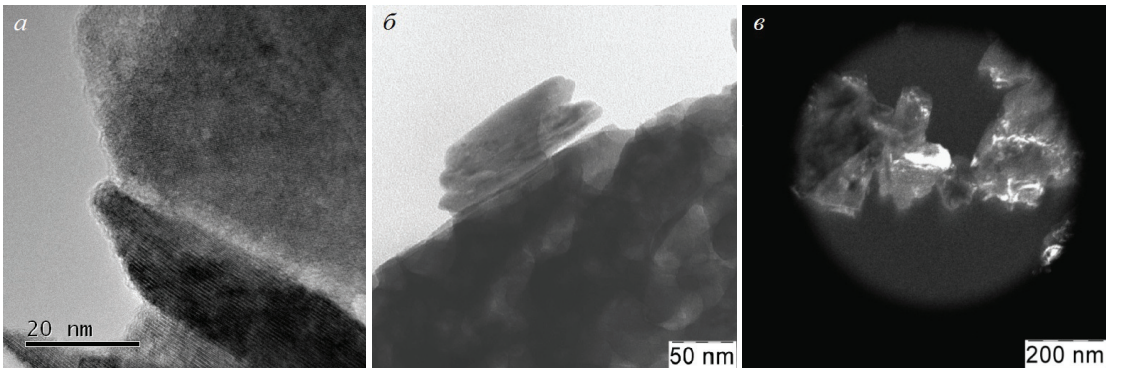


Рис. 1. Полученные методом ПЭМ микрофотографии композитных наночастиц C-MoO_3: *а* – продолжительность УЗ обработки – 10 ч; *б* и *в* – съемку проводили в светлом и темном поле, соответственно, продолжительность УЗ обработки – 15 мин

На рис. 2*а* показан кристаллит MoO_3 внутри оболочки из 1–2-слойного графена, идентифицированного с помощью дифракции электронов (рис. 2*б*).

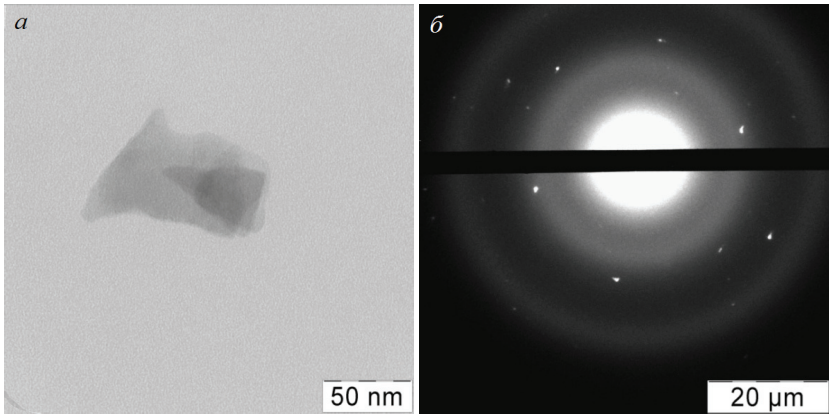


Рис. 2. Микрофотография кристаллита MoO_3 внутри графеновой наночастицы (*а*) и дифракция электронов на этой частице, свидетельствующая о наличии 1–2-слойного графена в ее составе (*б*)

Аналогичным путем синтезированные композитные наночастицы C-WO_3, C-Co_3O_4 и C-NiO состояли из кристаллитов оксидов металлов с размерами около 10 нм, «окутанных» тонкими графеновыми слоями. Данные КРС-спектроскопии и рентгеновской дифракции полностью соответствовали данными ПЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 14-02-00517_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pati S.K., Enoki T., Rao C.N.R.** Graphene and Its Fascinating Attributes. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore. 2011. 287 p.
2. **Walker L.S., Marotto V.R., Rafiee M.A. et al.** // ACSNANO. 2011. V. 5. N 4. P. 3182–3190.
3. **Choi W., Lee J.-W.** Graphene: Synthesis and Applications. Nanomaterials and Their Application Series. CRC Press. 2012. 347 p.
4. **Surhone L.M., Timpledon M.T., Marseken S.F.** Wet Chemistry: Beau Bassin. VDM Publ. House. 2010.
5. **Hummers W.S., Offeman R.E.** // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 50. P. 1339.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА НА ГРАНИЦЕ ВОДА – N,N-ДИМЕТИЛОКТИЛАМИН

Коцарева К.В.[1], Трусова Е.А.[1], Кириченко А.Н.[2], Пережогин И.А.[2]
([1]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: kotsareva.k@gmail.com

Графен и композиты на его основе привлекают большое внимание исследователей и разработчиков новых материалов благодаря уникальным электронным, термическим и механическим свойствам графена, обусловленными его строением, для которого характерно наличие одноатомных слоев атомов углерода в sp^2-гибридизации [1]. Значительное количество работ уже показали потенциал использования графена в различных областях науки и техники, таких как хранение энергии, электронные устройства, создание химических и биологических сенсоров, катализ и т. д. [2]

Методы получения графена стремительно развиваются, наиболее часто применяется метод Хаммерса, основанный на окислении графита перманганатом калия в серной кислоте, что в свою очередь приводит к разрушению делаколизованной π-электронной системы различными кислород-содержащими группами [3]. Установлено, что превращение графена в оксид графена является необратимым процессом, и путем последующего восстановления не удается вернуть ему первоначальную структуру и уникальные электрические свойства [4]. Поэтому создание способов количественного получения графена, не содержащего кислородных групп, является предметом многих исследований нескольких последних лет.

В данной работе графен получали эксфолиацией графеновых листов с поверхности синтетического графита в жидкой среде под действием ультразвука (УЗ). Обработку графита в водно-органической среде проводили в УЗ ванне мощностью 200 Вт, варьируя продолжительность обработки от 15 мин. до 10 ч и pH среды от 3 до 10. N,N-диметилоктиламин (ДМОА) использовали в качестве стабилизатора суспензии графена. Фракции графеновых наночастиц, различающиеся количеством слоев и конфигурацией, были охарактеризованы с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и EELS анализа.

Установлено, что при действии ультразвука на синтетический графит образуются как графеновые листы (2D структура, мембраны), так и многослойные пакеты (наноуглерод). На рис. 1*а* показана микрофотография (ПЭМ) графеновой мембраны, линейные размеры которой превышали 1 мкм, а толщина составляла 10–40 нм.

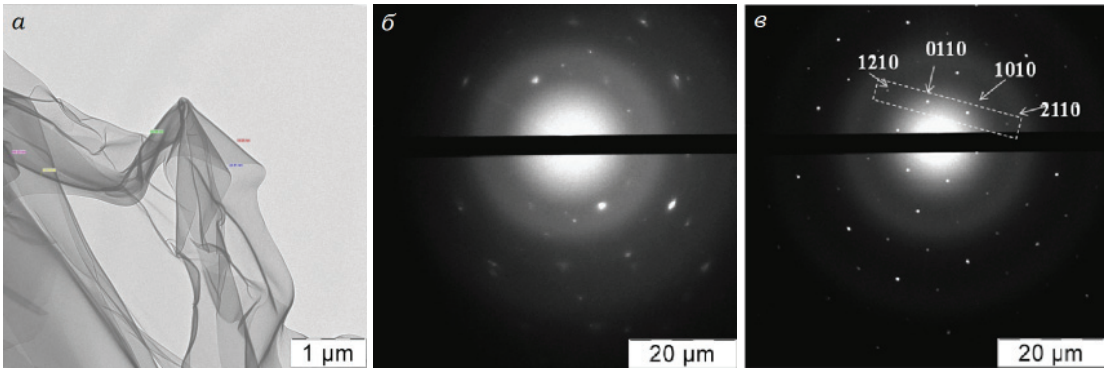


Рис. 1. Полученная с помощью ПЭМ микрофотография синтезированной графеновой мембраны (*а*) и картина дифракция электронов на ней (*б* и *в*)

При ПЭМ анализе в результате высушивания на полимерной подложке мембрана прикреплялась одной стороной к краю опорной сетки. Хаотичность её изгибов обычно связывают со случайным образом распределенными дефектами в слоях. Толщина листа, оцененная на изгибах, составляла 10–40 нм, что соответствовало 20–70 слоям графена. Картина дифракции электронов свидетельствовала о разнонаправленной ориентации слоев, составлявших мембрану, а также о ее переменной толщине (рис. 1*б*). Однако наблюдались и участки одно-двух-слойного графена, о чем свидетельствует картина дифракции электронов (рис. 1*в*), соответствующая гексагональной кристаллической решетке: отношение интенсивностей рефлексов I{1100}/I{2110} >1 [5].

В полученной суспензии в небольших количествах также наблюдалось присутствие 3D пакетов (рис. 2), в которых листы графена были регулярно упакованы в гексагональную структуру, о чем свидетельствует картина дифракции электронов (рис. 2*б*).

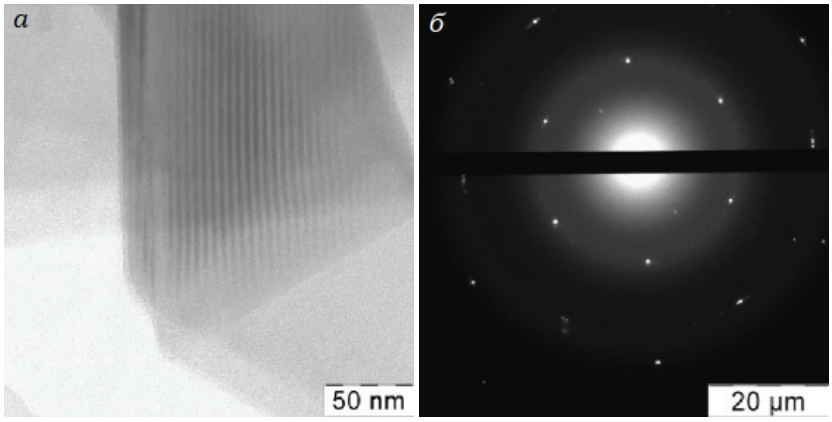


Рис. 2. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, 3D пакета графена (*а*) и дифракция электронов на нем (*б*)

На рис. 3 показаны микрофотографии кластеров графена со стороной до 200 нм. При режиме съемки в темном поле (рис. 2*б*) наблюдается «муаровый узор», свидетельствующий о том, что в данном блоке отдельные листы отдалены друг от друга настолько, что не взаимодействуют между собой, но создают условия для модуляции колебаний одного слоя атомов углерода ближайшим соседним слоем. Картина дифракции электронов на них также соответствует гексагональной кристаллической решетке (рис. 2*в*).

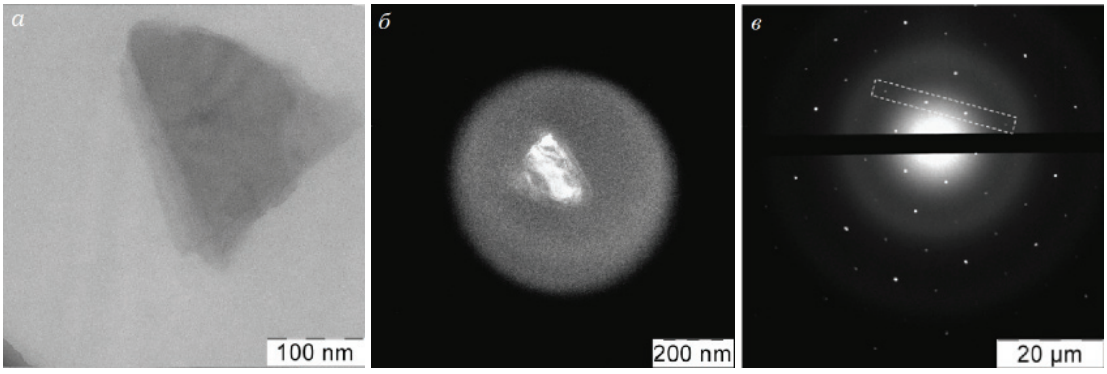


Рис. 3. Микрофотографии наночастицы графена, полученные с помощью ПЭМ в светлом (*а*) и в темном поле (*б*), дифракция электронов на ней (*в*)

Установлено, что оптимальная продолжительность УЗ обработки графита для формирования частиц с преобладанием 1–2-слойного графена составляет 15 мин. При более продолжительной обработке повышается вероятность укрупнения графеновых частиц за счет их слияния. Повышение pH среды от 3 до 10 также приводит к получению более грубых частиц наноуглерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: грант № 14-02-00517_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Geim A.K., Novoselov K.S.** // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183–191.
2. **Pati S.K., Enoki T., Rao C.N.R.** Graphene and Its Fascinating Attributes. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore. 2011. 287 p.
3. **Hummers W.S., Offeman R.E.** // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 50. P. 1339.
4. **Pei S., Cheng H.M.** // Carbon. 2012. V. 50. P. 3210–3228.
5. **Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al.** // Solid State Communications. 2007. V. 143 (1). P. 101–109.

ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кравчук К.С., Гладких Е.В., Маслеников И.И., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: kskrav@gmail.com

Методы измерения механических свойств, основанные на вдавливании индентора, можно разделить на статическое вдавливание и динамическое нагружение. Метод инструментального индентирования является статическим. В рамках данного подхода индентор внедряется в поверхность материала поступательно с постоянной скоростью, с последующим таким же монотонным снятием нагрузки [1].

В динамических методах на монотонное внедрение индентора накладывается колебательное движение с некоторой амплитудой и частотой. Если материал обладает вязкими свойствами, то в колебательной системе индентор-образец возникают потери, приводящие к разности фаз между приложенной силой и перемещением индентора. Измерение квадратурных компонент гармонического смещения позволяет рассчитать значения действительной и мнимой компоненты жесткости, а затем определить величины модулей упругости E’ и модуля потерь E’’, соответствующих синфазной и сдвинутой на 90° компонентам смещения. Типичный диапазон рабочих частот доходит до 50 Гц, однако при учете резонансных параметров зонда возможна работа на частотах до 300 Гц.

Данный метод обладает рядом преимуществ. По сравнению с единичным укалыванием в образец, метод позволяет получить зависимость твердости и модуля упругости практически как непрерывную функцию внедрения зонда в образец. Расчетное значение модуля потерь E’’ также является функцией глубины. С другой стороны, обычный подход [2] предполагает малость амплитуды по сравнению с углублением зонда в поверхность, учитывая, что доступная к измерению и поддержанию амплитуда колебаний индентора должна в несколько раз превышать уровень сейсмических шумов, применимость метода динамического индентирования ограничивается достаточно большими углублениями, существенно (например, более чем на порядок) превышающими уровень шума.

В данной работе были проведены измерения в режиме динамического механического анализа характеристик углеродных пленок, осажденных импульсным источником углеродной плазмы. Параметры образцов приведены в табл.

Таблица

Параметры осаждения углеродных плёнок импульсным источником углеродной плазмы

№ образца	Напряжение, В	Частота импульсов, Гц	Кол-во импульсов	Время осаждения
1	350	5	5000	16 мин 40 сек
2	350	5	4000	13 мин 20 сек
3	350	5	3000	10 мин
4	350	5	2000	6 мин 40 сек
5	350	5	1000	3 мин 20 сек

Результаты измерения твердости углеродных плёнок в зависимости от глубины погружения индентора показаны на рис.

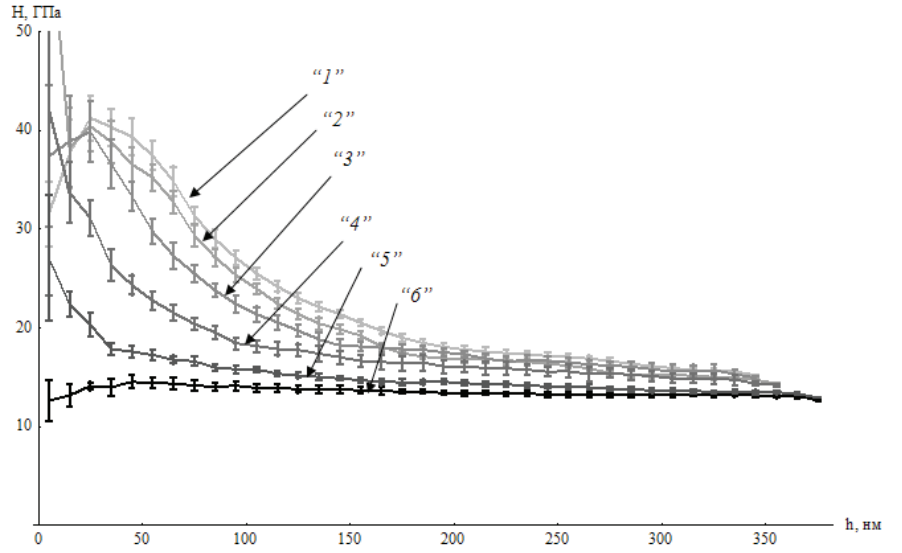


Рис. Значения твёрдости углеродных плёнок в зависимости от глубины погружения индентора. Цифрами “1”–“5” указаны номера образцов, “6” иллюстрирует результаты, полученные на кремнии

Из рис. видно, что в приповерхностном слое (до 50 нм) значения твердости соответствуют значениям для покрытия, а при увеличении глубины стремятся к значениям характеристик кремния Si (черная линия). В приповерхностном слое наблюдается сильный разброс данных для измеренных значений твёрдости, который может быть объяснен шумами в канале изменения силы. Кроме того, на маленьких глубинах (до ~ 30 нм) в нескольких случаях значения твердости оказываются заниженными. Аналогично рассуждениям, приведенным в работе [3], в которой отношение твердости к квадрату модуля упругости измерялось также динамическим методом (отличным от рассматриваемого в данной работе), можно утверждать, что заниженные значения твердости могут быть обусловлены отсутсвием пластической деформации в области контакта индентора с образцом. Данное обстоятельство в свою очередь объясняется затуплением кончика индентора.

Выражаем благодарность Сергею Чепкасову и Александру Золкину из Новосибирского государственного университета за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
2. **Li X., Bhushan B.** // Materials Characterisation. 2002. V. 48. P. 11–36.
3. **Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Loginov B.A., Useinov A.S.** // Instruments Exp. Tech. 2015. V. 58. N 3. P. 438–443.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Красникова И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.
(ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия)
e-mail: tokareva@catalysis.ru

В век нанотехнологий, инноваций и постоянно набирающего темп научно-технического прогресса наиболее востребованными становятся материалы, обладающие уникальными свойствами. Ярким примером служат полимерные композиты (ПКМ), состоящие из полимерной матрицы и волокнистого наполнителя, играющего роль армирующей добавки. Их основные характеристики: низкая плотность, дешевизна, простота обработки и формования, а также коррозионная устойчивость.

Как правило, технология получения армирующих волокон приводит к продукту, который характеризуется сравнительно гладкой поверхностью (близкой к геометрической), которая нуждается в дополнительном модифицировании с целью увеличения степени адгезии в системе «армирующая добавка/полимерная матрица» [1]. Данная проблема характерна как для производства углеродных волокон, так и для различных классов минеральных волокон (базальтовые, арамидные и стекловолокна). Существуют различные подходы к модифицированию макроволокон: частичное окисление поверхности (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление), а также методы химической «пришивки» [2]. В то же время известно, что большинство вариантов обработки поверхности ведут к нарушению структуры материала и как следствие к ухудшению механических характеристик углеродных макроволокон [3]. Поэтому нами предлагается метод обработки, заключающийся в зауглероживании поверхности макроволокна углеродными нановолокнами (УНВ). Результат модифицирования представлен на рисунке.

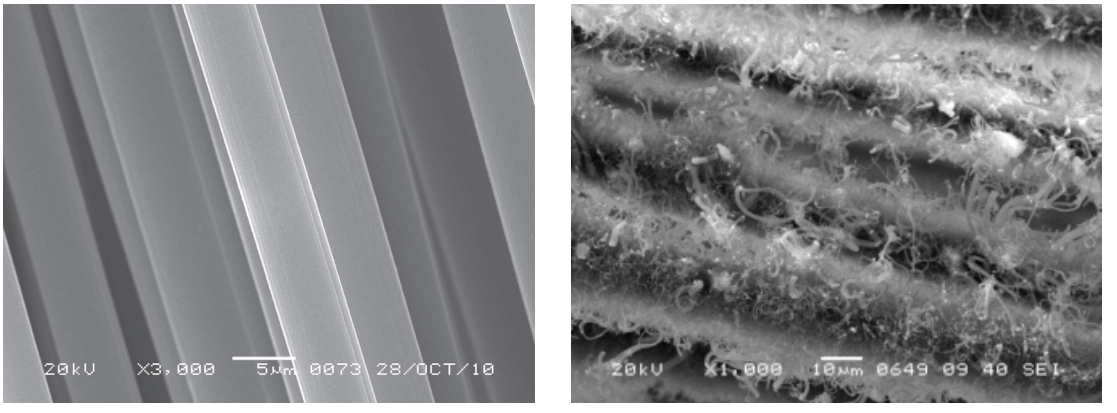


Рис. Снимки СЭМ исходного образца макроволокона (слева)
и углерод-углеродного композита УНВ/МВ (справа)

В ходе исследования была разработана методика модифицирования поверхности макроволокон различной природы с целенаправленным получением нановолокон необходимой длины и морфологии. Изучены особенности формирования углеродного слоя в зависимости от состава макроволокна.

Показано, что предложенная методика позволяет эффективно модифицировать любые варианты изделий из армирующих волокон (фибра, нить и ткань) путем нанесения на их поверхность УНВ.

Таблица

Текстурные характеристики УКН-М 5000, модифицированных путём разложения различных углеводородов (2,5 % Ni, 600°С)

Углеводород	Морфология УНВ	Прирост УНВ, мас. %	S_{BET}, $м^2/г$	
			Исходный образец	После модифицирования
C_2H_4	Перистые нити	24	1,8	25
$C_2H_4Cl_2$		15		30
C_3H_8-C_4H_{10}	К-к нити	19		6

Была изучена кинетика разложения различных углеводородов в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бена. Особое внимание было уделено возможности переработки хлорорганических отходов и попутных нефтяных газов с получением углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов УНВ/МВ при использовании никель и никель медных катализаторов. В таблице приведены основные характеристики продукта на примере углерод-углеродных композитов.

Видно, что модифицирование макроволокон путём выращивания УНВ перистой морфологии приводит к большему увеличению удельной поверхности, чем выращивание на их поверхности УНВ коаксиально-конического типа. В целом следует отметить, что данный способ модифицирования позволяет значительно увеличить SBET исходных макроволокон (от 3 до 14 раз), что, по-видимому, положительно отразится на адгезионных характеристиках макроволокон.

В ходе изучения влияния параметров процесса (тип УВ сырья, температура, режим подачи водорода) были сформулированы рекомендации для эффективного модифицирования макроволокон, в соответствии с которыми был проведен синтез укрупненных партий углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов в реакторе роторного типа. Наработка материала в количестве 20–100 г позволила провести прочностные испытания продукта в составе полимеров (полиэтилена различных марок и политетрафторэтилена), а также бетона.

Было показано, что композиты, содержащие поверхностно-модифицированный наполнитель, характеризуются улучшенными физико-механическими свойствами (~ 20 % по сравнению с исходным ПЭ80) при сохранении достаточной эластичности материала. Другие особенности введения углерод-углеродных и углерод-минеральных нанокомпозитов в состав полимеров и бетонов будут рассмотрены в докладе.

Исследование проводилось при поддержке Российской академии наук (проект ББФ № V.45.3.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Симамура С.** Углеродные волокна. М.: Мир. 1987. 304 с.
2. **Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L. et al.** // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 3520.
3. **Zhang R.L., Huang Y.D., Su D. et al.** // Materials and Design. 2012. V 34. P. 649.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Кряжев Ю.Г.[1, 3], Вольфкович Ю.М.[2], Рычагов А.Ю.[2], Солодовниченко В.С.[1, 3], Дроздов В.А.[1, 3], Лихолобов В.А.[1, 3]

([1]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия;
[3]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Актуальным направлением в области синтеза функциональных углеродных материалов является придание им заданных свойств путем введения гетероатомов в структуру углерода или встраивания дисперсных (в том числе нанодисперсных) модификаторов в углеродную матрицу. В частности, в электрохимических суперконденсаторах (ЭХСК) [1] используются высокодисперсные углеродные электроды с большой удельной поверхностью ~ от 500 до 3000 м^2/г. В общем случае электрохимическая емкость пористых углеродных электродов складывается из емкости двойного электрического слоя (ДЭС) и псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций, в большинстве случаев протекающих за счет поверхностных групп, присутствующих в углеродном материале. Таким образом, в общем случае для использования в ЭХСК предпочтительны высокопористые и высокодисперсные углеродные материалы, содержащие способные к редокс-реакциям гетероатомные группы. Кроме того, показано, что для ЭХСК предпочтительно использование углеродных мезо- и микро-пористых углеродных материалов, у которых доли удельной поверхности мезо- и микропор сравнимы между собой [2, 3].

Одним из перспективных путей решения подобных задач является низкотемпературный синтез углеродных материалов, основанный на формировании углеродных структур при относительно низких температурах (до 400°С) за счет межцепной конденсации реакционноспособных полимеров с системой сопряжения (ПСС), которые образуются при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ) и хлорированный ПВХ (ХПВХ) [4]. Осуществление дегидрохлорирования под действием оснований в растворах хлорполимеров позволяет в мягких условиях вводить модифицирующие добавки в прекурсор углерода на стадии синтеза ПСС.

В данной работе в качестве нанодисперсных модификаторов углеродного материала были использованы восстановленный оксид графита (ВОГ) и углеродные нановолокна, допированные азотом (N-УНВ). ВОГ получали «взрывным» восстановлением при 700–750°Соксида графита, полученного окислением графита нитратом натрия и перманганатом калия в концентрированной серной кислоте. N-УНВ получали каталитическим синтезом углеродных нановолокон при разложении этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu катализаторе [5].

Указанные добавки в количестве 10 % от массы исходного полимера вводили в виде стабилизированной ультразвукой обработкой дисперсии в реакционную смесь на стадии дегидрохлорирования ПВХ или хлорированного ПВХ в присутствии КОН в среде тетрагидрофурана или диметилсульфоксида. В результате были выделены аддукты ПСС – ВОГ и ПСС – N-УНВ, а их последующая термообработка (карбонизация при 400°С и активация H_2O или CO_2 при 900°С) привела к образованию высокопористых углерод-углеродных нанокомпозитов с углеродными наночастицами, встроенными в аморфную углеродную матрицу. Анализ изотерм низкотемпературной адсорбции азота показал, что удельная поверхность полученных материалов превышает 1000 м^2/г при сопоставимых

значениях объема микро- и мезопор с преобладанием последних (табл.).

Таблица

Параметры пористой структуры полученных углеродных нанокомпозитов

Исходный хлорполимер	Модифицирующая добавка	$S_{БЕТ}$, $м^2/г$	$V_{МИКРО}$, $см^3/г$	$V_{МЕЗО}$, $см^3/г$	$D_{МЕЗО}$, Å
ПВХ	ВОГ	1790	0,62	0,8	130
ХПВХ	N-УНВ	1100	0,45	0,61	160

Данные просвечива-ющей и сканирующей электронной микроскопии показали, что полученные материалы представляют собой пористую углеродную матрицу с аморфной структурой графеновых слоёв, в которой распределены наноразмерные углеродные частицы, соответствующие использованным модифицирующим добавкам. В случае ВОГ наблюдаются конгломераты (пакеты) типа «смятые листы бумаги», графеновые слои в которых имеют более высокую степень упорядоченности, чем матрица. Количество слоёв в этих образованиях составляет от 10 до 20, а межслоевые расстояния в них находятся в диапазоне 0,38–0,42 нм. Композиты, полученные с добавкой N-УНВ, содержат встроенные в пористую углеродную матрицу изолированные углеродные нановолокна, описанные в работе [5]. Углеродная матрица характеризуется типичной для аморфного углерода картиной разупорядоченных графеновых слоёв, но содержит глобулярные образования («клубки») размерами от 10 до 100 нм. Наблюдаемые пустоты между «клубками» и пакетами графеновых слоёв являются отражением развитой мезопористой структуры. Размеры конгломератов, определённые методом сканирующей микроскопии, варьируются в диапазоне от 2 до 10 мкм.

Электрохимическое исследование образцов проводилось методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием потенциостата ПИ-50-Pro и импедасметра Z-500-Pro (компании Elins). Исследование осуществлялось в лабораторной тефлоновой ячейке суперконденсатора. В качестве рабочих электролитов использовались водные растворы: H_2SO_4 (0,5 М), $LiClO_4$ (1 М) и КОН (6 М).

Для композита ХПВХ – N-УНВ в 0,5 М H_2SO_4 форма ЦВА кривых, близкая к прямоугольной, позволяет сделать вывод о том, что КПД по энергии данного материала может превышать КПД классических микропористых углей. Рост катодной поляризации не приводит к росту анодной емкости, что отличает данный материал от классических микропористых активированных углей. На ЦВА кривых наблюдается ряд явных и скрытых максимумов, что обусловлено наличием поверхностных функциональных групп разной природы. Одной из особенностей данного материала является значительный рост емкости от 100 Ф/г до 200 Ф/г при электрохимическом окислении, вероятно, обусловленный редокс-реакциями поверхностных групп. Согласно полученным электрохимическим данным, указанный композитный материал при удешевлении технологии его производства может быть рекомендован для суперконденсаторов, применяемых для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей. Это обусловлено достаточно высоким КПД по энергии. После окисления данный материал может быть рекомендован для тяговых (энергетических) ЭХСК. Это обусловлено его достаточно высокой удельной емкостью.

Для композита ПВХ-ВОГ применительно к его использованию в ЭХСК наибольший интерес представляют щелочные и pH-нейтральные электролиты. Форма ЦВА кривых, близкая к прямоугольной, свидетельствует об основном вкладе емкости ДЭС в суммарную емкость (рис.). Основным преимуществом щелочных электролитов (в частности, КОН) является высокая удельная емкость и низкий саморазряд. Основным преимуществом pH-нейтральных электролитов (в частности, $LiClO_4$) является большое «окно» потенциалов (более 1500 мВ), позволяющее получать высокие (для водных электролитов) величины энергии (рис.). К негативным особенностям относиться высокий саморазряд. Средняя

удельная емкость по двум электролитам близка или превышает 100 Ф/г, что позволяет рассматривать его как материал, способный использоваться в ЭХСК энергетического типа.

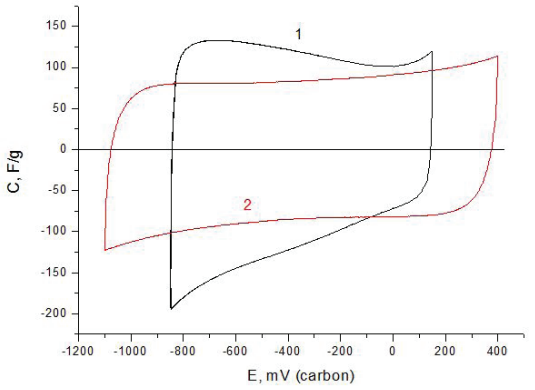


Рис. Циклические вольтфарадные кривые, для композита ПВХ-ВОГ при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, пересчитанные на величину удельной емкости для разных электролитов: 1 – KOH (6M); 2 – $LiClO_4$ (1M)

Для щелочного электролита показано наличие двух параллельных процессов заряжения с различными характерными временами заряжения. Соотношение средних емкостей медленного и быстрого процессов близко к 2:1 соответственно. Скорость заряжения медленного процесса зависит от потенциала (возрастает по мере смещения в отрицательную сторону). Суммарная емкость обеих процессов линейно возрастает при смещении потенциала в отрицательную сторону. Показано, что «окно потенциалов» обратимого заряжения для электролита на основе перхлората лития более чем в два раза превосходит «окно», наблюдаемое для щелочи и кислоты. Кроме относительно высокой емкости этот композит показал высокую устойчивость к глубоким катодным и анодным поляризациям, что может говорить о значительной ресурсной устойчивости данного электродного материала. Существенным его достоинством является также высокая обратимость заряд-разрядных процессов, что также позволяет рассматривать его как перспективный материал для создания ЭХСК с высоким энергетическим КПД.

Высокие значения удельной емкости 100–200 Ф/г, наблюдаемые для образцов описанных нанокомпозитных материалов коррелируют с параметрами их пористой структуры, но могут быть связаны и с наличием гетероатомов азота (в N-УНВ) и кислорода (в ВОГ) в использованных нанодисперсных компонентах, а также гетерогенностью структуры полученных композитов как на микро-, так и наноразмерном уровне, что может способствовать накоплению электрического заряда.

Авторы выражают благодарность О.Ю. Подъячевой (Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова) и В.П. Мельникову (Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова) за синтез образцов N-УНВ и ВОГ, соответственно, и ценное обсуждение.

Исследование композитов методами физико-химического анализа выполнено с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН, г. Омск.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00018).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M.** Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. N.J. 2015.
2. **Volfkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhalin A.A., Bagotsky V.S.** // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1351–1363.
3. **Volfkovich Yu.M., Bograchev D.A., Rychagov A.Yu. et al.** // J. Solid state electrochem. 2015. V. 19. P. 2771–2779.
4. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др.** // Изв. Акад. Наук. Серия химическая. 2015. № 11. С. 1–4.
5. **Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. et al.** // Carbon. 2007. V. 45. P. 1808–1820.

«ХОЛОДНЫЙ» СИНТЕЗ УГЛЕРОДА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА, ВЫВЕДЕННОГО В АТМОСФЕРУ

Кряжев Ю.Г.[1, 3], Коваль Н.Н.[2], Воробьев М.С.[2], Солодовниченко В.С.[1, 3], Тренихин М.В.[1, 3], Сулакшин С.А.[2], Лихолобов В.А.[1, 3]

([1]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия;
[3]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Радиационно-химические превращения природных и синтетических полимеров могут явиться альтернативой общепринятым технологиям получения углеродных материалов путем высокотемпературной обработки органического сырья. Необходимым условием решения этой задачи является создание пригодных для промышленного применения источников ионизирующего излучения высокой мощности, достаточной для обеспечения глубокой трансформации структуры исходного полимера, направленных на отщепление атомов и групп, препятствующих формированию углеродных цепей и их конденсации.

В данной работе исследовалась возможность использования разработанного в ИСЭ СО РАН импульсно-периодического широкоапертурного ускорителя электронов «ДУЭТ» для формирования углеродных структур в поливинилхлориде (ПВХ) – одном из наиболее доступных в крупнотоннажном масштабе полимерных материалов.

Ускоритель электронов «ДУЭТ» снабжен плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы эмиссионной плазмы и выводом пучка большого сечения (750×150 мм^2) в атмосферу (рис. 1) [1].

Выбор ПВХ в качестве объекта исследования обусловлен не только его доступностью, но и высоким (более 60 % масс.) содержанием хлора, отщепление которого по реакции дегидрохлорирования приводит к образованию из ПВХ обогащенных углеродом полимеров с системой сопряженных кратных углерод-углеродных связей [2]. Кроме того, сообщалось, что при облучении ПВХ γ-лучами (^{60}Co) использование дозы облучения выше 10 МГр позволяет получить частично кристаллические углеродоподобные структуры [3], повышение дозы облучения до 20 МГр может приводить к формированию углеродных нанопроволок, нанотрубок и луковичных структур [4].

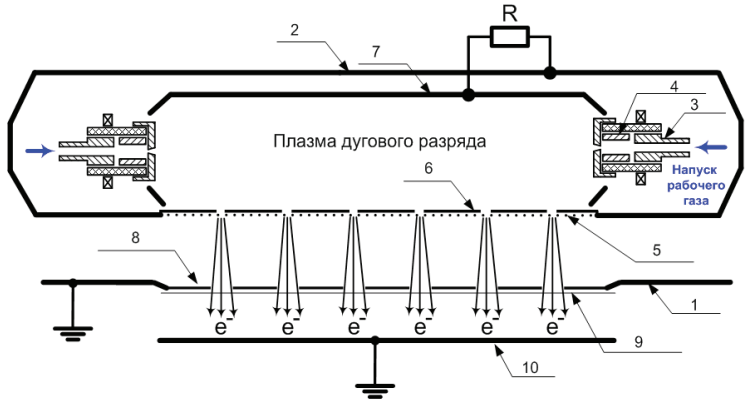


Рис. 1. Схема макета широкоапертурного ускорителя электронов с многоапертурным плазменным катодом: 1 – вакуумная камера; 2 – плазменный катод; 3 – поджигающий электрод; 4 – цилиндрический магниевый катод; 5 – эмиссионная сетка; 6 – металлическая маска; 7 – полый анод; 8 – опорная решетка; 9 – выводная фольга; 10 – подложка для образцов

Эксперименты по облучению электронным потоком на ускорителе электронов «ДУЭТ» проводились на образцах пленки из ПВХ толщиной ≈ 200 мкм, диаметром ≈ (50–60) мм, которые укладывались на медную подложку 10, расположенную на расстоянии ≈ 40 мм от выводной фольги 9 (рис. 1) при следующих параметрах: ускоряющее напряжение U_0 = 160 кВ, амплитуда тока пучка (в атмосфере) $I_п$ ≈ 5 А, длительность импульсов тока пучка t = 40 мкс, частота следования импульсов f = 2 $с^{-1}$, количество импульсов N = 2100, максимальная импульсная мощность пучка (в атмосфере) составляла $P_{имп}$ ≈ 800 кВт, а средняя мощность выведенного в атмосферу в пучка не превышала $P_{ср}$ < 100 Вт. В указанном режиме за 1 импульс тока пучка в атмосферу выводится электронный пучок с энергией E_1 ≈ 25 Дж, а суммарная энергия пучка за 2100 импульсов составляет $E_{ср}$ ≈ 50 кДж.

Общее время обработки ПВХ пучком электронов не превышало 10 мин. Средняя температура образцов за время облучения увеличивалась от комнатной не более чем на 50°С. При этом первоначально прозрачные бесцветные образцы приобретали черную окраску, но не наблюдалось нарушения их целостности и геометрической формы.

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в образцах плёнки ПВХ после облучения пучком электронов наблюдаются агрегаты частиц геометрически неправильных форм. Электронограммы, полученные от таких частиц имеют вид диффузного кольца, что характерно для аморфного состояния вещества (рис. 2).

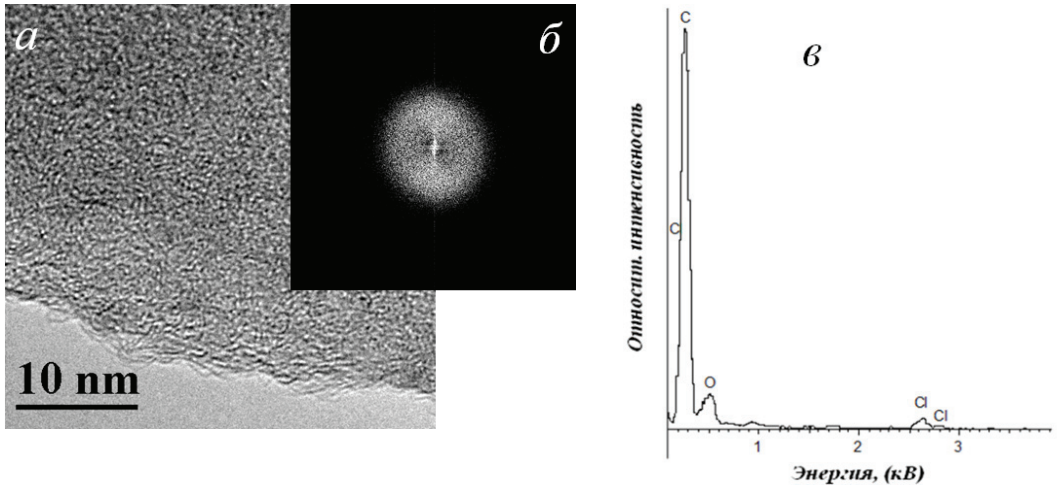


Рис. 2. Результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии плёнки ПВХ после облучения пучком электронов: аморфная структура плёнки ПВХ – (*а*);
электронограмма плёнки – (*б*);
рентгеновский спектр данного участка – (*в*)

По результатам полуколичественного рентгеновского анализа концентрация углерода в плёнке составляет 92 %, кислорода – 6 %, хлора – 2 %. Наличие кислорода в полученном материале объясняется его частичным окислением в процессе облучения в воздушной среде с образованием кислородсодержащих групп.

Трансформация ПВХ в аморфный углерод при электронном облучении в выбранных экспериментальных условиях подтверждена также методами спектроскопии КРС и ЯМР ^{13}C.

Таким образом, можно заключить, что облучённый ПВХ представляет собой аморфный углеродный материал. Формирование углеродных структур обусловлено

стимулированными электронным облучением процессами дегидрохлорирования макромолекул хлорполимера (содержание Cl в исходном ПВХ составляло около 57 % масс.) и последующей межцепной конденсацией образующихся полиеновых цепей по схеме, представленной на рис. 3.

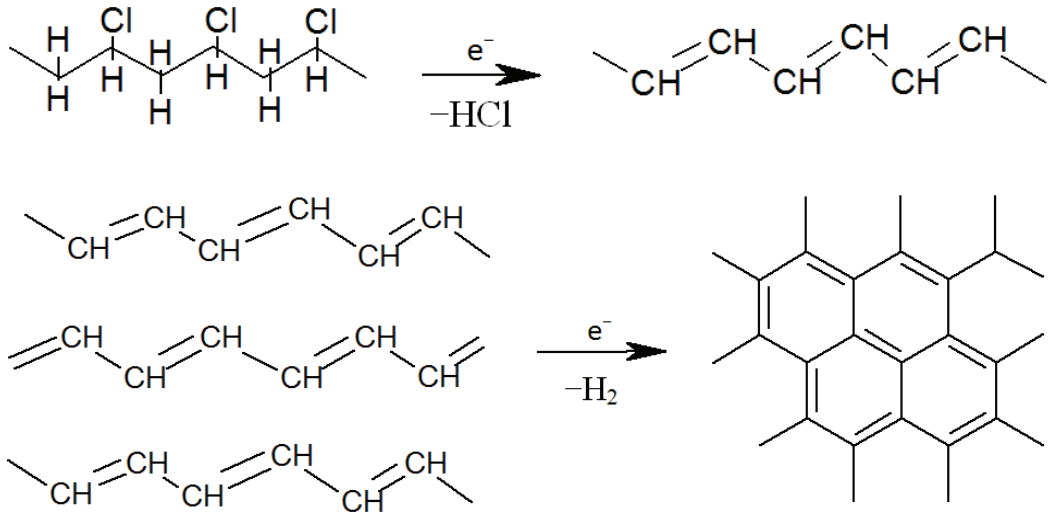


Рис. 3. Схема трансформации ПВХ в углеродные наноструктуры в результате импульсного электронного облучения

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00018).

Исследование материалов методами физико-химического анализа выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А.** // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112–120.
2. **Берлин А.А. и др.** Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. 271 с.
3. **Adem E., Avalos-Borjai M., Cota L., Burillo G.** // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 39. N 5. P. 397–400.
4. **Adem E., Galvan D.H., Cota L., Burillo G.** // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. N 3. P. 179–185.

РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КОЛЛОИДНО-ГРАФИТОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Кузнецова Н.Ю., Финаенов А.И., Яковлев А.В., Рачковский А.С., Краснов В.В.
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия)
e-mail: Kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru

Получение коллоидно-графитового препарата (КГП) в последнее время находит широкое применение в различных областях науки и производства. Их можно условно разделить на сухие и стабилизированные КГП. Стабилизированные КГП широко применяются в таких областях как смазка штампов и матриц для горячей штамповки, в литье металла и стекла с целью хорошего отделения изделий от поверхности используемого оборудования, в качестве электропроводных покрытий, в сухом виде используется в качестве смазок, а также как добавка в смазки и композиты [1].

Получение электрохимическим способом КГП в настоящий момент является наиболее интересным направлением за счет свойств, проявляемых в стабилизированном состоянии. В зависимости от функционального назначения к покрытиям из КГП предъявляются требования по электропроводности, адгезии, пористости. Пленкообразующие свойства зависят, прежде всего от состава и концентрации поверхносто-функциональных групп (ПФГ) на углеродных частицах. Наличие в составе ПФГ большого количества кислородсодержащих групп, обеспечивает при высыхании КГП срастание в пленки[2].

Нами показана возможность получения КГП с высокой пленкообразующей способностью, на различных основах, электрохимическим способом с введением дополнительной механической обработки. Получение КГП осуществлялось в лабораторных условиях в системе графит-серная кислота. Для исследования был выбран графит марки КНР среднечешуйчатый химически очищенный, из которого готовилась суспензия 94 % H_2SO_4, для наибольшего расслоения частиц графита соотношение суспензии принимали 1:1,8. Далее проводили электрохимическое окисление, затем переокисление с дополнительным механическим измельчением, которое проводилось в электрохимическом реакторе.

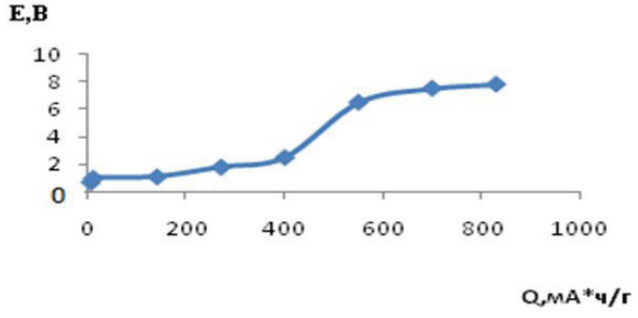


Рис. Зависимость потенциала синтеза суспензионного электрода от сообщенной емкости (94 % H_2SO_4, $m_{гр}$ = 2 г) при гальваностатической обработке током I = 200 мА

Исследование суспензионных графитовых электродов показали значительное увеличение скорости электродного процесса выраженного в меньших значениях потенциала графита при равных плотностях тока в гальваностатической обработке (рис.).

Как показали экспериментальные результаты, наиболее приемлемым режимом получения КГП, согласно результатам, приведенным в табл., являются следующие.

Таблица

Изменение сообщенной емкости во времени при гальваностатической обработке (I = 100 мА)

Вид электрода	Масса графита, г	Емкость мА*ч/г при времени, ч		
Суспензионный	2	5	7	8,5
		552	690	828

Синтез переокисленного бисульфата графита (БГ) с сообщением емкости 700÷750 мА*ч/г с дальнейшим его механическим измельчением приводит к увеличению выхода КГП.

Исследования показали, что при использовании суспензий графит-кислота в соотношении 1:1,8 и с сообщением емкости не менее 500 мА*ч/г при получении КГП позволяет значительно повысить выход получаемого продукта (до 60 %), с хорошей адгезией к покрываемой поверхности и хорошим состоянием поверхности образующихся пленок.

Введение механического измельчения переокисленного БГ и дальнейшее измельчение при гидролизе позволяет существенно повысить выход КГП. В данном случае БГ выступает в роли окислителя и способствует окислению поверхности на изломах графитовых частиц, которые далее принимают участие в образовании коллоидных сплошных пленок.

Исследовав покрытия из КГП, результаты показали, что более равномерные и прочные покрытия образуются при содержании твердой фазы не более 1÷4 %

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лютин Л.В., Захарова Г.В.** Коллоидный графит. М.: Институт прикладной минералогии. 1932. С. 68–75.
2. **Краснов А.В.** Электрохимический синтез бисульфата графита на основе суспензий графит-серная кислота. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Саратов. 2004. С. 20.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ДЕФОРМИРОВАННОГО КАРБИДА БОРА

Кульницкий Б.А.[1, 2], Анненков М.Р.[1, 2], Бланк В.Д.[1, 2],
Овсянников Д.А.[1], Пережогин И.А.[1, 2], Попов М.Ю.[1, 2]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт
(государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: boris@tisnum.ru

В работе исследованы особенности структуры карбида бора, деформированного в шаровой мельнице. Показано, что обработка карбида бора ведет к измельчению и растрескиванию частиц по плоскостям $\{20\text{-}21\}_h$, тогда как такая же обработка в присутствии большого количества частиц кремния приводит к двойникованию по плоскостям $\{10\text{-}11\}_h$. Обнаружены дефекты по плоскости $(10\text{-}14)_h$, представляющие собой искривленные дефекты упаковки.

Как известно, кристаллическая решетка карбида бора может быть представлена двояко: в ромбоэдрических координатах с параметрами: a = 0,516 нм и α = 65,7°, и в гексагональных координатах с параметрами: a = 0,56 нм, c = 1,207 нм. Карбид бора обладает чрезвычайно широким комплексом интересных химических, физических и механических свойств [1]. Благодаря этому он широко используется в современной технике. Высокотвердые керамики используются в условиях, сопряженных с интенсивными ударными воздействиями, в связи с чем, необходимо знать их прочностные свойства при ударных нагрузках. В настоящей работе проведены исследования по деформации карбида бора. Был выбран метод деформирования карбида бора с использованием планетарной мельницы. Была использована Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line с керамическим барабаном и размольными шарами из Si_3N_4. В некоторых случаях в планетарную мельницу помещали смесь карбида бора с кремнием. Полученные образцы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010, оборудованном EDS и EELS приставками. В результате взаимодействия релаксация напряжений приводит к выделению тепла, образованию дефектов, разрыву и образованию новых химических связей.

Электронно-микроскопические исследования показали, что образцы после всех видов обработки содержали трещины. Обработка чистого карбида бора не выявила ни двойников, ни политипов. При обработке происходило только измельчение и растрескивание. Такое же растрескивание встречалось во всех остальных образцах, но одновременно в образцах, подвергшихся обработке в условиях максимального преобладания кремния, наблюдались и двойники. Поскольку частицы карбида бора составляли в этих опытах небольшой процент от общего количества материала, подвергшегося размолу, фактически частицы карбида бора окружены порошком кремния, и деформировались через слой кремния. В такой системе кремний может выполнять роль среды, передающей давление (деформацию) во время размола. По-видимому, этот способ обработки и ответственен за появление двойников в карбиде бора. На рис. 1 показан фрагмент частицы, содержащей двойники. Как следует из соответствующей микродифракционной картины (вставка), плоскостью двойникования является плоскость $\{10\text{-}11\}_h$. На рис. 2 показаны слегка искаженные параллельные линии в карбиде бора. Они напоминают трещины. Кристаллическая структура слева и справа от линий одинаковая, но они слегка разориентированы. Это видно из микродифракционной картины (на вставке). Рефлексы – сдвоенные и слегка уширенные. Линии лежат в плоскости $\{20\text{-}21\}_h$. Всего мы исследовали 16 частиц, содержащих подобные деформационные полосы. В 12 случаях полосы лежали в плоскостях $\{20\text{-}21\}_h$.

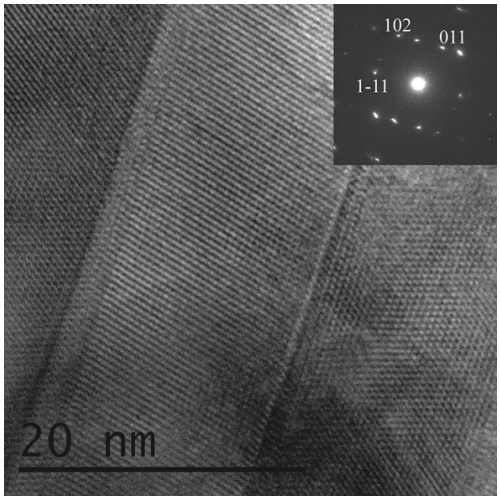


Рис. 1. Двойники в карбиде бора по плоскости $\{10\text{-}11\}_h$

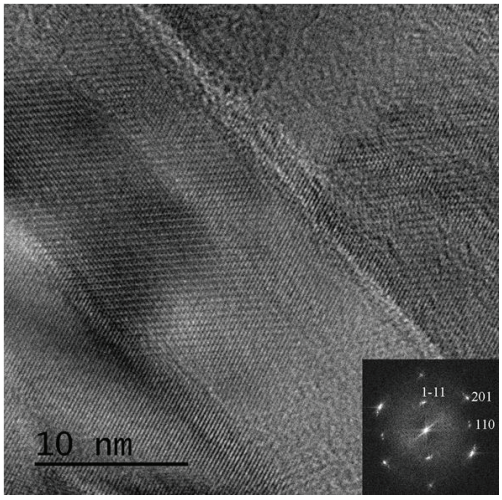


Рис. 2. Трещины в карбиде бора в плоскостях $\{20\text{-}21\}_h$

Также были обнаружены дефекты по плоскости $\{10\text{-}14\}_h$. Отличие этих дефектов от дефектов, представленных на рисунках, заключается в том, что следов деформации много на небольшом участке. Все они параллельны. Но при этом искажен весь кристалл. Об этом свидетельствуют и тяжи, проходящие через рефлексы на дифракции. Более всего такая структура похожа на дефекты упаковки. Разница в том, что они сильно искривлены. По-видимому, причиной таких искривлений является деформация икосаэдров, состоящих из атомов бора, которые наряду с цепочками атомов углерода составляют кристаллическую решетку карбида бора. Именно наличие таких икосаэдров отличает карбид бора от большинства материалов, содержащих традиционные дефекты упаковки. Плоскость $(10\text{-}14)_h$ проходит через средний атом цепочки из трех атомов. Такая цепочка может состоять из трех атомов углерода, а может содержать и атомы бора. Таким образом, всего обнаружены три системы плоскостей, которые участвуют в процессе деформации решетки карбида бора.

Была построена матрица ориентационного соотношения ромбоэдрического и гексагонального базисов карбида бора. Анализ показал, что шести плоскостям двойникования $\{10\text{-}11\}_h$ соответствуют по три плоскости $\{100\}_r$ и $\{221\}_r$. В свою очередь плоскостям $\{20\text{-}21\}_h$ соответствуют плоскости $\{111\}_r$ и $\{511\}_r$, а плоскостям $\{10\text{-}14\}_h$ соответствуют плоскости $\{211\}_r$ и $\{552\}_r$. Так, при двойниковании плоскости $\{100\}_r$ превращаются в плоскости $\{221\}_r$, плоскости $\{111\}_r$ – в $\{511\}_r$ и плоскости $\{211\}_r$ – в $\{552\}_r$. Трещины $\{20\text{-}21\}_h$ в ромбоэдрической решетке оказываются перпендикулярными всем плоскостям $\{11\text{-}1\}_r$, кроме одной, (111), которая перпендикулярна большой пространственной диагонали ромбоэдрической решетки. Плоскости $\{20\text{-}21\}_h$ не содержат ни цепочек, ни соединенных между собой икосаэдров, т. е. для образования трещин нет необходимости разрушать сильные связи.

Таким образом, методами (HRTEM) электронной микроскопии исследованы особенности структуры карбида бора, деформированного в шаровой мельнице. Обнаружены три вида дефектов: узкие (порядка 1 нм) трещины по плоскостям $\{20\text{-}21\}_h$, двойники по плоскостям двойникования $\{10\text{-}11\}_h$ и дефекты по плоскости $(10\text{-}14)_h$, представляющие собой искривленные дефекты упаковки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M.** // J. Am. Cher. Soc. 2011. V. 94. P. 3605–3628.

НАНОДИСПЕРСНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ И КОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ФТОРОПЛАСТА В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

Курявый В.Г.[1], Бузник В.М.[2], Ткаченко И.А.[1], Зверев Г.А.[1]
([1]ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия;
[2]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: kvg@ich.dvo.ru

Введение

Известно, что сажи, полученные различными методами, могут существенно различаться содержанием наночастиц различных аллотропных модификаций углерода (таких как фуллерены, нанотрубки, графен, графеновые наноленты, нанографит и др.), своей рабочей поверхностью, могут включать изолированные в углеродной матрице наночастицы разных элементов. Тем самым варьируются функциональные свойства углеродного материала. В данной работе получен аналог сажи из фторопласта. Применен метод сжигания фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда, инициированного на воздухе при обычных условиях. Использовались электроды различного состава. Изучены строение и некоторые свойства полученных образцов. Образцы, полученные с Cu-электродами, изучались до и после термической обработки.

1. Строение, состав и свойства полученных образцов

1.1. Образцы, полученные при использовании угольных электродов (С-электродов) (образец 1). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образец содержит цепочечные нанофибриллы, составленные из блоков с поперечными размерам ~ 50 нм, в массу блоков вкраплены наночастицы размерами 5–10 нм (рис. 1*а*). По данным ЭДС нанофибриллы содержат С (более 90 ат. %), F (до 6 ат. %), O (до 5 ат. %). В спектре РФА присутствует рефлекс отвечающий политетрафторэтилену (ПТФЭ) (рис. 1*е*). КР спектр (рис. 1*ж*) составлен из характерных для ряда углеродных материалов линии G и D, отвечающих по параметрам своих относительных интенсивностей ($J_D > J_G$) и ширин ($\Delta J_D > \Delta J_G$) содержанию в образце наноразмерных разъупорядоченных графитоподобных структур. Линии от ПТФЭ в спектре КР отсутствуют, вероятно, из-за его малого содержания в образце. Из сопоставления полученных данных следует вывод, что нами синтезирован незначительно окисленный углерод-углеродный–фторопластовый нанокомпозит, содержащий аморфный углерод, нанографит, наноразмерный фторопласт, и изолированные углеродные либо фторуглеродные наночастицы, размерами менее 5–10 нм.

1.1.2. Магнитные свойства образцов полученных с С-электродами. Изучались температурная зависимость магнитной восприимчивости (M(T)) полученного нанокомпозита (рис. 1*з*) и её полевые зависимости (M(H)) при T = 300 K и T = 2 K (рис. 1*и*, *к*). При различных температурах на M(T) и M(H) проявляются признаки парамагнетизма (ПМ), диамагнетизма (ДМ) и ферромагнетизма (ФМ) либо антиферромагнетизма (АФМ) образца. ПМ проявляется в резком возрастании M при приближении к T = 0 K, ДМ – при T = 300 K в M < 0 и в части кривой M(H), уходящей линейно без насыщения в отрицательные значения при увеличении H. ФМ либо АФМ компонента при T = 300 K фиксируется по наличию петли гистерезиса с H_c = 40 О.е. При T = 4 K кривая M(H) отвечает линейно возрастающей положительной зависимости характерной для парамагнетика с наложением слабо выраженной петли гистерезиса от ФМ либо АФМ (H_c = −13 О.е. и H_c = 21 О.е). На кривой M(T) имеется ряд особенностей: ступенькообразное изменение M при 58 K и небольшие скачки M в области

170 K < T < 270 K. Изменение при 58 K по своему виду характерно для возникновения в образце ФМ или АФМ состояния, природа скачков требует дополнительного изучения. Разнообразие видов магнитных компонент может быть объяснено существованием в рассматриваемом нанодисперсном образце различных углеродных либо фторуглеродных наноразмерных обьектов с разным электронным строением. К одним из них могут быть отнесены наночастицы размерами 5–10 нм, зафиксированные методом ПЭМ (рис. 1*а*). Можно предположить, что переход в ФМ при 58 K происходит в углеродных либо фторуглеродных наночастицах. Такие переходы в углеродных наночастицах возможны [1].

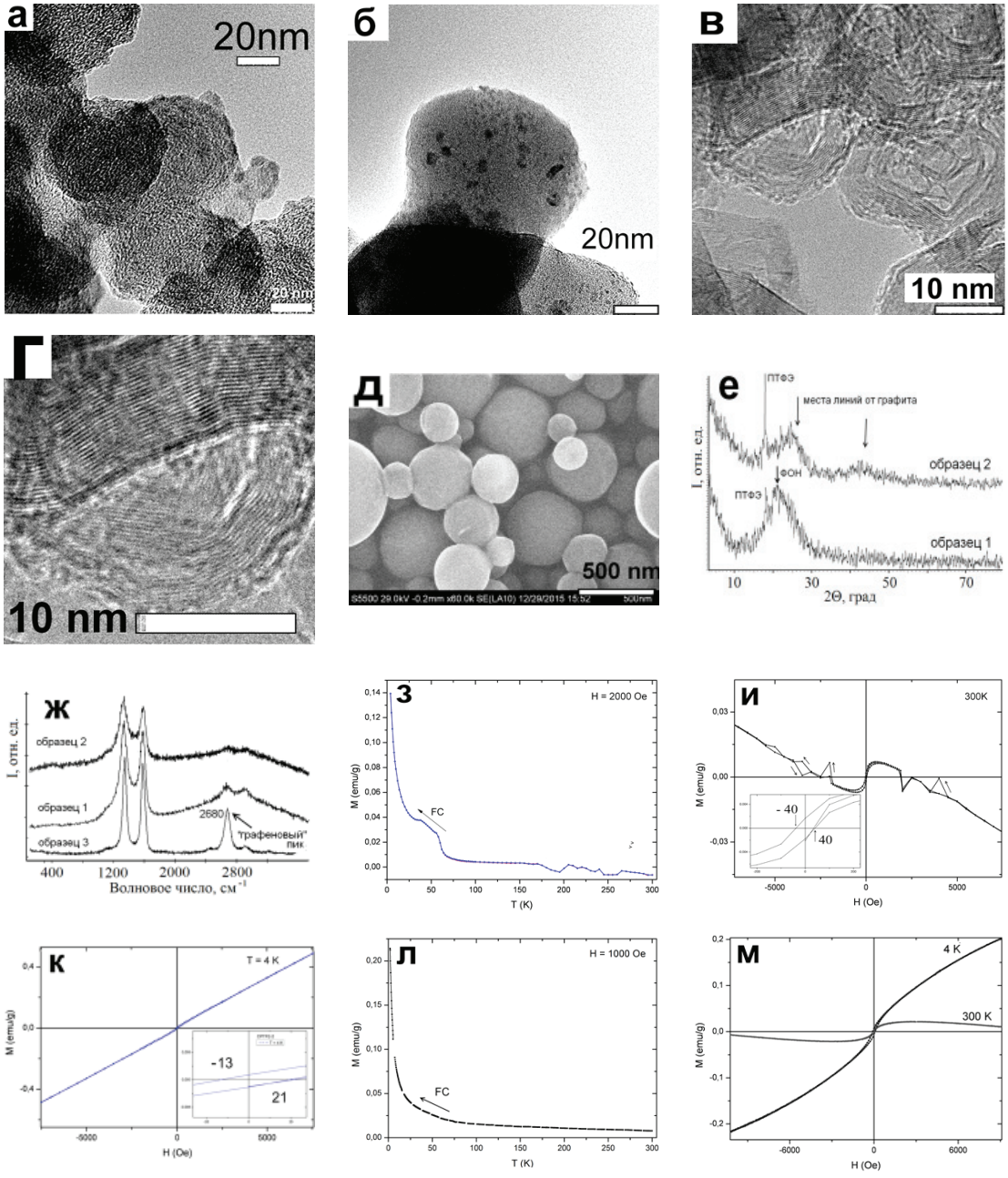


Рис. 1. Изображения: *а* – ПЭМ образца 1; *б* – ПЭМ образца 2;
в, *г* – ПЭМ образца 3 при различных увеличениях;
д – ЭСМ образца 4; *е* – РФА образцов 1 и 2;
ж – КР образцов 1–3; *з* – M(T) образца 1;
и, *к* – M(H) образца 1 при разных T;
л – M(T) образца 2; *м* – M(H) образца 2 при разных T

На M(H), записанной при T = 300 K, при достижении некоторых значений полей наблюдаются скачкообразные изменения M (рис. 1*в*). Аналогичные изменения наблюдались другими авторами в углерод-углеродных нанокомпозитных пленках и объяснены «существованием среды Джозефсоновских контактов в роли которых могут выступать графитоподобные гранулы, помещенные в матрицу из аморфного углерода» [2, 3]. По-видимому, в нашем образце содержатся наночастицы с такими свойствами, но в объёме порошкового материала.

1.2. Образцы, полученные при использовании медных электродов (Cu-электродов) (образец 2). По данным ПЭМ образец содержит, как и в случае С-электродов, цепочечные нанофибриллы, составленные из блоков со средними поперечными размерам ~ 50 нм, в массу блоков вкраплены более плотные наночастицы размерами 5–10 нм (рис. 1*б*). Среднее содержание C, F и O такое же, как в образце 1, но кроме этого, в спектрах ЭДС при наведении луча на плотные наночастицы проявлялись пики от Cu. КР спектр аналогичен спектру образца полученного с С-электродами (рис. 1*ж*). РФА спектр содержит рефлекс, отвечающий ПТФЭ и широкие линии в области сигналов от графита (рис. 1*е*). Из сопоставления полученных данных следует вывод, что в случае применения медных электродов нами синтезирован незначительно окисленный углерод-углеродный-фторопластовый нанокомпозит, содержащий аморфный углерод, нанографит, наноразмерный фторопласт, и, дополнительно, изолированные медьсодержащие наночастицы размерами 5–10 нм.

1.2.1. Магнитные свойства образцов полученных с Cu-электродами. Так же как и в случае применения С-электродов в образце при разных температурах на M(T) или на M(H) проявляются признаки ПМ, ДМ и ФМ либо АФМ (рис. 1*л*, *м*). В отличие от случая С-электродов на M(T) и на M(H) отсутствуют ступенчатые и скачкообразные изменения. Это согласуется с предположением, что наличие таких изменений в полученном с С-электродами образце, вызвано процессами, происходящими в углеродных наночастицах, не содержащих других элементов, кроме, возможно, O или F.

1.2.2. Образцы, полученные с Cu-электродами, обработанные при 600°C (образец 3). По данным ПЭМ образец содержит образования в виде многокамерных клубков из изогнутых графеновых лент (рис. 1*в*, *г*). Ширины лент от 2 до 30 нм. В спектрах КР (рис. 1*ж*) содержится пик характерный для графенов. В ходе термообработки из объема образца выделяется дым, состоящий из частиц по форме и размерам подобных УПТФЭ (рис. 1*д*, образец 4), но отличных от УПТФЭ по содержанию F и C (45 ат. % F, 55 ат. % C), не отвечающего формуле ПТФЭ. Реально полагать, что, полученные наночастицы являются нанокомпозитом углеродного и фторопластового материала. В спектрах КР образца просматривается пик от фуллеренов.

1.2.3. Удельная рабочая площадь поверхности образцов $S_{уд}$. $S_{уд}$ определялась по тепловой адсорбции азота (стандарт Киселева). После прогревания образцов до 400°C $S_{уд}$ увеличилась от 20 до 1630 м^2/г.

1.3. Образцы, полученные при использовании платиновых электродов (Pt-электродов). Из данных РФА, ПЭМ, КР следует, что в нанодисперсной углеродной матрице содержатся россыпи изолированных нанокристаллов платины размерами

5–100 нм. Испытывалась конверсия CO в CO_2, достигнута температура полуконверсии 50°C.

Выводы

В плазме высоковольтного разряда из ПТФЭ синтезированы нанокомпозиты, составленные из цепочечных нанофибрилл, которые содержат в своей массе аморфный углерод, нанодисперсный ПТФЭ, нанографит и изолированные наночастицы, в состав которых входят химические элементы из электродов. После дополнительной обработки композитов, синтезированных с использованием различных электродов, получены, в разных случаях, образцы с большой удельной рабочей поверхностью; нанографеновые материалы; композитные наночастицы ПТФЭ-углерод, содержащие фуллерены. Испытанные образцы проявили нестандартные магнитные свойства, высокую каталитическую активность при низких температурах. Перспективные углеродсодержащие нанокомпозиты и прекурсоры для синтеза углеродных наноматериалов различного назначения могут быть получены из ПТФЭ, путем его разрушения в плазме, при использовании различных по составу электродов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Макарова Т.Л.** // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 6. С. 641–664.
2. **Antonowicz K.** // Nature. 1974. V. 247. P. 358–360.
3. **Lebedev S.G.** // Nucl. Instr. Meth. 2004. V. A521. P. 22–29.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ: АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Левченко Л.М.
(ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: luda@niic.nsc.ru

Среди углеродных материалов особое значение имеют пористые углеродные материалы (ПУМ), которые занимают важное место среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве адсорбентов. Их отличительными особенностями являются высокая специфическая удельная адсорбционная и каталитическая активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности в диапазоне 100–1000 $м^2/г$ и эффективного размера пор от ангстрем до сотен микрон, а также варьирование гранулометрического состава от 0,5–0,7 мм до 1,6–3,2 мм.

В настоящей работе в качестве объекта исследования использовали - синтетический композиционный углерод-углеродный материал марки «Техносорб» производства Омского КТИТУ (УМ), полученный нанесением пиролитического углерода на частицы сажи, с последующей активацией и имеющий турбостратическую структуру. УМ имел следующие характеристики: фракция 0,5–0,7 мм, удельная поверхность 360 $м^2/г$, ρ – 2,02 $г/см^3$, примеси Fe – 0,125–0,15 вес %; Al – 0,025–0,035 вес %; Si – 0,005 вес %; K – 0,06–0,075 вес %; Ca – 0,125–0,15 вес % по данным АЭС. Было показано, что УМ является преимущественно мезопористым материалом. Объем мезопор достигает 0,2–0,3 $см^3/г$. Структура пор существенно влияет на характер адсорбции.

Кроме того, адсорбционные свойства углеродных материалов зависят от степени гидрофильности поверхности, которая определяется количеством кислородсодержащих групп, с увеличением которых растет адсорбционная способность. Присутствие на углеродной поверхности кислородсодержащих групп (ПФГ) определяет также ионообменные, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства поверхности. Ионообменные свойства поверхности проявляются за счет наличия достаточно подвижных атомов водорода, входящих в состав ПФГ (карбоксильные, гидроксильные и лактонные). Эти группы определяют и кислотно-основные свойства поверхности.

Селективность определяется процессами модифицирования. Известно, что физико-химические свойства и сорбционные характеристики окисленного УМ существенно изменяются при введении в структуру и на поверхность относительно небольших (2–10 %) количеств йода, хлора, триметиламина, октиланилина, гидролизованных соединений сурьмы, оксидов никеля.

Таким образом, химическое конструирование эффективного сорбента, селективного по отношению в целевому иону-примеси, сводится к решению двойной задачи – подбора углеродной матрицы с оптимальным сочетанием нано- и микроструктур, потенциально способных к образованию на поверхности активных центров (кислородсодержащих групп) и прочному химическому закреплению координационных центров на окисленной углеродной поверхности матрицы.

В настоящей работе были разработаны способы получения селективных сорбентов и катализаторов с применением процессов окисления и химической иммобилизации. Современными физико-химическими методами (Фурье-ИК, КР-спектроскопией,

ЭМВР с микроанализатором EDX, РФЭС, EXAFS-спектроскопией, термическим анализом, дифракционными, адсорбционными методами проведена идентификация наноразмерных структур на углеродной поверхности материалов, установлен их состав, текстурные и структурные характеристики, а также влияние пористой структуры и природы поверхности сорбентов на их сорбционную способность и селективность по отношению к ряду катионов и анионов (благородных, токсичных и др. переходных металлов и их комплексов).

Исследованы механизмы взаимодействия йода, хлора, брома, полимерной кристаллической и аморфной сурьмяной кислоты с окисленными углеродными матрицами.

Были получены сорбенты (НУМС-J), которые селективно извлекают ртуть (Hg^{2+}, Hg^{0}) из газовых и жидких сред (модифицирование УМ йодом), НУМС-ТОА, НУМС-ОА извлекают из растворов Au^{3+}, Pt^{4+}, Pt^{2+}, Pd^{2+} (модифицирование УМ триактиламином и октиланилином); НУМС-ГК селективно извлекает Cd^{2+}, Cu^{2} из растворов (модифицирование гуминовыми кислотами); НУМС-Sb селективно извлекает Na^{+}, Ca^{2+}, Cs^{+}, Sr^{2+}, Rb^{+} из растворов (модифицирование гидролизованными соединениями сурьмы).

В статических и динамических изучены процессы и механизм сорбции Hg^{2+}, Hg^{0}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Cs^{+}, Sr^{2+}, Au^{3+}, Pt^{4+}, Pt^{2+}, Pd^{2+} из растворов на окисленных углеродных сорбентах. На сорбент НУМС-J (извлечение ртути из газовых сред) созданы технические условия ТУ 2162-001-03533984-2012.

Ранее, было показано, что каталитические свойства окисленных углеродных композитов существенно меняются при замещении ионов водорода ПФГ катионами металлов, которые связываются в поверхностные комплексы. Для разработки нового типа катализаторов – УМ допировали оксидами переходных металлов (никеля, кобальта, меди) и их солями. Для закрепления на углеродной поверхности оксидов переходных металлов использовали фторопластовую суспензию Ф4Д. В качестве модельных реакций для изучения каталитического действия УМ были выбраны процессы разложения кислородных анионов хлора ClO^{-}, ClO^{3-}, имеющие большое практическое значение. Эксперименты по разложению LiClO проводили на модельном растворе с концентрацией 45–47 г/л по LiClO, который получали пропусканием газообразного хлора в 10 % раствор гидроксида лития. Оценка эффективности катализаторов, проведенная по кривым разложения гипохлорид-иона во времени и при различных температурах, позволила выделить катализатор (УКН) – углеродный композит модифицированный карбонатом никеля. Катализатор УКН эффективно разлагает LiClO до остаточной концентрации 0,22 мг/л (для модельных растворов) и 0,06–0,07 мг/л (для технологических растворов) и может быть повторно использован (в лабораторных условиях проведено 3 цикла).

На основании проведенного физико-химического исследования катализатора УКН методами термографии, рентгенофазового анализа, ИК-, КР-спектроскопии показано, что никель на углеродной поверхности содержится в основном в виде основного карбоната никеля. Отработанный катализатор содержит на углеродной поверхности никель в форме NiO(OH).

Таким образом, создание модифицированных нанопористых сорбентов и катализаторов на основе углерода селективных по заданному компоненту может иметь широкое применение в областях химической промышленности для очистки воздуха, сточных вод, технологических растворов, получения особо чистых солей, в экологической области для извлечения токсических примесей из воздуха и стоков.

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТО- И ТЕРМОЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ КАТОДОВ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лобанов С.В., Шешин Е.П.

(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)

e-mail: ggle.org@gmail.com

Цель настоящей работы состояла в исследовании композитного материала на основе углерода и тройного карбоната (Ba, Sr, Ca) CO_3 в режиме термо-автоэлектронной эмиссии и характеризации свойств в температурном диапазоне 0–1100°C, и величинами анодных напряжений в диапазоне 1–15 кВ. Композиционный катод выполняется в виде слоистой структуры, в которой проводящий материал – графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение [1], где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, а оксид бария сосредоточен в дефектах межслойных пространств.

Катод, изготовленный из такого соединения, не расслаивается при нагреве, в процессе активирования, и работы, а сохраняет свою исходную слоистую структуру и первоначальную геометрию.

Слоистая структура, показанная на рис. 1, обеспечивает устойчивость катода в активированном состоянии к воздействию атмосферы. Активное вещество, сосредоточенное в межслойных пространствах, а также в закрытых микродефектах кристаллической структуры, не подвергается воздействию воздуха, но в то же время, при работе катода оно может беспрепятственно мигрировать между графитовыми плоскостями в виде слоистого соединения к эмитирующей поверхности. Выходы торцов слоистого соединения создают на эмитирующей поверхности микрорельеф [2], на котором при приложении напряжения между катодом и анодом происходит значительная концентрация электрического поля, что повышает эффективность работы такого катода в режимах термоавто- и автоэмиссии [3].

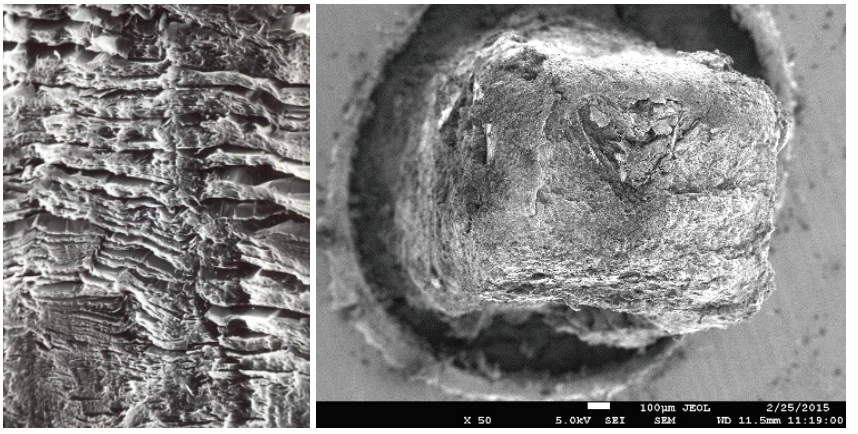


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности катода
после механической обработки и ионного травления на атмосфере

Развитие методики изготовления катодов из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca) CO_3, позволило получить морфологию поверхности, близкую к оптимальной, а также были найдены оптимальные методы обработки поверхности катода, которые позволяют значительно уменьшить напряжение, при котором начинается токоотбор, и увеличить значения максимального тока эмиссии.

Последние результаты были достигнуты за счет использования смеси пирографита и (Ba, Sr, Ca) CO_3 с увеличенным размером частиц. Токоотбор на холодном катоде, начинается при 1 кВ, а на горячем катоде наблюдается термоэмиссионный ток при нулевом напряжении (рис. 2), что подтверждает, что катод находится в режиме термоэмиссии при температуре ~900°C.

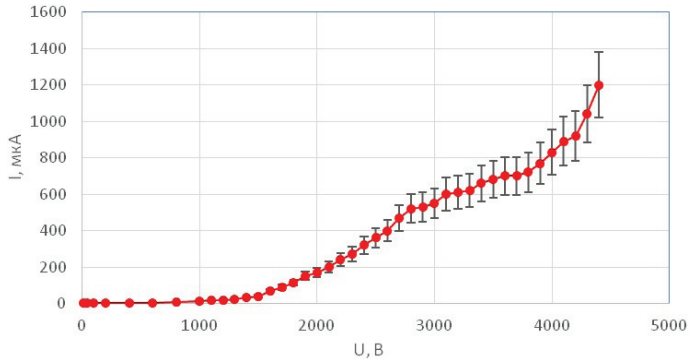


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика одного из катодов

В последних экспериментах была достигнута плотность тока в 0,5 А/см^2 при достаточно большом расстоянии анод-катод в ~0,8 мм и напряжении на аноде 9500 В.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.** // Advances in Physics. 2002. V. 51 (1). P. 22.
2. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М: МФТИ. 2001. 284 с.
3. **Елинсон М.И., Васильев Г.Ф.** Автоэлектронная эмиссия. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1958. 274 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ НА УГЛЕРОДЕ

Лозанов В.В.[1], **Сысоев С.В.**[2], **Бакланова Н.И.**[1]
([1]ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: lozanov.25@gmail.com

Углеродные материалы занимают одно из ведущих мест в различных отраслях современной промышленности. Одним из путей повышения функциональности углерода является модификация его поверхности с помощью тугоплавких карбидов тантала и гафния. Метод химического осаждения из газовой фазы и его разновидности, например, метод реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD) можно рассматривать как перспективные подходы получения карбидных покрытий. Процесс осуществляют в замкнутой изотермической системе, используя галогенсодержащую газовую фазу и металлы (гафний или тантал). Как правило, лабораторный процесс проводят в реакторах, изготовленных из кварцевого стекла. Целью настоящей работы является исследование влияния кварца на процесс формирования покрытий из карбидов тантала и гафния на углероде.

Рассматриваются два типа систем Ta(Hf)–C–F [1] и Ta(Hf)–C–Si–O–F [2]. С помощью термодинамического моделирования показано, что металлы переносятся на углерод в форме низших фторидов, главным образом, TaF_4 или HfF_3. Движущей силой процесса является градиент парциальных давлений «переносчиков» над металлом и углеродом. Интенсивность химического переноса гафния в системе Hf–C–F выше, чем тантала в Ta–C–F системе, что связано с большей растворимостью гафния во фторсодержащей газовой фазе. Показано, что химический перенос углерода через газовую фазу пренебрежимо мал в данных системах.

Основное отличие систем Ta(Hf)–C–Si–O–F от Ta(Hf)–C–F заключается в возможности химического переноса кремния через газовую фазу со стенки кварцевого реактора на металл с образованием силицидов. В системе Hf–C–Si–O–F возникают два направления переноса металла: на углерод с образованием HfC и на диоксид кремния с образованием HfO_2. Образующийся в результате обменных реакций SiF_4 переносит кремний на гафний с образованием силицида. Парциальные давления O-содержащих компонентов пренебрежимо малы при температурах ниже 1400 К. Основное отличие Ta–C–Si–O–F системы от гафниевого аналога заключается в высокой концентрации газообразных оксифторидов.

Согласно экспериментальным данным, на углеродных подложках в системах Ta(Hf)–C–F и Ta(Hf)–C–Si–O– F формируются покрытия из карбидов тантала и гафния. С увеличением времени эксперимента состав покрытий сдвигается к нижней границе области гомогенности. Обнаружены кислородсодержащие фазы металлов (оксифториды и/или оксиды).

Теоретически и экспериментально показана возможность формирования карбидов тантала и гафния на углероде в различных условиях. Показано влияние материала реактора на процесс формирования покрытий.

Проект выполнен в рамках комплексной программы СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

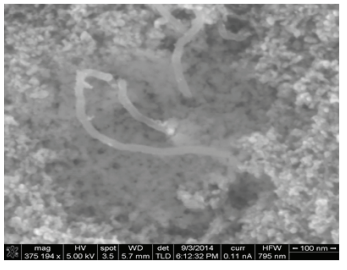
1. **Лозанов В.В., Сысоев С.В., Бакланова Н.И.** // Неорган. Материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 746–751.
2. **Лозанов В.В., Бакланова Н.И., Морозова Н.Б.** // Ж. Структурной Химии. 2015. Т. 56. № 5. С. 958–965.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

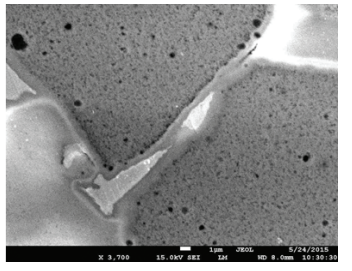
Ляпунова Е.А.[1–3], **Морозов И.А.**[2], **Наймарк О.Б.**[2]
([1]ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия;
[2]ФГБУН Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь, Россия;
[3]ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь, Россия)
e-mail: lyapunova@icmm.ru

Создание новых функциональных материалов на основе наноуглеродов и неорганических соединений является одним из приоритетных направлений современного материаловедения. В зависимости от процентного содержания наноуглеродов и их типа (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены), природы второго компонента (металлы, оксиды металлов), их взаимной конфигурации и особенностей структуры поверхности раздела можно получать самые разнообразные свойства гибридных материалов. На их основе создаются активные электроды для топливных элементов и суперконденсаторов, фотовольтаики и катализа [1], фильтры нового поколения для деионизации и опреснения воды [2] и др. Отличительной особенностью наноуглеродных гибридов по сравнению с обычными нанокомпозитами является огромная активная площадь поверхности, обеспечивающая взаимодействие композита с газом и/или жидкостью, наличие переходного поверхностного слоя, через который происходит перенос зарядов и энергии, дополнительных химических связей между компонентами [1].

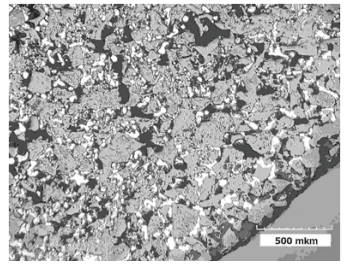
В настоящей работе представлены результаты исследования проводимости композита, полученного на основе гидротермального синтеза и закритической сушки гидрогеля прекурсора керамики [3]. Полученный композит представляет собой объемный в макроскопических масштабах материал (на основе фрагментов аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки методом горячего прессования можно создавать электроды требуемых геометрических размеров), обладающий собственной достаточно большой проводимостью при достаточно низком содержании углеродных нанотрубок – 0,2 вес. %. Изготовленные образцы обладают двумя типами пористости: наномасштабной пористостью самих фрагментов аэрогеля (рис. 1*а*), и микромасштабной пористостью вследствие неполного спекания керамики и наличием пустот между фрагментами аэрогеля (рис. 1*б*, *в*).



а



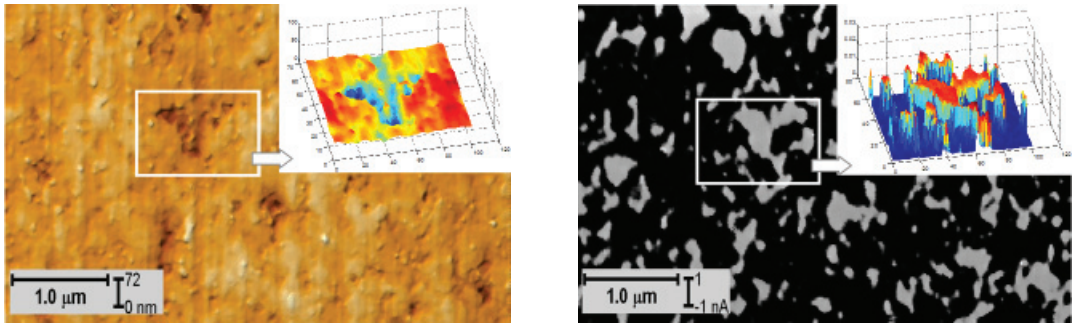
б



в

Рис. 1. Многомасштабная пористость композита. ПЭМ-изображение фрагмента аэрогеля до спекания (*а*) и в структуре композита после горячего прессования (*б*); макроструктура композита после горячего прессования (*в*)

На основе проводящей атомно-силовой микроскопии выявлен локализованный характер проводимости композита на микро(нано)масштабном уровне и равномерность распределения тока во всех проводящих областях независимо от их размера (рис. 2*б*, внутренний график), что свидетельствует об объемном характере распределения проводимости и подтверждает формирование перколяционного кластера – как минимум на уровне фрагментов аэрогеля.

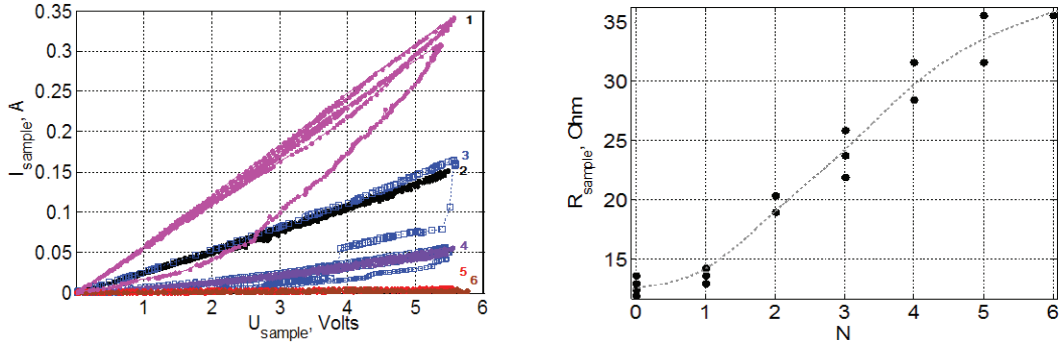


а *б*

Рис. 2. Атомно-силовая микроскопия аэрогеля: (*а*) топографическая карта;
(*б*) соответствующая ей карта проводимости (при U = +2 В).
Рамкой на каждой из карт выделена область,
для которой на внутренних графиках представлены соответствующие 3D изображения

Известно, что в перколяционном кластере далеко не все элементы замкнуты в общую проводящую цепь и имеются незамкнутые ответвления [4]. Такими ответвлениями в объемном проводящем кластере (синтезированном аэрогеле) могут быть незамкнутые цепочки углеродных нанотрубок или их фрагментов. Если замкнуть эти цепочки, например, поместив аэрогель в легко диссоциирующую среду, можно существенно уменьшить его сопротивление за счет подвижных ионов, переносящих заряд и «шунтирующих» отрезки перколяционного кластера, отвечающие за собственную проводимость композита. Данный эксперимент проводили на уровне образца-таблетки в целом, чтобы, во-первых, подтвердить наличие объемной проводимости в композите на макромасштабном уровне и, во-вторых, проверить предположение о строении проводящей системы синтезированного композита. В качестве диссоциирующей среды использовали дистиллированную воду, которой пропитывали композит при комнатных условиях и при пониженном давлении (вакуумная пропитка); для определения проводимости строили вольт-амперные характеристики, по наклону которых определяли сопротивление композита. Чтобы проследить зависимость проводимости композита от концентрации диссоциирующих молекул, эксперименты проводили в вакуумном посту ВУП-4.

Обнаружена зависимость проводимости композита от концентрации молекул воды в его пористой структуре (рис. 3*а*), что было подтверждено также экспериментами по многократной вакуумной сушке, комбинируемой с напуском воздуха (рис. 3*б*). Каждый цикл такой сушки, заключавшийся в вакуумировании образца, в течение 40 сек с последующим напуском воздуха, приводил к эффективному уменьшению концентрации молекул воды в композите и уменьшению его проводимости.



а *б*

Рис. 3. Вольт-амперные характеристика композита (*а*),
пропитанного дистиллированной водой (1), после вакуумной сушки (2),
спустя 20 мин (3), 30 мин (4), 5 ч (5) вакуумирования композита и после напуска воздуха (6);
зависимость сопротивления композита от числа циклов вакуумной сушки-напуска воздуха (*б*)



Рис. 4. Фрагмент видеозаписи,
демонстрирующей выделение газов при
подаче напряжения на таблетку композита,
погруженную в дистиллированную воду.
Выделение газа происходит
по всей поверхности образца,
находящейся вблизи электрода
(газ выделяется из-под второго электрода)

Полученные экспериментальные данные подтвердили формирование объемной проводимости композита по типу объемного перколяционного кластера, а также гипотезу об особенностях проводящей системы композита – о наличии незамкнутых проводящих цепочек и возможности их замыкания диссоциирующими молекулами воды и создания дополнительных «шунтирующих» сопротивлений, приводящих к значительному увеличению проводимости композита. В качестве дополнительной иллюстрации проводящих свойств композита был реализован эксперимент по пропусканию постоянного электрического тока через образец, полностью погруженный в дистиллированную воду. При этом наблюдалось активное выделение газа из-под электрода, приводимого в контакт поверхностью таблетки (рис. 4). Газ, скапливаясь на поверхности воды в пузырьках, при поднесении огня сгорает с характерным хлопком – т. е. выделяется смесь водорода и кислорода.

Совокупность экспериментальных данных позволяет представить проводимость композита в виде многочисленных делителей напряжения, параллельно соединенных между собой в объемную пористую структуру. Обнаруженные особенности электропроводящих свойств синтезированного композита могут быть интересны для приложений в катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 14-01-96015-урал_а)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shearer C.J., Cherevan A., Eder D.** // Advanced Materials. 2014. V. 26 (15). P. 2295.
2. **Conway B., Niu J., Pell W.G.** // Kemija u Industriji. 2005. V. 54. N 4. P. 187.
3. **Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V. et al.** // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2016. V. 7 (1). P. 198–203 (DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-198-203).
4. **Bunde A., Halvin S.** Fractals and disordered systems. Springer. 1996. 428 p.

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА

Магомедов М.Н.
(ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,
г. Махачкала, Россия)
e-mail: mahmag4@mail.ru

Алмаз является одним из основных материалов, используемых в технике высоких давлений. Между тем барические зависимости теплофизических свойств алмаза исследованы сравнительно мало. В связи с этим нами получено как уравнение состояния, так и барические зависимости теплофизических свойств алмаза вдоль изотерм T = 300 и 3000 K.

Межатомное взаимодействие описывалось в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a\right]. \qquad (1)$$

Параметры потенциала Ми-Леннард-Джонса для алмаза были определенны в [1, гл. 3]: $r_o = 1{,}545\cdot10^{-10}$ m; $D/k_B = 97821{,}72$ K; a = 2,05; b = 3,79.

Тогда, используя модель кристалла Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять:

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2}\right)D\cdot U(R) + 3k_B\Theta_E\left\{\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\right\}, \qquad (2)$$

где Θ_E – это температура Эйнштейна; k_B – постоянная Больцмана; $U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a)$; $R = r_o/c$ – линейная плотность; k_n – первое координационное число; c – расстояние между центрами ближайших атомов. Функцию $\Theta_E(V)$ рассчитывали по методу, представленному в работе [1, гл. 2].

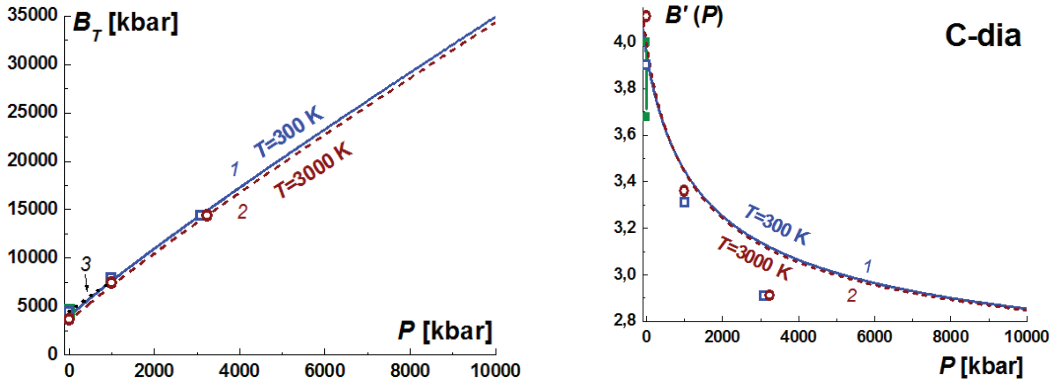
В [2] было показано, алмаз вплоть до 8000 kbar сохраняет свою кристаллическую структуру. Поэтому расчеты были проведены нами до относительного объема $V/V_0 = 0{,}5$.

Параметры модели при $V/V_0 = R^{-3} = 1$ (т. е. при P = 0) были равны: $V_0 = 3{,}419$ cm^3/mole, $\Theta_E(1) = 1479{,}03$ K, $\Theta(1) = 1972{,}04$ K – температура Дебая. Для первого, второго и третьего параметров Грюнайзена получено: $\gamma(1) = 0{,}9595$; $q(1) = 5{,}534\cdot10^{-3}$, $z(1) = 0{,}97$.

Расчет изотерм уравнения состояния алмаза $P(V/V_0, T)$ показал хорошее согласие, как с экспериментальными данными из [2], так и с расчетами других авторов. Рассчитанные зависимости для функций Θ, γ и q от аргумента V/V_0 для алмаза были представлены нами в [3], и также показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

На рис. 1*а*, *б* показаны изотермы для $B_T(P)$ – изотермического модуля упругости (в kbar) и $B'(P) = (\partial BT/\partial P)T$ – производной модуля упругости по давлению. Сплошная линия *1* и пунктирная линия *2* – рассчитанные нами изотермы 300 и 3000 K. Символы – результаты из [4]: квадраты – для 298,15 K, кружки –

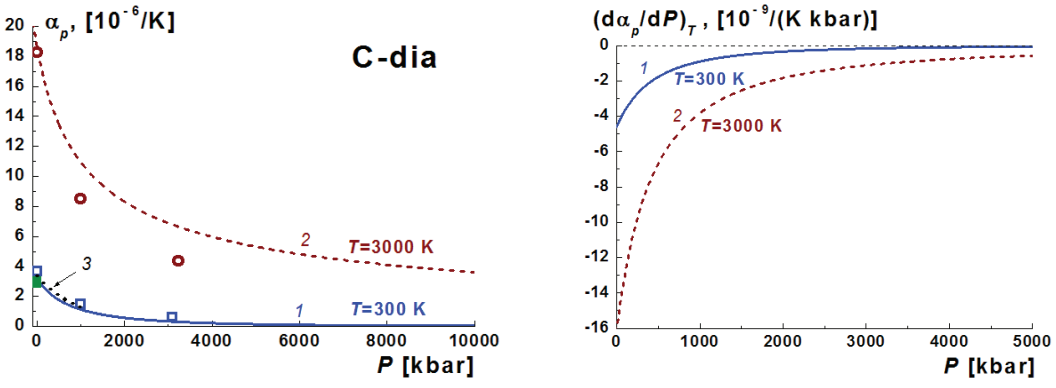
для 3000 K. На рис. 1*а* точечная линия *3* на интервале P = 0÷1000 kbar – результат из [5], полученный методом функционала плотности в квазигармоническом приближении. Около вертикальных осей сплошными квадратами показаны области разброса экспериментальных данных, полученных при T = 300 K и P = 0: $B_T(P = 0)$ = 4380–4560 kbar, и $B'(P = 0)$ = 3,68–4,00. Из рис. 1 видно, что при $P \to \infty$ функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а $B'(P)$ стремится к постоянной величине.



а *б*

Рис. 1. Изотермы для $B_T(P)$ – изотермического модуля упругости (*а*) и $B'(P) = (\partial B T/\partial P)T$ – производной модуля упругости по давлению (*б*)

На рис. 2*а* показаны изотермы зависимости $\alpha_p(P)$ – коэффициента теплового расширения, а на рис. 2*б* – изотермы для $\alpha_p'(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)T$. Сплошная линия *1* и пунктирная линии *2* – наши расчеты при 300 и 3000 K. На графике (рис. 2*а*) также показаны результаты из [4]: квадраты – для 298,15 K, кружки – для 3000 K. Точечная линия *3* на интервале P = 0–1000 kbar – результат из [5]. Около вертикальной оси сплошными квадратами показана область разброса экспериментальных данных при 300 K и P = 0: $\alpha_p/[10^{-6}\ K^{-1}]$ = 3,0–3,15. Из рис. 2 видно, что при $P \to \infty$ функция $\alpha_p(P)$ стремится к постоянной величине, а функция $\alpha_p'(P)$ стремится к нулю.

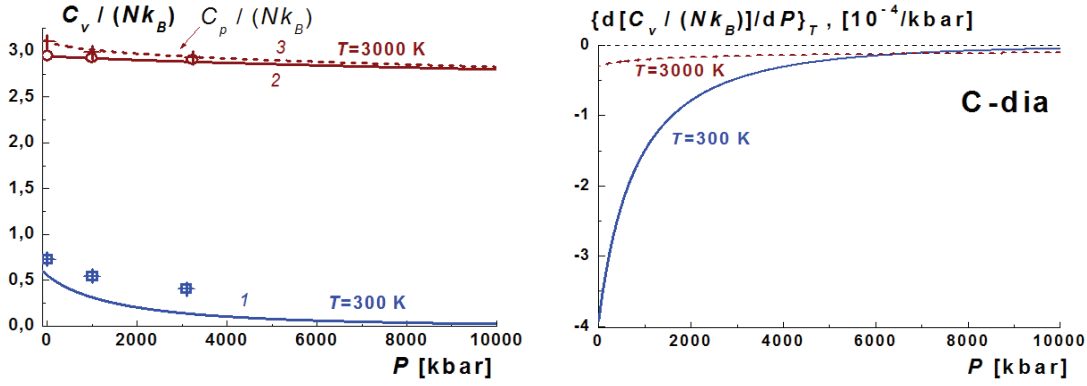


а *б*

Рис. 2. Изотермы зависимости $\alpha_p(P)$ – коэффициента теплового расширения (*а*) и изотермы для $\alpha_p'(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)T$

На рис. 3*а* показаны изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза. Сплошными линиями показаны рассчитанные зависимости для $C_v/(Nk_B)$ – изохорной теплоемкости: для 300 K (рис. 3*а* линия *1*) и для 3000 K

(рис. 3*а* линия *2*). Пунктирная линия *3* изотерма $C_p/(Nk_B)$ – изобарной теплоемкости для 3000 K. При 300 K изотерма $C_p(P)$ сливается с $C_v(P)$. На графике (рис. 3*а*) также показаны результаты из [4]: нижние символы – для 298,15 K, верхние – для 3000 K; квадраты и кружки – результаты для $C_v/(Nk_B)$, крестики – для $C_p/(Nk_B)$. На рис. 3*б* показаны изотермы для производной изохорной теплоемкости по давлению (в 10^{-4}/kbar). Из рис. 3 видно, что при $P \to \infty$ функции $C_v(P)$ и $C_p(P)$ стремятся к постоянной величине, а функция $C_v'(P)$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю. Независимость C_v от P при $T > 3000$ K есть следствие классического закона Дюлонга-Пти: $C_v(T >> \Theta) = 3Nk_B$.



а *б*

Рис. 3. Изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза (*а*) и изотермы для производной изохорной теплоемкости по давлению (в 10^{-4}/kbar)

Зависимость $\sigma(100)$ – удельной поверхностной энергии грани (100) и $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$ от V/V_0 для алмаза вдоль изотерм 300 и 3000 K была представлена нами в [3]. Было показано, что функция $\sigma(V/V_0)$ при сжатии сначала возрастает до величины $\sigma(100)_{max}$, а потом уменьшается, переходя при $(V/V_0)_{fr}$ в отрицательную область: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$. При $\sigma < 0$ структура кристалла будет распадаться на домены, увеличивая площадь междоменной поверхности. Показано, что при $P \to \infty$ функция $\sigma(P) < 0$ изменяется по линейной зависимости, а функция $\sigma'(P)$ стремится к константе.

Как было показано в [1, гл. 3; 6], глубина потенциала D для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации, которой подвергается кристалл (упругой или пластической). Энергия всей межатомной связи (D – которая работает при упругой деформации) и энергия слабой связи (D_s – которая рвется при пластической деформации) равны:

$$D = \frac{18 B_0 V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D, \qquad (3)$$

$$D_s = \frac{L_0}{k_n / 2}, \qquad (4)$$

где L_0 и B_0 – удельная энергия сублимации и модуль упругости при $T = 0$ K и $P = 0$.

Таблица

Значения σ (100) и ее производных: по температуре $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$ и по давлению $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в характеристических точках изотермической зависимости σ(P)

T, K	Точка P = 0				Точка $V/V_0 = 1$			
	V/V_0	σ(100), 10^{-3} J/m^2	σ′(T), 10^{-6} J/m^{2}K	σ′(P), 10^{-3} J/m^{2}kbar	P, kbar	σ(100), 10^{-3} J/m^2	σ′(T), 10^{-6} J/m^{2}K	σ′(P), 10^{-3} J/m^{2}kbar
300	1,01280 1,02115	13946,0 6033,5	−19.76 −48,47	2,340 2,390	52,52 36,75	14064,9 6118,5	−19,22 −47,71	2,209 2,173
3000	1,05653 1,14362	13301,8 5309,1	−102,11 −97,76	2,707 3,428	214,22 211,21	13815,8 5849,8	−105,68 −106,58	2,122 1,940
T, K	Точка максимума $\sigma(100)_{max}$, где $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T = 0$				Точка фрагментации $\sigma(100)_{fr} = 0$			
	$(V/V_0)_{max}$	P_{max}, kbar	$\sigma(100)_{max}$, 10^{-3} J/m^2	σ′(T), 10^{-6} J/m^{2}kbar	$(V/V_0)_{fr}$	P_{fr}, kbar	σ′(T), 10^{-6} J/m^{2}K	σ′(P), 10^{-3} J/m^{2}kbar
300	0,64553 0,64778	4396,78 1918,97	16683,0 7246,0	−4,488 −25,694	0,34854 0,34966	35589,9 15476,4	−0,054 −2,455	−0,708 −0,707
3000	0,64721 0,65284	4566,15 2103,60	16393,3 6916,0	−137,177 −139,451	0,35003 0,35377	35428,3 15318,5	−185,3 −198,8	−0,705 −0,701

В таблице представлены рассчитанные значения σ(100) и ее производных, как по температуре: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$, так и по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в четырех характеристических точках изотермической зависимости σ(P): в точке P = 0, в точке $V/V_0 = 1$, в точке максимума $\sigma(100)_{max}$, и в точке фрагментации $\sigma(100)_{fr} = 0$. Для каждой температуры в первой строке представлены результаты расчетов с глубиной потенциала D, т. е. для упругой (обратимой) деформации, а во второй строке – результаты расчетов с $D_s = D/2{,}29$, т. е. для пластической (необратимой) деформации алмаза: $D_s/k_B = 42702{,}72$ K.

Выводы

Получены уравнение состояния и барические зависимости следующих свойств алмаза: температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, B_T – модуля сжатия и B′(P), C_v – изохорной теплоемкости и $C_v'(P)$, C_p – изобарной теплоемкости, α_p – коэффициента теплового расширения и $\alpha_p'(P)$, σ – удельной поверхностной энергии, а также производных σ′(P) и σ′(T). Расчеты, выполненные вдоль двух изотерм: 300 и 3000 K вплоть до P = 10000 kbar (т. е. до $V/V_0 = 0{,}5$), показали хорошее согласие с известными из литературы экспериментальными данными. Показано, что при $P \to \infty$ функции $B_T(P)$ и $\sigma(P) < 0$ изменяются по линейной зависимости, функции B′(P), $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ и σ′(P) стремятся к постоянным величинам, а функции $\alpha_p'(P)$, $C_v'(P)$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Магомедов М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.
2. **Bradley D.K., Eggert J.H., Smith R.F. et al.** // Physical Review Letters. 2009. V. 102. N 7. P. 075503.
3. **Магомедов М.Н.** // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 12. С. 87–96.
4. **Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д.** // Геодинамика и Тектонофизика. 2012. Т. 3. № 2. С. 129–166.
5. **Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S.** // Physical Review B. 1999. V. 60. N 13. P. 9444 (1–4).
6. **Магомедов М.Н.** // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057–2067.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА ОТ ЕГО РАЗМЕРА И ФОРМЫ

Магомедов М.Н.
(ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,
г. Махачкала, Россия)
e-mail: mahmag4@mail.ru

Нанокристаллы алмаза изучают уже давно, однако, размерные зависимости решеточных свойств (например, модуля упругости: $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$, теплоемкости и др.) не ясны до сих пор. Здесь T – температура, V – объем кристалла, P – давление. Поэтому нами была изучена зависимость решеточных свойств от размера и формы нанокристалла алмаза со свободной поверхностью. Для изучения мы использовали модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), разработанную нами в работах [1–8].

Как и в [1–8] положим, что нанокристалл имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f N_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6 k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки структуры.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $< k_n >$ – его среднее (по всей наносистеме) значение, которое будет зависеть как от N, так и от формы наносистемы [1–8]:

$$k_n^* = \frac{< k_n(N,f) >}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f)\left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}, \qquad (1)$$

где $k_n(\infty)$ – координационное число для макрокристалла;

$Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$ – функция формы.

При этом кристаллическую структуру наносистемы полагаем неизменной: k_p = const. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью f, назовем RP-моделью.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле алмаза описывается парным потенциалом Ми-Леннард-Джонса [2, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a \right], \qquad (2)$$

где D и o – глубина и координата минимума потенциала; b и a – параметры.

Для расчетов возьмем алмаз (C-dia): m = 12,01 a.m.u., $k_n(\infty) = 4$, $k_p = 0{,}3401$, $\xi = 2{,}25$, $\alpha = 1{,}5396$, который изучался в рамках RP-модели в [3, 6–8]. Параметры межатомного потенциала (5) для алмаза, определенные для пластической (необратимой) деформации кристалла [2], равны: $r_o = 1{,}545 \cdot 10^{-10}$ m, $D/k_B = 42702{,}72$ K,

где k_B – постоянная Больцмана, a = 2,05; b = 3,79.

Тогда рассчитанные методом из [2, 9] значения температуры Дебая (Θ), первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена при N = ∞ и при R = 1 будут равны: Θ(1) = 1414,44 K; γ(1) = 0,956; q(1) = 9,16×10^{-3}; z(1) = 0,974.

Для макро-алмаза экспериментальные оценки для Θ(1) и γ(1) равны: Θ = 1860–2239 K и γ = 0,965 ± 0,005 [2]. Здесь $R(T) = r_o/c(T) = [\rho(T)/\rho(0\ K)]^{1/3}$ – относительная линейная плотность алмаза, c – расстояние между центрами ближайших атомов, для алмаза ρ(0 K) = 3513 kg/m^3 [10].

На рис. 1 показаны изоморфные (при f = 1, т. е. для куба) размерные зависимости нормированных на значения из (3) температуры Дебая и параметров Грюнайзена. Там же показана размерная зависимость температуры плавления алмаза нормированная на значение для макро-алмаза: T_m = 4300 K [2, 3, 6–8]. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (при f = 1) значений N в нанокристалле кубической формы: $N_{cub} = N_{po}{}^3/1{,}5396$, где N_{po} = 2, 3, 4,…

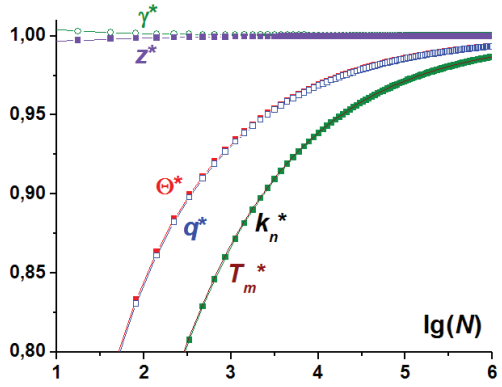


Рис. 1. Изоморфные (при f = 1, т. е. для куба) размерные зависимости нормированных функций:
нижняя линия k_n* – первое координационное число и T_m* – температура плавления;
средняя линия Θ* – температура Дебая и q* – второй параметр Грюнайзена;
верхние линии γ* и z* – первый и третий параметры Грюнайзена

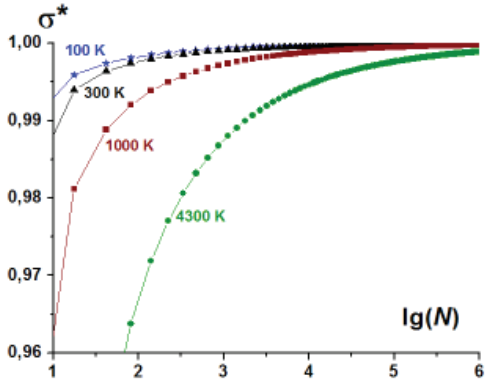


Рис. 2. Изотермо-изоморфные (f = 1) размерные зависимости нормированных (на величины из таблицы) значений поверхностной энергии:
верхняя кривая T = 100 K,
нижняя кривая T_m = 4300 K,
между ними изотермы T = 300 K и T = 1000 K

Таблица

Использованные для расчетов значения

T, K	R(T) [10]	$\alpha_p(T)_{in}$ [10], 10^{-6} K^{-1}	$B(0)_{in}$ [2], kbar	$\sigma(100)_{in}$, 10^{-3} J/m^2	$\sigma'(T)_{in}$, 10^{-6} J/m^{2}K	$\mu(\infty, T)_{in}$
100	1	0,15	4435,21	6118,17	0,299	0,245
300	0,9999	3,15	4430	6113,54	41,524	0,245
1000	0,9978	13,14	4362,27	6031,19	97,592	0,245
4300	0,9811	20,5	3967,87	5488,29	102,997	0,241

В табл. представлены использованные для расчетов значения: R, $\alpha_p(T)_{in}$, $B(0)_{in}$ и рассчитанные для макро-алмаза (N = ∞) при указанных T и R величины: $\sigma(100)_{in}$, $\sigma'(T)_{in} = (\partial\sigma/\partial T)_{v,\,N}$ и $\mu(\infty, T)_{in}$ – коэффициент Пуассона макро-алмаза.

Экспериментальные значения удельной поверхностной энергии грани (100) и коэффициента Пуассона для макро-алмаза лежат в интервале: $\sigma(100)_{in}$ = (5710–9300)·10^{-3} J/m^2 [2], $\mu(\infty, T = 300\ K)$ = 0,068–0,248 [7].

Расчет σ(100) – удельной (на единицу поверхности) поверхностной энергии грани (100) был проведен по методу из [1–3] (рис. 2). Расчеты размерной зависимости для B_T – модуля упругости, μ – коэффициента Пуассона, Y – модуля Юнга и G – модуля сдвига были проведены по методу из работ [5–7] (рис. 3 и 4). Расчеты размерной зависимости для α_p – коэффициента теплового расширения, c_v и c_p – удельных (на атом) значений изохорной и изобарной теплоемкости были проведены по методу из работ [3, 8] (рис. 5 и 6).

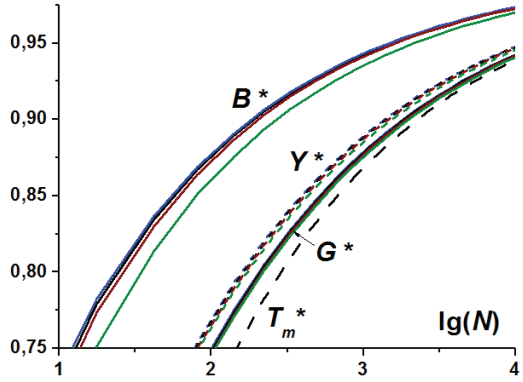


Рис. 3. Изотермо-изоморфные (f = 1) размерные зависимости нормированных (на значение для макро-алмаза) функций: модуля упругости B* – верхние четыре сплошные кривые линии, модуля Юнга Y* – средние четыре пунктирные кривые линии, модуля сдвига G* – нижние четыре сплошные кривые линии. В каждой четверке изотерм верхняя кривая линия T = 100 K, нижняя линия T_m = 4300 K. Самая нижняя пунктирная кривая линия зависимость T_m* – нормированной температуры плавления алмаза

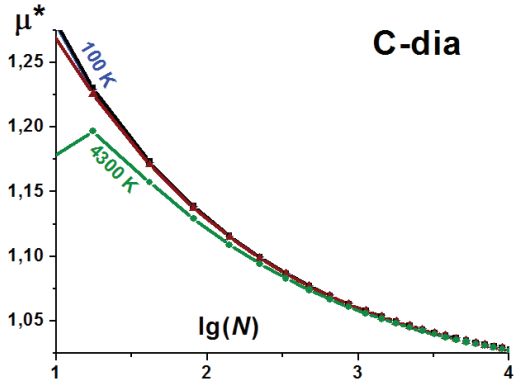


Рис. 4. Зависимость нормированного коэффициента Пуассона μ* от числа атомов (N) в кубическом (f = 1) нанокристалле алмаза. Верхняя кривая линия T = 100 K, нижняя – T_m = 4300 K, между ними изотермы T = 300 K и T = 1000 K

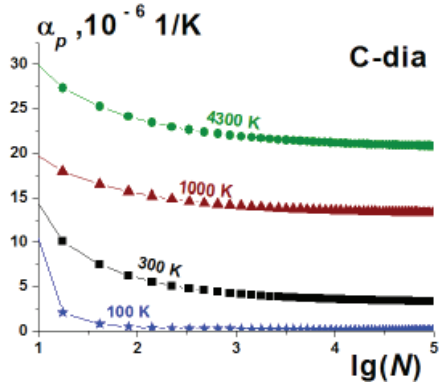


Рис. 5. Зависимость α_p – коэффициента теплового расширения от числа атомов (N) в кубическом (f = 1) нанокристалле алмаза. Верхняя кривая линия T_m = 4300 K, нижняя линия T = 100 K, между ними изотермы T = 300 K и T = 1000 K

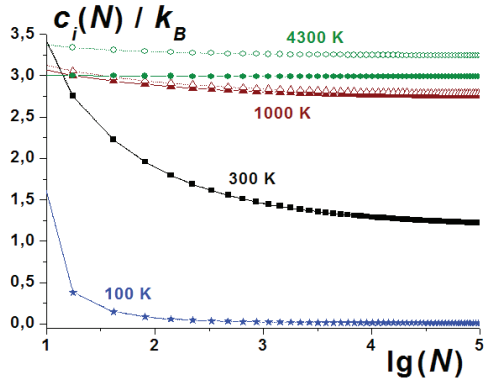


Рис. 6. Зависимость удельной теплоемкости от числа атомов (N) в кубическом (f = 1) нанокристалле алмаза. Сплошные символы и линии – для c_v – изохорной, а открытые символы и пунктир – для c_p – изобарной теплоемкостей. При T = 100 и 300 K кривые линии для c_v и c_p сливаются

Выводы

При изоморфном уменьшении размера нанокристалла алмаза значения σ, B, Y и G уменьшаются, а функции μ, α_p, c_v, c_p и c_p–c_v увеличиваются вдоль изотермы. Изменение данных функций тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее устойчивой формы (для RP-модели это куб).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Магомедов М.Н.** // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924–937.
2. **Магомедов М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит. 2010. 544 с.
3. **Магомедов М.Н.** // Физика Твердого Тела. 2010. Т. 52. № 6. С. 1206–1214.
4. **Магомедов М.Н.** // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 99–104.
5. **Магомедов М.Н.** // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т. 39. № 9. С. 9–17.
6. **Магомедов М.Н.** // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 5–6. С. 63–72.
7. **Магомедов М.Н.** // Журнал Технической Физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 80–90.
8. **Магомедов М.Н.** // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 11. С. 104–112.
9. **Магомедов М.Н.** // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
10. **Магомедов М.Н.** // Теплофизика Высоких Температур. 2009. Т. 47. № 3. С. 379–387.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ В ЭКОЛОГИИ

Макотченко В.Г.[1], Макотченко Е.В.[1], Пинаков Д.В.[1, 2], Грайфер Е.Д.[1], Федоров В.Е.[1]

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия)
e-mail: mwg@niic.nsc.ru

Интеркалированные соединения фторированного графита (ИСФГ), впервые синтезированные и исследованные в Институте неорганической химии СО АН СССР (ныне Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева) в конце 1960-х годов, при резком повышении температуры образуют малофторированные углеродные соединения с малой насыпной плотностью и очень высокими значениями удельной поверхности и сорбционной ёмкости. Фторирование графита производится через газовую фазу в тефлоновом реакторе посредством замороженного и охлаждённого до −196°C ClF_3, постепенно реакционная смесь нагревается естественным путём до комнатной температуры и выдерживается несколько суток. Полученные ИСФГ с ClF_3, имеющие предельный состав $C_2Fx \cdot 0{,}13ClF_3$ и способные храниться десятилетиями в закрытой таре при комнатной температуре без изменения состава и структуры, могут быть применены как для дальнейших синтезов с замещением внедрённого компонента, так и сразу для термолиза в режиме «термоудара» с получением мультислойного графена (МСГ). Мультислойные графены и продукты на его основе могут быть применены в качестве эффективных поглотителей вредных и токсичных промышленных загрязнений.

В Российской Федерации, как и во многих других странах, проблема разливов жидких отравляющих веществ не теряет актуальности на фоне развития нефтяной, химической и иной промышленности, а также сопутствующего ему износа оборудования. трубопроводов, путей сообщения и так далее. Проблема утилизации разливов ракетного топлива также имеет весомое значение. Недостатками многих традиционных сорбентов являются их малая эффективность, малая плотность, неустойчивость во времени. Как следствие – дороговизна доставки большими объёмами и нерентабельность строительства и содержания объёмных складов для них. Более того – сорбенты (за исключением дорогостоящих хемосорбентов) не могут быть применены для почти полного извлечения вредных разливов. Потому развитие новых сорбционных технологий остаётся актуальным.

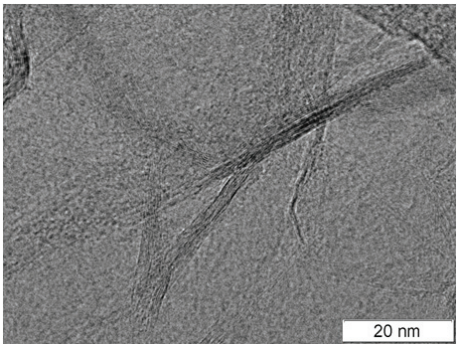


Рис. 1. ПЭМ-изображение слоистой структуры МСГ с высокой степенью расщепления

В данной работе рассматриваются: 1) МСГ, полученные из ИСФГ путём термолиза при ≈ 800°C, 2) нанокомпозиты МСГ с соответствующими реагентами-детоксикантами, 3) полифториддиуглерод C_2F и его интеркалаты (ИСФГ, см. выше) на предмет локализации, деактивации и удаления разливов токсичных жидкостей.

МСГ, полученные путём термолиза ИСФГ, согласно элементному анализу содержали от 3

до 6,5 масс. % F и около 2 масс. % Cl. Толщина углеродных наночастиц полученных МСГ составила в среднем 3–4 нм (9–11 графеновых слоёв), а на изображениях ПЭМ обнаруживаются даже фрагменты с 1–3 графеновыми слоями (рис. 1).

Как видно из табл., МСГ имеют значительно меньшую насыпную плотность и значительно большую удельную поверхность, определяющие их сорбционные свойства, по сравнению с прежде известными расширенными графитами (РГ). В дополнение к перечисленному, имеются и иные преимущества применения МСГ как сорбентов. Во-первых, их прекурсоры (ИСФГ) могут храниться долгие годы и быть спрессованными в компактные бруски или таблетки. Во-вторых, ИСФГ легко могут быть превращены в МСГ под воздействием газовой горелки, так как процесс их термолиза до МСГ происходит с большим выделением тепла. Тем самым, компактные прекурсоры могут быть доставлены на близкое безопасное расстояние к месту техногенной аварии, где из них и будут получены МСГ, вместо дорогостоящей транспортировки имеющих малую плотность готовых сорбентов.

Таблица

Основные свойства известных расширенных графитов (РГ) и мультислойных графенов (МСГ)

Прекурсор МСГ или РГ	Размер частицы исходного графита, мкм	Температура разложения, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Насыпная плотность, г/л	Увеличение объёма[1)]	L_c[2)], нм	Выход, масс. %
$C_2F{\cdot}xClF_3$	7–10	590	290	1,4–1,5	×700	4	35–37
$C_2F{\cdot}xClF_3$	200–300	590	370	0,4–0,5	×2100	4	35–37
$C_2F{\cdot}xClF_3$	630	590	370	0,4–0,5	×2100	3	35–37
$C_2F{\cdot}x(CH_3)_2CO$	200–300	140	330	0,5–0,6	×2500	4	56–58
$C_2F{\cdot}xCCl_4$	200–300	390	330	0,5–0,6	×2100	4	45–47
$C_2F{\cdot}xCH_3CN$	200–300	145	320	0,5–0,6	×2300	4	54–56
$C_2F{\cdot}xC_6H_6$	200–300	140	330	0,6–0,7	×2300	4	54–56
$C_2F{\cdot}xIF_7$	200–300	530	340	0,5–0,6	×2000	3	27–29
$C_2F{\cdot}xClF_3$[3)]		590	250	1,0–1,2	×500	4	35–37
$C_xO_yH_z$[4)]		200	–	4,0–5,0	×150	20	43–45
$C_{24}HSO_4{\cdot}3H_2SO_4$		800	20	16–18	–	100	–
$C_{24}NO_3{\cdot}3HNO_3$		800	70	5–6	–	60	–

Примечания: [1)]при сравнении с прессованными образцами прекурсора; [2)]толщина перпендикулярно графеновым плоскостям по данным РФА; [3)]получен фторированием РГ с насыпной плотностью 16–18 г/л, прежде полученного из бисульфата графита; [4)]окись графита приготовлена по методу Хаммерса

На основе МСГ также могут быть предварительно изготовлены нанокомпозиты с реагентами-нейтрализаторами. Как с кислотно-основными (гидроксиды и карбонаты щелочных металлов) – так и с окислительно-восстановительными (гипохлориты щелочных металлов). Будучи применёнными в виде жидких растворов, данные реагенты загрязняют почву посредством минерализации продуктами нейтрализации. Низкая насыпная плотность и высокая удельная поверхность МСГ позволяет производить нанокомпозиты на основе МСГ, имеющие после высушивания более 90 % нейтрализатора

по массе. Данные нанокомпозиты функционируют одновременно как нейтрализаторы вредных жидкостей и как эффективные сорбенты, значительно предотвращающие минерализацию почвы и иного субстрата. Нейтрализация активных веществ происходит посредством распределённого на большой поверхности реагента-детоксиканта, то есть в условиях повышенной реакционной способности, а продукты нейтрализации задерживаются на развитой поверхности МСГ, не выходя обратно. Помимо высокого выхода реакции, взаимодействие активных токсичных разливов с нейтрализаторами при применении данных нанокомпозитов происходит без нагрева, способного привести к закипанию и разбрызгиванию реакционной среды. На рис. 2 представлен процесс нейтрализации красной дымящей азотной кислоты (КДАК) (рис. 2*a*) посредством нанокомпозита МСГ-NaOH (содержание NaOH ≈ 96,2 масс. %). Сухое дно чашки Петри (рис. 2*d*) под реакционной смесью после нейтрализации указывает на абсорбцию образовавшихся $NaNO_3$ и $NaNO_2$ внутрь МСГ, входящего в исходный нанокомпозит.

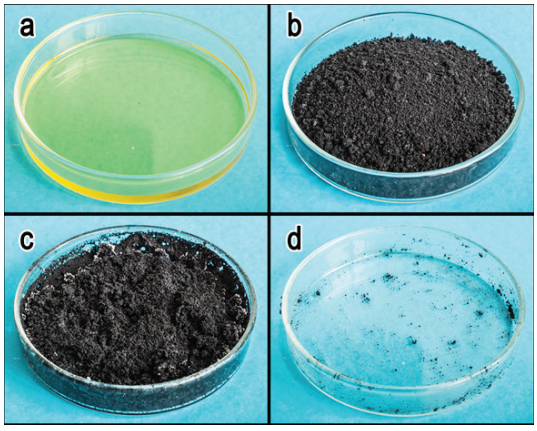


Рис. 2. a – красная дымящая азотная кислота (КДАК); b – композит «MLG–NaOH» (96,2 масс. % NaOH); c – продукт нейтрализации и деактивации КДАК композитом «b»; d – чашка Петри сразу после удаления продукта «c» (полное отсутствие жидкой фазы)

Немаловажно отметить, что и сами ИСФГ, будучи сравнительно активными окислителями (особенно в случае ИСФГ с интергалогенидами) могут одновременно служить и деактиваторами, и сорбентами для разливов соответствующих вредных веществ-восстановителей. Взаимодействие данных ИСФГ с жидкостями (аминами и гидразинами) начинается при температурах лишь немногим выше температур их плавления. В процессе этого взаимодействия нейтрализующее вещество сильно увеличивается в объёме (до 200 раз), образуя аминофториды графита и азотсодержащие фториды графита. С данными азотистыми основаниями ИСФГ взаимодействуют посредством не только внедрённых молекул, но и содержащегося в матрице фтора, выступающего как сильный окислитель по отношению к поглощаемым соединениям. В процессе нейтрализации абсорбируются не только продукты галогенирования аминов, но и сами азотсодержащие основания (нейтрализация до 1,3 г/г + сорбция до 90 г/г). При этом вещества, полученные путём взаимодействия данных нанокомпозитов с упомянутыми соединениями, всё ещё имеют значительную сорбционную ёмкость, сравнимую с таковой для расширенных графитов, полученных из нитрата графита и окиси графита.

Таким образом мы показали, что 1) мультислойные графены, получаемые из компактных прекурсоров путём термолиза на близком безопасном расстоянии от места аварии, 2) нанокомпозиты мультислойного графена с большим содержанием реагентов-детоксикантов и 3) сами прекурсоры мультислойного графена с различными внедрёнными в них компонентами могут быть с успехом применены для локализации и обезвреживания разливов как последствий техногенных аварий с лёгким извлечением продуктов нейтрализации с почвы и иных субстратов.

Работа осуществлялась при поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 71 и № 75, а также Российского научного фонда (проект № 14-13-00813) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00048).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (УУКМ) 3D-АРМИРОВАНИЯ С ВАРИАЦИЕЙ ДИАМЕТРА СТЕРЖНЯ

Максимова Д.С.
(АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: dmaksimova@niigrafit.org

Современные композиционные материалы успешно заменяют традиционные конструкционные материалы в элементах конструкций авиационной, ракетной и космической техники, особенно работающие в условиях нестационарного термического воздействия и стабильно высоких температур. В подобных условиях наиболее эффективно применение композиционных материалов, матрица и армирующие элементы которых являются углеродными.

Целью данной работы являлось определение влияния диаметра армирующих стержней 3D-УУКМ на физико-механические характеристики и на одно из основных теплофизических свойств таких материалов – коэффициент теплопроводности.

Исходные заготовки на основе армирующих каркасов с диаметром стержней 1,17 мм (Десна Т-1) и 0,9 мм (КМС-3М) получали многократным повторением циклов пропитки и карбонизации под давлением.

Средний коэффициент теплопроводности определяли методом продольного теплового потока в стационарном режиме. Предел прочности при сжатии и растяжении определяли по методикам АО «НИИграфит» на универсальной испытательной машине ZWICK/ROELL Z250, соответствующей ГОСТ 28840 и обеспечивающей измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % в диапазоне нагрузок от 0,5 до 250,0 кН. Кажущуюся плотность определяли методом гидростатического взвешивания.

Полученные результаты обобщены в таблице.

Таблица

Характеристики углерод-углеродных материалов марок Десна Т-1 и КМС-3М

Марка материала	Марка волокна, вид армирования	Диаметр стержня, мм	Объемная доля волокна в заготовке, %	Плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
Десна Т-1	УКН, 3D	1,17	43,5	1,94	195,5	147,2	46,7
КМС-3М	УКН, 3D	0,9	48,1	1,95	273,4	149,2	58,0

При сравнении полученных характеристик можно отметить следующее: при одинаковом виде армирования, плотности и пределе прочности при растяжении, для рассматриваемых материалов разнятся результаты испытаний определения коэффициента теплопроводности и предела прочности при сжатии. Так материал Десна Т-1 с большим диаметром стержня (∅ 1,17 мм) и меньшим содержанием волокна имеет меньший коэффициент теплопроводности равный 46,7 Вт/м·К и предел прочности при сжатии 192,6 МПа. Отличие от материала марки КМС-3М с диаметром стержня 0,9 мм составляет 11,3 Вт/м·К и 85,2 МПа для коэффициента теплопроводности и предела прочности при сжатии, соответственно.

Известно, что чем больше исходный диаметр стержня используется в заготовке, тем больший уровень адгезионной прочности на границе наполнитель-матрица требуется для

обеспечения их совместной работы. Поэтому УУКМ с большим диаметром армирующих стержней практически не чувствительны к концентрации напряжений, т. к. в областях больших градиентов деформаций нарушается адгезионная связь на боковой поверхности стержня и происходит его проскальзывание относительно матрицы, что приводит к релаксации напряжений. С уменьшением диаметра армирующих стержней материал становится все более и более чувствительным к концентрации напряжений. В данных условиях в УУКМ возможно развитие зон локального разрушения, причем оно может происходить как по хрупкому, так и по псевдопластичному типу. Для первого типа разрушения характерно дальнейшее развитие в материале магистральных трещин, для второго – релаксация напряжений, что в УУКМ обусловлено процессом микроразрушения матрицы, не сопровождающимся разрушением армирующего каркаса.

С увеличением объемного содержания волокна и уменьшением диаметра стержня уменьшается эффективная длина волокна в углеродной матрице. Кроме того, в объекте меньших размеров статистическая вероятность нахождения дефекта структуры меньше, что означает повышение реализации прочности углеродного волокна в отдельно взятом стержне и композиционном материале в целом.

Сравнение полученных результатов показывает, что при сжатии в мелкоячеистой структуре степень реализации прочности углеродного волокна больше и кривая деформирования имеет более упругий характер (рис. 2*б*).

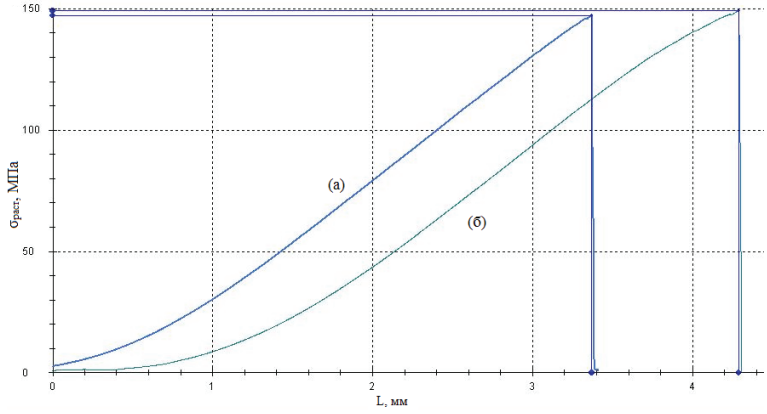


Рис.1. Кривые деформирования при растяжении (для материала: а – Десна Т-1; б – КМС-3М)

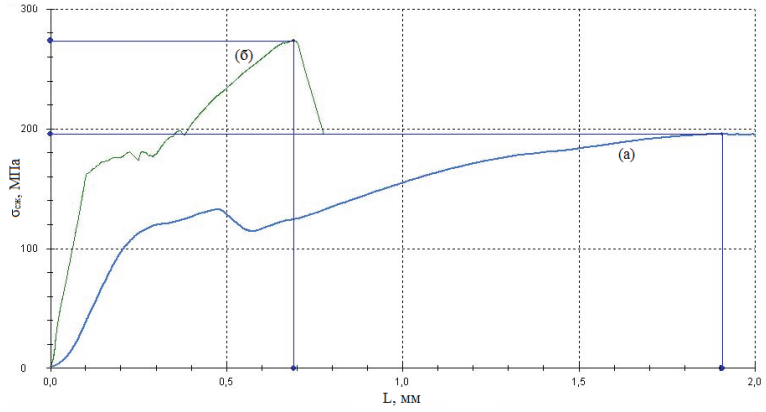


Рис.2. Кривые деформирования при сжатии (для материала: а – Десна Т-1; б – КМС-3М)

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод: при прочих равных условиях (одна технология и сырьё, одинаковый вид армирования и равная плотность) для материала КМС-3М с меньшим размером ячейки и большим объемным содержанием волокнистого наполнителя, характерны большие значения предела прочности при сжатии и теплопроводности, чем для материала Десна Т-1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrO_2, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Мальцев И.А., Кульметьева В.Б., Поносова А.А.
(ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия)
e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

Не смотря на высокую твёрдость и прочность, износоустойчивость, термическую и химическую стойкость, применение керамических материалов ограничено низкой трещиностойкостью. Одним из наиболее эффективных методов повышения механической свойств керамических материалов является формирование композиционных структур. В связи с уникальным набором характеристик углеродные нанотрубки (УНТ) и графен с момента открытия являются одними из наиболее перспективных компонентов композиционных материалов. Так, исследования последних лет продемонстрировали, что углеродные нанотрубки позволяют значительно повысить прочность, трещиностойкость, электро- и теплопроводность керамики. Одновременно с этим изготовление данных композиционных материалов (КМ) затруднено неравномерностью распределения УНТ в объеме матрицы, что может привести к деградации свойств КМ. Исследования графенсодержащих керамических композитов, хотя весьма перспективны, но до сих пор являются довольно ограниченными [1, 2].

Цель данного исследования – получение композиционного материала на основе ZrO_2, стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3, модифицированного УНТ и пластинами многослойного графена, и изучение его свойств.

Для изготовления композиционного материала использовали порошок диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия, (DeguDent GmbH), средний размер частиц которого составлял 65 ± 10 нм. Синтез УНТ осуществляли на установке CVDomna (NanoDevice Technology, Россия) при температуре 650°С методом каталитического пиролиза паров этанола (96 %) при давлении 15~17 кПа. В качестве носителя Ni-Yкатализатора использовали матричный порошок ZrO_2, который смешивали с 1М растворами $Ni(NO_3)_2$ и $Y(NO_3)_3$ в этаноле из расчета получения в смеси при разложении нитратов 10 масс. % катализатора от массы носителя.

Частицы многослойного графена получали методом жидкофазного расслоения терморасширенного графита (ТРГ) производства ООО «Силур» (г. Пермь) с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (400 Вт, 22 кГц) в водных растворах ПАВ, в качестве которых использовали додецилсульфат натрия (SDS) и ОП-10 [3].

Смешивание порошка ZrO_2-$3Y_2O_3$ с УНТ и графенсодержащей суспензией проводили в планетарной мельнице САНД при скорости вращения 160 об/мин. Соотношение массы порошка к массе мелющих тел составляло 1:5. Консолидацию образцов осуществляли методом плазменно-искрового спекания на установке Dr. Sinter SPS-1050 (SPS Syntex, Inc., Япония). Нагрев проводился пропусканием импульсного постоянного тока при скорости нагрева 50°С/мин. Материал нагружался непосредственно перед началом нагрева постоянной нагрузкой (при

давлении 30 МПа), которая снималась после окончания нагрева.

Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Спектры комбинационного рассеяния (КР спектры) регистрировали с помощью многофункционального спектрометра «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучения 532 нм. Микроструктурный анализ поверхности изломов образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA (Чехия). Размер зерна керамической матрицы определяли методом атомно-силовой микроскопии на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе «ФемтоСкан» на предварительно протравленных шлифах. Твердость и трещиностойкость образцов определяли методом индентирования полированной поверхности пирамидой Виккерса на твердомере Micro Macro Vickers Hardness tester KBW 10-V (KB Prüftechnik, Германия) при нагрузке 98,1 Н.

На спектрах комбинационного рассеяния света синтезированных УНТ наблюдаются G- и D-полосы, максимальная интенсивность которых находится в интервале 1589–1593 $см^{-1}$ и 1345–1350 $см^{-1}$ соответственно. Нанотрубки в основном многослойные, потому что RBM-полоса, которая присутствует только в спектрах однослойных УНТ, недостаточно четко выражена. Синтезированные УНТ обладают большим количеством дефектов, т. к. интенсивность D-полосы больше интенсивности G-полосы, что характерно для УНТ, полученных каталитическим пиролизом углеводородов. Диаметр нанотрубок составляет около 20 нм (рис. 1).

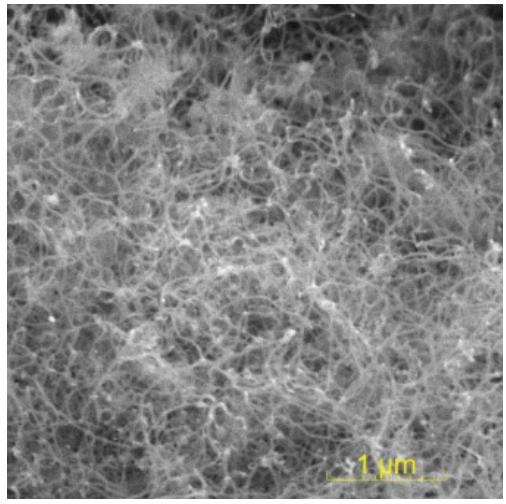


Рис. 1. СЭМ-изображения УНТ,
увеличение ×50000

Перед смешиванием с порошком ZrO_2 нанотрубки очищали от катализатора кипячением в концентрированной азотной кислоте и обрабатывали ультразвуком в этиловом спирте в течение 2 мин. Смешивание проводили в этиловом спирте в течение 4 ч. Содержание УНТ варьировали от 0,5 до 3 масс. %. Спекание проводили при температуре 1300°С с изотермической выдержкой 30 мин. По данным КР спектроскопии композиционный материал состоит из тетрагонального диоксида циркония и УНТ. Установлено, что с увеличением содержания УНТ процессы уплотнения композита замедляются, снижается усадка, которая заканчивается для всех образцов при температуре около 1100°С. С введением УНТ увеличивается пористость композиционного материала и снижается его твердость, а трещиностойкость увеличивается, особенно при содержании УНТ 0,5 масс. % (табл. 1).

Таблица 1

Свойства керамического материала ZrO_2-3Y_2O_3 с УНТ после спекания

Содержание УНТ, масс. %	Режим спекания			П, %	HV, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	Средний размер зерна, нм
	Т, °С	t, мин	Р, МПа				
0	1350	120	0	0	13,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2	121 ± 8
0,5	1300	30	30	0,9	12,4 ± 0,1	10,7 ± 0,5	85 ± 6
1,0				0,8	10,4 ± 0,1	7,6 ± 0,4	114 ± 5
2,0				1,5	–	–	133 ± 8
3,0				4,0	9,6 ± 0,1	6,0 ± 0,5	196 ± 20

Проведенный электронно-микроскопический анализ поверхности разрушения спеченных образцов показал, что нанотрубки в объеме матрицы распределены неоднородно. Помимо, УНТ, расположенных в межзеренных границах, также имеются области, содержащие агломераты нанотрубок, количество которых растет с увеличением содержания УНТ. По-видимому, использованных параметров смешивания недостаточно для гомогенного распределения нанотрубок в матрице, что и оказывает влияние на свойства композита.

Смешивание порошка ZrO_2-3Y_2O_3 с графенсодержащей суспензией проводили в водных растворах ПАВ в течение 10 ч. Содержание графенового материала составляло 0,5 и 1 об. %. По данным КР спектроскопии вне зависимости от вида ПАВ смешивание привело к увеличению содержания моноклинной фазы ZrO_2 (выросла интенсивность линий на 178 и 189 см$^{-1}$) и изменению отношения интенсивностей линий I_D/I_G графена. Изучение порошковой смеси ZrO_2 с графеновым материалом с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что частицы многослойного графена равномерно распределены в объеме порошка и их поверхность плотно покрыта частицами ZrO_2.

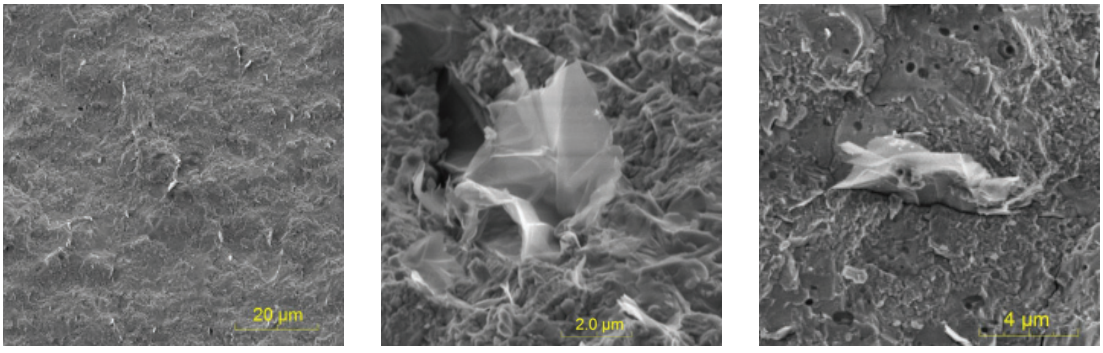
В табл. 2 представлены результаты измерения твердости и трещиностойкости полученных образцов. Введение графенового материала снижает твердость керамической матрицы композита, особенно когда его содержание составляет 1 об. %. Так после спекания твердость композита с 0,5 об. % графена приближается к твердости чистого оксида циркония, но при увеличении содержания графена до 1 об. % снижается практически в 2 раза. Однако увеличение содержания графена приводит к росту трещиностойкости. Если при содержании графена 0,5 об. % трещиностойкость композита и оксида циркония практически равны, то композит с 1 об. % графена имеет трещиностойкость в 1,5 раза выше.

Таблица 2

Твердость и трещиностойкость образцов композиционного материала на основе ZrO_2-3Y_2O_3, модифицированного графеновыми частицами

Среда диспергирования	Содержание графена, об. %	Режим спекания			П, %	HV, ГПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$
		Т, °С	t, мин	Р, Мпа			
	0	1350	120	0	0	13,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2
SDS	0,5	1300	30	30	4	12,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2
	1				7	7,2 ± 0,6	7,6 ± 0,8
ОП-10	0,5				10	12,6 ± 0,2	4,5 ± 0,2
	1				10	7,3 ± 0,4	7,9 ± 0,2

На рис. 2 представлены изображения поверхности разрушения образцов композиционного материала на основе ZrO_2-$3Y_2O_3$ с различным содержанием графеновых частиц после спекания. Частицы графена в виде пластин преимущественно равномерно распределены в объеме керамической матрицы. Среди равномерных по толщине частиц графена встречаются довольно крупные частицы, имеющие рыхлую структуру наподобие смятой бумаги. По-видимому, это не до конца эксфолиированные частицы исходного ТРГ. Такие частицы могут служить дополнительными концентраторами напряжений и снижать положительное влияние в упрочнение, оказываемое введением частиц графена в керамическую матрицу. Следует отметить, что в том случае, когда частицы графена состоят из большого количества слоев, то они в керамической матрице располагаются в виде прямолинейных пластин, а однослойный графен имеет тенденцию к сворачиванию.



а *б* *в*

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности разрушения композита ZrO_2 с графеновыми частицами:
а – 0,5 об. % Гр; *б*, *в* – 1,0 об. % Гр;
а, *б* – диспергирование в р-ре SDS;
в – диспергирование в р-ре ОП-10

Установлено, что микроструктура, формируемая в процессе спекания, зависит от вида ПАВ, применяемого при получении графена. Спекание КМ на основе суспензии графена в ОП-10 протекает интенсивнее, чем на основе суспензии графена в SDS, о чем свидетельствуют как увеличение размера зерна керамики в 2 раза, так и наличие сферических пор, характерных для последних стадий спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ahmad I., Yazdani B., Zhu Y.** // Nanomaterials. 2015. V. 5. N 1. P. 90–114.
2. **Porwal H., Grasso S., Reece M.J.** // Adv. Appl. Ceram. 2013. V. 112. N 8. P. 443–454.
3. **Кульметьева В.Б., Поносова А.А.** // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2 (http://www.science-education.ru/129-22985).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛМАЗЫ И ПРОЦЕССОВ ПРОИСХОДЯЩИХ НА ГРАНИЦЕ ПОКРЫТИЕ-МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗКА

Мартиросян А.М., Агбалян С.Г., Ордян Н.А., Казарян А.Н., Агбалян А.С.
(Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения)
e-mail: artmart08@mail.ru

Прогрессивные технологии синтеза на сегодня дают возможность получать высокопрочные синтетические алмазные порошки марок АС 200 и выше [1], которые с успехом заменяют природные, поэтому основная часть инструментов, применяемых для обработки неметаллических материалов, изготавливается из синтетических алмазных порошков. Надежное зерноудержание высокопрочных алмазов в металлической матрице является гарантией значительного повышения эксплуатационных характеристик и срока службы режущего инструмента. Вопросу зерноудержания посвящено много работ с различными технологическими решениями, такими, как направленное увеличение степени дефектности поверхности алмазов без снижения их прочности [2], легирование связки адгезионно-активными элементами [3], создание переходного слоя на алмазных порошках [4] и т. п.

Наиболее перспективным решением этой проблемы, на наш взгляд, является газофазное нанесение покрытий из галогенидов, с обеспечением химического взаимодействия на контактной границе «зерно-покрытие-связка». Еще больший эффект получается при нанесении многокомпонентных покрытий [5].

Эффективность работы алмазного инструмента зависит, главным образом, от качества связок, представляющих из себя композиции металлов, легированные различными элементами или их соединениями, обеспечивающие различную по твердости матрицы.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлось изучение кинетики формирования металлического покрытия (Ti-Cr) на алмазных порошках, а также процессов, протекающих на границе «покрытие – связка».

В качестве связки был использован перспективный состав на основе медь-олово, легированный добавками железа, никеля, карбида бора и дробленной чугунной стружки [6].

Металлизацию алмазных порошков с использованием Ti и Cr осуществляли термодиффузионным насыщением из точечных источников в галогенсодержащих средах.

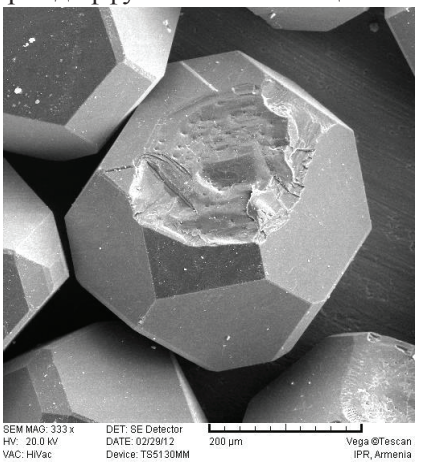
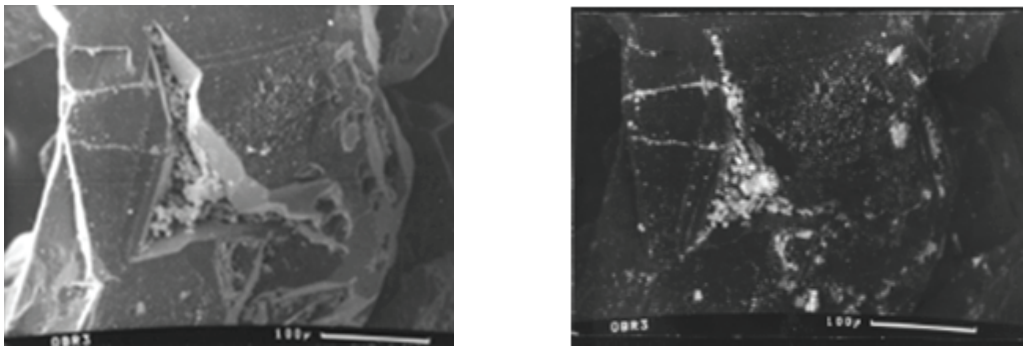


Рис. 1. Структура поверхности алмаза HSD 90, 500/400 мкм, ×333

Основной функцией металлизации является не только обеспечение прочной связи плакирующего металла с алмазным зерном, но и «залечивание» дефектов в виде сколов, микротрещин, пор и т. д., имеющихся на поверхности алмазов (рис. 1). Уже на ранних стадиях металлизации (время нанесения покрытия 20 мин) металл покрытия оседает на дефектные участки, т. к. там наибольшее число «разорванных» (ненасыщенных) связей атомов углерода. Происходит так называемая «цементация», когда металл покрытия, проникая в трещины и поры (рис. 2), на атомарном уровне вступает в химическое взаимодействие с углеродом, повышает прочность дефектных алмазов, а, следовательно, улучшает работоспособность инструмента. На изображении

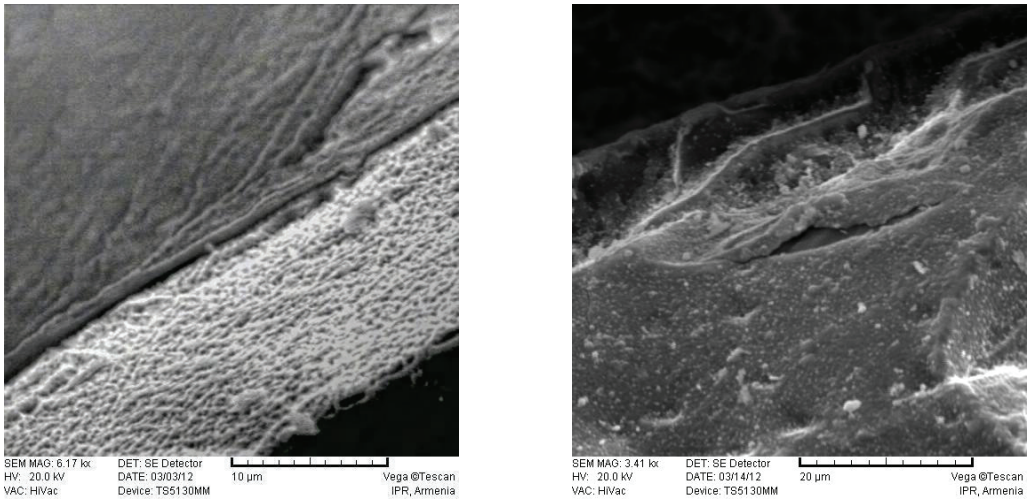
рис. 2, полученном в режиме детектирования отраженных электронов, в виде белых точек и линий показаны участки алмазных зерен, на которых начинается процесс зарождения металлической пленки.



а *б*

Рис. 2. Фрактограмма поверхности металлизированного алмаза HSD 90, 500/400 мкм, ×570

Сформированный рельеф покрытия представлен на рис. 3. После завершения процесса плакирования полученная пленка равномерно (по толщине) (рис. 3*а*) и в точности формируется по рельефу алмазного зерна, заполняя все микронеровности его поверхности (рис. 3*б*).



а *б*

Рис. 3. Фрактограмма металлической пленки на поверхности алмазного зерна HSD 90, 500/400 мкм, ×6170 (*а*), ×3410 (*б*)

Прочное зерноудержание алмазов в связке является гарантией стойкости инструмента. С этой целью, для изучения процессов происходящих на границе «покрытие-связка», были проведены исследования по установлению характера распределения элементов в приграничной зоне между покрытием и элементами металлической композиции (рис. 4). Получены спектры характеристического рентгеновского излучения элементов, генерируемого на всей поверхности алмазного зерна (SumSpectrum) и на выделенных участках (Spectrum 2 и Spectrum 3) (рис. 5).

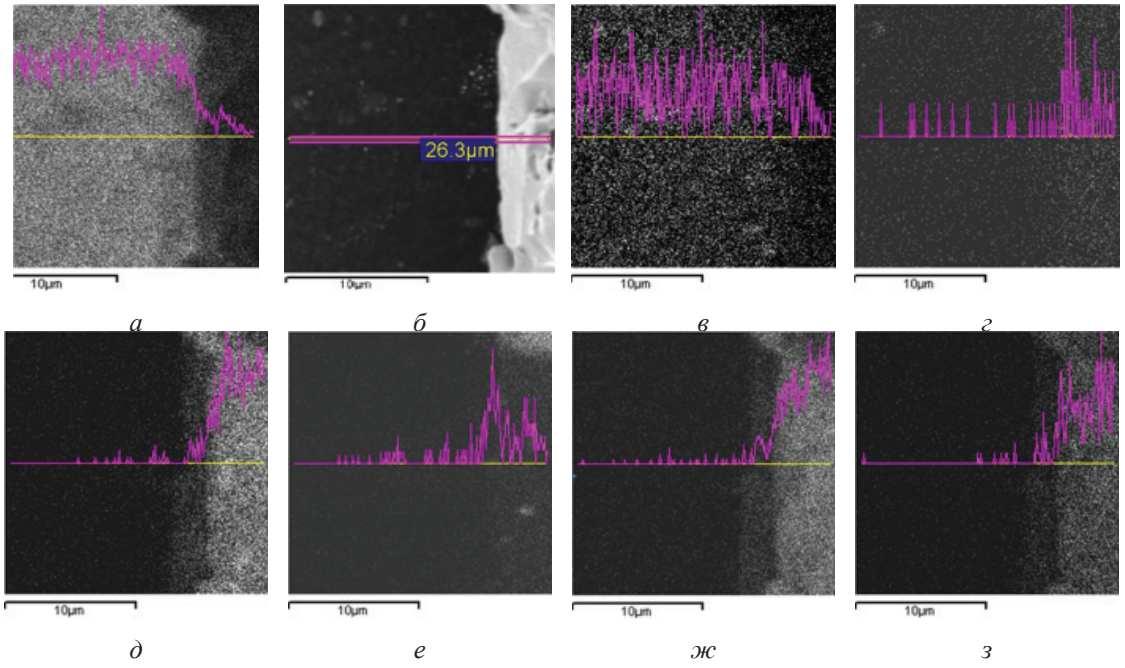


Рис. 4. Распределение элементов на поверхности горячепрессованного образца из металлизированных алмазных порошков в зоне «покрытие-связка»:
а – поверхность алмазного зерна в связке; *б* – распределение C;
в – распределение Ti; *г* – распределение Cr;
д – распределение Cu; *е* – распределение Fe ;
ж – распределение Sn; *з* – распределение Ni

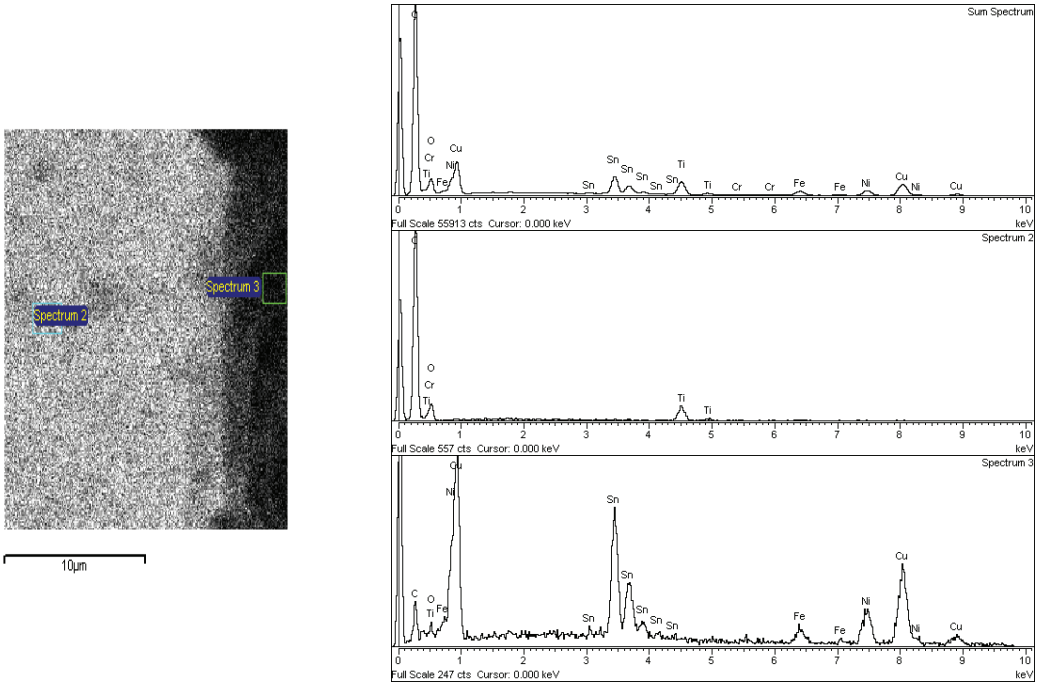


Рис. 5. Фрагмент алмазного зерна и спектры характеристического рентгеновского излучения участков

Анализ сканограмм выявил следующее:

- на границе металлизированный алмаз-связка, шириной 2–3 µm, есть

диффузионная зона, т. е. между элементами связки и покрытием существует химическая связь;

- элементы покрытия и компонентов связки распределены по поверхности образца равномерно;

- матричным элементом, формирующим покрытие в целом является Ti, интенсивность линий титана для всех участков максимальная, Cr является легирующим элементом.

Для выяснения влияния металлизации алмазов на эффективность работы инструментов с использованием металлической связки [6] были изготовлены две партии алмазных сегментов 40×5×10 HSD 90 500/400 мкм с исходными и металлизированными алмазами для отрезного круга Ф500мм. Испытания проводились в процессе резки гранита средней твердости. Результаты испытаний показали, что производительность круга Ф500мм с режущими сегментами из металлизированных алмазов в 1,3, а износостойкость в 1,45 раза выше аналогичных показателей такого же круга с сегментами из исходных алмазов.

Выводы

Исследован и выявлен механизм зарождения и формирования покрытий Ti-Cr на синтетических алмазных порошках. Установлено, что металлизация осуществляется избирательно с залечиванием поверхностных дефектов. Матричным металлом, формирующим покрытие в целом является Ti, а Cr является легирующим элементом. На границе «покрытие-связка» существует взаимная диффузия.

Промышленными испытаниями алмазных кругов Ф500мм с металлизированными и исходными алмазами установлено, что эффективность работы инструмента с металлизированными алмазными порошками выше аналогичного показателя для инструмента с исходными алмазами.

ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ У 28.4-05417344-2003. Шлифпорошки синтетических алмазов марок АС200, АС250, АС300, АС350, АС400. Киев: Госстандарт Украины. 2003. 10 с.
2. **Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д. и др.** // Сверхтв. материалы. 2009. № 1. С. 83–92.
3. **Кизиков Э.Д., Верник Е.Б., Кошевой Н.С.** Алмазно-металлические композиции. Киев: Тэхника. 1988. 135 с.
4. **Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.** Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка. 1977. 188 с.
5. **Чистяков Е.М., Шепелев А.А., Дезда Т.М., Черных В.П.** Инструмент из металлизированных алмазов. Киев: Наукова думка. 1982. 204 с.
6. **Мартиросян А.М., Ордян Н.А., Казарян А.Н.** Патент на изобретение АМ 2100А2. Металлическая связка для изготовления алмазных инструментов. 2007.

ВСТРАИВАНИЕ АТОМОВ КРЕМНИЯ В АЛМАЗ ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ: ОТ СЛАБОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДО ОБРАЗОВАНИЯ SiC

Мартьянов А.К.[1], **Седов В.С.**[1, 2], **Ральченко В.Г.**[1, 2], **Хомич А.А.**[1, 3], **Поклонская О.Н.**[4]

([1]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия;
[3]Фрязинский филиал ФГБУН Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Московская обл., Россия;
[4]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь)
e-mail: art.martyanov@gmail.com

Алмаз является кристаллической формой чистого углерода и обладает рядом рекордных свойств: высокой теплопроводностью, высочайшей среди известных веществ твёрдостью и оптической прозрачностью, благодаря которым, он находит применение во многих областях, таких как электроника, оптика, биология и медицина [1]. При легировании алмаза кремнием, в нём формируются центры окраски «кремний-вакансия» (SiV), которые представляют большой интерес для применения их в качестве оптических биомаркеров в медицине и источников единичных фотонов в квантовой оптике [2]. При увеличении концентрации кремния в алмазе образуется новая фаза: карбид кремния (SiC), который обладает превосходными полупроводниковыми свойствами для высокотемпературных областей применения: широкой запрещённой зоной, высоким напряжением пробоя, высокой теплопроводностью и подвижностью электронов.

Важной задачей для электроники и квантовой оптики является создание композитного материала «SiC-алмаз». В данной работе был сделан первый шаг к созданию подобного материала: синтез алмаза и SiC в одном процессе на одной подложке.

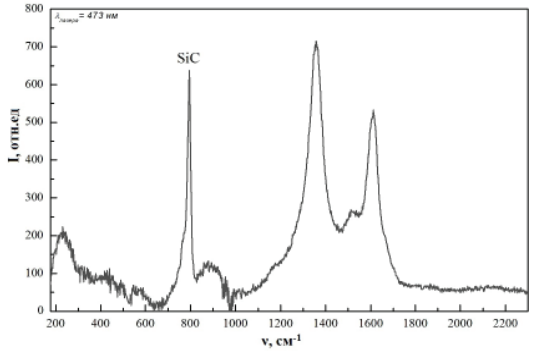


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света «SiC-алмаза»

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы осуществлялось с использованием подложек монокристаллического кремния (100). Синтез производился в СВЧ реакторе ARDIS-100 (2,45 ГГц) в смесях «метан-водород-силан» при соотношении потоков SiH_4/CH_4 = 50 % в течение 5 ч. Был подобран

оптимальный режим роста, при котором на подложке образуется слой SiC, дающий интенсивный пик в спектре комбинационного рассеяния на частоте 800 $см^{-1}$ (рис. 1).

Образец был исследован на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (рис. 2). Структура полученных пленок оказалась схожей со структурой плёнок карбида кремния в работе Ким и др. [3]. Скорости роста SiC и алмаза были оценены в 120 и 360 нм/ч, соответственно.

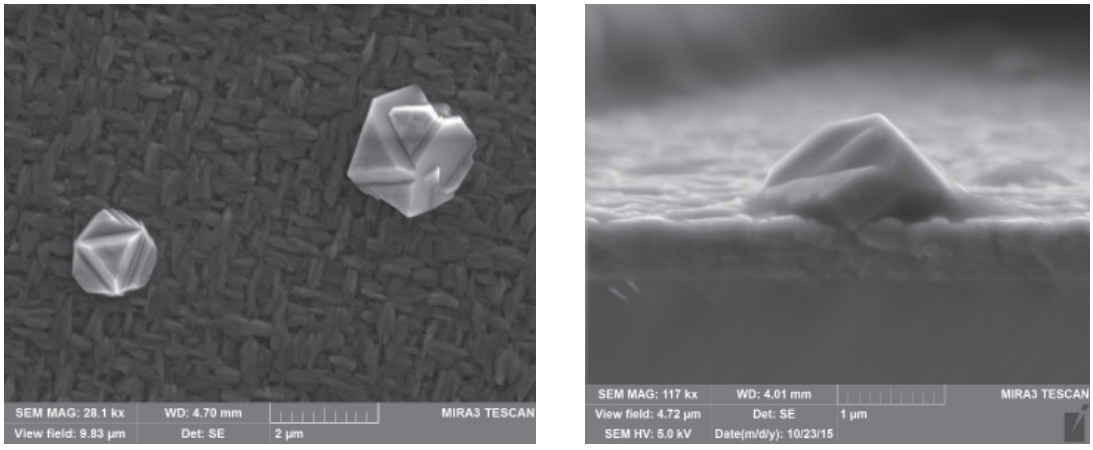


Рис. 2. Изображение РЭМ «SiC-алмаза».
Слева вид сверху: две частицы алмаза в слое SiC. Справа: скол образца

Таким образом, фазы SiC и алмаза могут быть получены в едином процессе роста на одной подложке, что делает возможным создание нового композитного материала для задач электроники.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 15-52-04073 Бел_мол и № 14-02-31772_мол_а), БРФФИ (грант Ф15РМ-046) и грантом Президента РФ № СП-2575.2015.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sussmann R.S.** (ed.). CVD diamond for electronic devices and sensors. John Wiley & Sons. 2009. 596 p.
2. **Sedov V.S. et al.** // Journal of Coating Science and Technology. 2015. V. 2. N 2. P. 38–45.
3. **Kim H.S. et al.** // Thin Solid Films. 1999. V. 341. N 1. P. 42–46.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ НАНОПОРОШКА АЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Маслов А.Л., Полушин Н.И.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: anatmaslov@mail.ru

Одной из проблем использования нанодисперсных алмазов в гальванотехнике является их значительная склонность к агломерации и седиментации [1, 2], что приводит к снижению прочностных характеристик композиционных электрохимических покрытий (КЭП) [3, 4]. Поэтому целью данной работы было исследование стабильности наноалмазов в различных средах (в водной суспензии и в разбавленном электролите Уоттса) и получении качественных КЭП, обладающих высокой твердостью.

Для определения стабильности (агрегативной устойчивости) дисперсной фазы в суспензии использовался дзетта-потенциал системы, определенным методом электрофоретического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer ZEN 3600. Были подготовлены следующие пробы: суспензия нанодисперсных порошков в дистиллированной воде и разбавленные электролиты с нанопорошком алмаза в соотношении 1:100 при использовании сильного электролита никелирования с оптимальной концентрацией наноалмаза, а также в присутствии этилового спирта и лаурилсульфата натрия. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость электрофоретического потенциала (мВ) от типа среды

Среда		Дзетта-потенциал системы, мВ
Водная суспензия без электролита	Без этилового спирта	−34,8
	Этиловый спирт	−43,7
	Лаурилсульфат натрия	−50,9
Водная суспензия в разбавленном электролите (1:100)	Без этилового спирта	−2,01
	Этиловый спирт	−3,65
	Лаурилсульфат натрия	−3,73

Из табл. 1 видно, что наноалмазы в дистиллированной воде образуют стабильную коллоидную суспензию, так как дзетта−потенциал системы больше 30 мВ по абсолютному значению. Добавление этилового спирта в суспензию приводит к повышению стабильности дисперсной фазы. Значительно увеличивается стабильность системы при введении лаурилсульфата натрия. Добавка электролита (разбавленный в пропорции 1:100) приводит к значительному

снижению стабильности системы, приводящее к сильной агломерации нанопорошка. Добавление ПАВ приводит к повышению стабильности нанопорошка в электролите с −2,01 до (−3,65)–(−3,73) мВ.

Учитывая, что нанопорошок алмаза нестабилен в разбавленном электролите никелирования было высказано предположение, что нанопорошок алмаза также нестабилен в сильном электролите никелирования.

Для определения влияния этилового спирта на дезагрегацию наноалмазов в сильном электролите никелирования был проведен эксперимент, заключающийся в сравнении твердости КЭП, полученных в различных средах. Измерение твердости КЭП проводили на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость влияния ПАВ на твердость КЭП, упрочненного наноалмазами

Среда	Плотность тока, А/дм^2	
	1,3	2,0
	Твердость, Мпа	
Электролит без этилового спирта	6500±500	6500±500
Электролит с добавкой этилового спирта (оптимальное содержание в электролите)	8400±400	8000±400
Электролит с добавкой лаурилсульфата натрия (оптимальное содержание в электролите)	8000±300	7800±300

Как видно из табл. 1 и 2, добавка ПАВ в электролит повышает стабильность наноалмазов в электролите, что приводит к осаждению частиц наноалмазов более равномерно в КЭП. За счет этого повышается твердость покрытия в 1,20–1,30 раза по сравнению с КЭП с наноалмазами без использования этилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2003. 344 с.
2. **Салахова Р.К.** // Изв. Самарского НЦ РАН. 2013. Т. 15. № 6. С. 88−93.
3. **Полушин Н.И., Маслов А.Л., Журавлёв В.В., Степарева Н.Н.** // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 49−53.
4. **Маслов А.Л., Журавлёв В.В., Полушин Н.И. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 124−125.
5. **Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е.** // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 801−805.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ АКТИВАЦИИ

Меньщиков И.Е.[1], Фомкин А.А.[1], Гурьянов В.В.[1], Школин А.В.[1], Стриженов Е.М.[1], Зайцев Д.С.[2]

([1]ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия)
e-mail: i.menshchikov@gmail.com

Природный газ (метан) является одним из наиболее востребованных и распространенных топливных ресурсов современной энергетической отрасли, благодаря таким свойствам как высокие энергетические показатели, относительная дешевизна и пониженная экологическая нагрузка на окружающую среду. В тоже время, низкая объемная энергетическая производительность природного газа (Дж/м^3) по сравнению с распространенными энергисточниками, полученными из жидких углеводородов, приводит к необходимости разработки специальных методов его хранения и транспортировки, обеспечивающих высокую плотность в единице объема. Такими методами являются современные технологии компримированного (КПГ) и сжиженного природного газа (СПГ). При первом способе газ хранится в сжатом до высоких давлений состоянии (до 25 МПа) и общепромышленных температурах. Несмотря на техническую простоту технологии КПГ, этот способ является в значительной мере энергозатратным, требует металлоемких сосудов высокого давления и зачастую не отвечает требованиям пожаро- и взрывобезопасности. Хранение газа в сжиженном состоянии (СПГ) осуществляется при криогенных температурах и атмосферном давлении, и реализуется только с применением специальных технических средств: криогенных резервуаров, систем регазификации паров и т. д. Последний способ наиболее эффективен и широко применяется только при хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах и не выгоден в сферах малого потребления газа.

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) является альтернативным решением существующим способам хранения и транспортировки газа. Суть метода заключается в использовании эффекта физической адсорбции газов в пористых материалах, что позволяет существенно повысить удельный объем газа в системе хранения. При этом в зависимости от свойства системы «адсорбент-адсорбат» давление в системе может быть значительно снижено, по сравнению с технологией КПГ, что указывает на энергоэффективность и пожаро-, взрывобезопасность метода.

Молекулы метана, который является основным компонентом природного газа, не обладают дипольным и квадрупольным моментами, поэтому их адсорбция может осуществляться только за счет дисперсионного взаимодействия «адсорбент-адсорбат». По итогам многочисленных исследований, проведенных в области адсорбционного аккумулирования метана, показано, что одними из наиболее активных к метану пористых материалов являются углеродные микропористые адсорбенты. Помимо выдающихся сорбционных характеристик данный класс адсорбентов обладает рядом технологических плюсов: высокая прочность, циклическая и температурная стабильность, что является важным для практического применения.

В соответствии с Теорией объемного заполнения микропор Дубинина [1] главными структурными параметрами адсорбента являются удельный объем микропор W_0 [см^3/г] и стандартная характеристическая энергия адсорбции E_0 [кДж/моль]. Именно они определяют количественные и качественные характеристики системы «адсорбент-

адсорбат» и всей системы адсорбционного аккумулирования в целом. Таким образом, основной задачей в развитии технологии АПГ является оптимизация структурно-энергетических параметров адсорбентов для достижения наиболее эффективного сочетания значений параметров W_0 и E_o.

В работе изучали структурно-энергетические характеристики и проводили исследования адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте высокой степени активации, синтезированном на основе сверхсшитого полимера фурфурола. Расчет структурно-энергетических характеристик адсорбента производили на основе Теории объемного заполнения микропор с использованием уравнению Дубинина-Радушкевича и экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара бензола при 293 К. Измерения адсорбции бензола проводили на адсорбционной установке весового типа. Анализ показал, что адсорбент обладает бимодальным распределением пор по размерам. Структурно-энергетические характеристики адсорбента приведены в табл.

Таблица

Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента

W_{01}, см^3/г	E_{01}, кДж/моль	X_{01}, нм	W_{02}, см^3/г	E_{02}, кДж/моль	X_{02}, нм
0,904	13,5	1,78	0,11	6,0	4,0

Исследования адсорбции метана проводили на установке объемно-весового типа при температурах 303–333 К и давлениях от 0,1–30 МПа. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. На основе этих данных рассчитали изостерические дифференциальные теплоты адсорбции метана при давлениях 7 и 20 МПа, которые соответствуют общепромышленным стандартам для систем хранения газа.

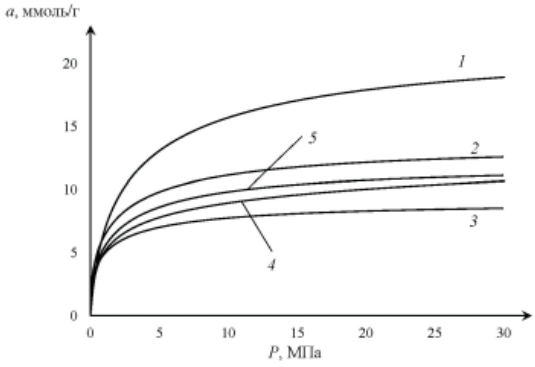


Рис. Сравнение адсорбции метана на различных углеродных микропористых адсорбентах при температуре 273 К: *1* – исследуемый адсорбент; *2*, *4* – АУ на основе сырья из торфа; *3* – АУ на основе сырья из скорлупы кокосовых орехов; *5* – АУ на основе полимера

Показано, что адсорбция метана при 273 К и 20 МПа достигают 18 ммоль/г (рис.), что значительно превышает адсорбцию метана для большинства углеродных адсорбентов. Данный факт обусловлен высоким значением объема пор адсорбента, который оказывает ключевое влияние на адсорбционную активность при высоких давлениях. Выявлено, что дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции слабо меняется в зависимости от заполнения и достигает максимального значения 13–14 кДж/моль в начальной области, что меньше по сравнению с другими системами (17–20 кДж/моль).

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.607.21.0079.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дубинин М.М.** Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 126 с.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ С ПРИРОДНЫМ УГЛЕРОДОМ ИЛИ КАК ПОЛУЧИТЬ ГРАФЕН

Михайлина А.А.[1, 2], **Приходько А.В.**[2], **Коньков О.И.**[2, 3]
([1]ФГБУН Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, Россия;
[3]ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия)
e-mail: eniaam@list.ru

Интерес к углеродным структурам разного строения и размерности не ослабевает на протяжении нескольких десятилетий. Экспериментальное открытие графена [1], как планарной гексагональной структуры, состоящей из монослоев атомов углерода, положило начало множеству исследований.

Графен, помимо уникальных электронных и механических свойств, выделяется среди прочих материалов неожиданным взаимодействием со светом. Эксперименты показали [2], что он способен поглотить до 2 % падающего света, несмотря на толщину всего в один атом. Также графен может поглотить до 45 % падающего света в дальнем инфракрасном и микроволновом диапазоне, если соединить его с оптическим резонатором. Это еще раз доказывает, что графен может быть идеальной основой целого ряда фотонных устройств нового поколения, таких как сверхбыстрых модуляторов, передатчиков и датчиков оптической связи.

Одной из основных задач при создании устройств такого типа является возможность размещения слоев графена в требуемой области. Это вызывает достаточно большие проблемы в плане реализации. Хорошим вариантом было бы формирование графена непосредственно в требуемой области [3].

Также немаловажным фактором являются затраты на технологические методы получения графена и последующее производство.

Исследуемые образцы представляют собой углеродные мембраны из природного материала, изготовленные по модифицированной технологии получения фуллереновых поликристаллических мембран [4]. Технология получения мембран заключается в сублимации углеродного материала в термокамере малого размера. Мембрана формируется на стеклянной подложке покрытой пленкой In_2O_3. Размеры получающегося образца составляют 8 мм в диаметре и 2 мкм в толщину.

В качестве природного углеродного материала использовался порошок шунгита первой разновидности, месторождение Шуньга (Россия, Карелия). Порошок был получен в результате многоступенчатого измельчения.

Для идентификации структуры углерода и ее дефектности проводилось изучение спектров комбинационного рассеяния света (СКР) образца мембраны, исходного шунгитового порошка, водной дисперсии наноуглеродных частиц и графена. Съемка происходила при длине волны излучения 532 нм и ширине спектрального окна от 100 до 3500 $см^{-1}$, с последующей деконволюцией полученных спектров. Сравнение СКР образца мембраны со спектром исходного

порошка шунгита представлено на рис. Для наглядности приведена наиболее информативная область спектра (от 1000 см$^{-1}$ до 1900 см$^{-1}$).

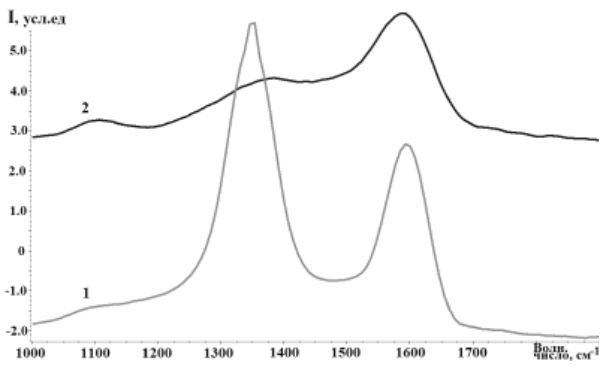


Рис. СКР углеродных образцов:
1 – исходный порошок, 2 – мембрана

Известно, что СКР шунгита имеют характерный для некристаллических углеродных материалов вид: присутствуют два четко выраженных пика при волновых числах около 1330 см$^{-1}$ и 1600 см$^{-1}$. Пик исходного порошка при 1592 см$^{-1}$ (G-полоса) обусловлен тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в шестиугольниках графеновых плоскостей и появляется в КР спектрах углеродных материалов с sp^2-связями [5]. Сдвиг этой полосы в область высоких частот обусловлен малыми размерами пачек графеновых слоев (величина порядка единиц нанометров). Пик исходного порошка при 1347 см$^{-1}$ (D-полоса) появляется при наличии алмазоподобных sp^3-связей и согласуется с аморфным структурным состоянием углерода [6].

При сравнении СКР мембраны со спектром исходного порошка можно отметить сильное уширение D- и G-пиков, а отношение интенсивностей пиков наоборот уменьшилось в несколько раз.

Для водных нанодисперсий шунгитового углерода характерными положениями D- и G-полос являются значения 1339 см$^{-1}$ и 1633 см$^{-1}$ соответственно. В СКР дисперсии появляется запрещенная в регулярном графене D-полоса, но отсутствует разрешенная в регулярном графене 2D полоса в области обертона G-колебаний. Это наблюдается и в СКР мембраны: и у мембраны и у дисперсии наблюдается инверсия основных пиков D- и G-колебаний по сравнению с таковыми для исходного порошка, 2D-полоса отсутствует. Из этого следует, что структура химической связи углерода в мембране и дисперсии не отличается.

Сравнение основных пиков СКР мембраны со спектром графена [7] выявило совпадение G-линий обоих материалов. Но характерная для графена 2D-линия у мембраны практически отсутствует. Слабо выраженной у мембраны D-линии (1369 см$^{-1}$) в графене практически нет (1350 см$^{-1}$).

Морфология образца и средний размер частиц в его составе рассматривалась при помощи цветного 3D лазерного сканирующего микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Из анализа полученных на 3D микроскопе снимков был сделан вывод об однородности поверхности исследуемого образца. При рассмотрении мембраны в разрезе (на сколе) была выявлена ее толщина, составляющая 2 мкм, это было подтверждено при изучении мембраны при большем увеличении (СЭМ).

При изучении морфологии посредством СЭМ были обнаружены два уровня структурной организации. На снимках были отчетливо видны частицы In_2O_3 (размер частиц $\leq$ 0,5 мкм), соединенные в цепочки, в совокупности напоминающие сетку. Между цепочками In_2O_3 присутствует сетка из углеродных

наночастиц размером ~50–100 нм, что согласуется с результатами динамического светорассеяния для водных дисперсий [8]. Установлено, что углеродные наночастицы в сетке имеют размеры в пределах 50–100 нм, практически без анизотропии.

Таким образом, при изготовлении мембраны молекулярная структура углерода меняется, она становится больше похожа на структуру, наблюдаемую в водной дисперсии. Но это совпадение неполное. Возможно формирование новой структуры – фрагмента графена.

В отличие от известных образцов фуллереновых и графеновых мембран, новый образец получен из материала, не требующего обработки в специальных жестких условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К.** // УФН. 2008. Вып. 178. С. 776–780.
2. **Gan X., Mak K.F., Gao Y. et al.** // Nano Letters. 2012. V. 12. P. 5626.
3. **Волкова Я.Б., Резчикова Е.В., Шахнов В.А.** // Инженерный журнал: наука и инновации. Электронное научно-техническое издание. 2013. Вып. 6 (18). URL: http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/807.html.
4. **Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Давыдов В.Ю.** Патент РФ № 2135648. Способ получения кристаллических фуллеренов. 1997.
5. **Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Сиклицкий В.И., Байдакова М.В.** Структурная организация шунгитового углерода // Сб. науч. тр. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». Минск. 2005. С. 100–107.
6. **Ferrari A.C., Robertson J.** // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. V. 362. P. 2477.
7. **Голубев Е.А.** // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 5. С. 995–1002.
8. **Рожкова Н.Н., Грибанов А.В.** К вопросу об основном структурном элементе шунгитового углерода // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2007. С. 86–89.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60}

Мордкович В.З., Жукова Е.А., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: mordkovich@tisnum.ru

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителя в высокопрочных композиционных материалах для автомобильной и авиакосмической промышленности является одним из наиболее привлекательных направлений. Для придания улучшенных эксплуатационных свойств УНТ модифицируют различными методами: окислением, фторированием, металлизацией, плазменной обработкой, лазерным и ионным облучением, покрытием углеродными наноструктурами и др.

Двустенные нанотрубки (ДУНТ) представляют отдельный интерес [1], так как с одной стороны по своим характеристикам близки к одностенным нанотрубкам, но в то же время дефекты на одном из слоев не так сильно сказывается на их свойствах. Такое строение открывает широкие возможности по функционализации ДУНТ за счет внешнего слоя, что делает их перспективным наномодификатором композиционных материалов.

Давно известно [2, 3], что фуллерены, в частности, C_{60} имеют «сродство» к графитовым слоям. Поверхность углеродных нанотрубок имеет сходное строение с графитными плоскостями, однако, в связи с отклонением от плоской структуры УНТ можно функционализировать.

В данной работе ДУНТ с диаметром от 3 до 6 нм, полученные методом CVD, модифицировали фуллереном C_{60}. Фуллерен C_{60} растворяли в сероуглероде или толуоле и пропитывали ДУНТ полученными растворами. После удаления растворителя образцы ДУНТ с нанесенным фуллереном облучали в инертной среде аргоновым лазером с длиной волны 514 нм при удельной мощности облучения 1,4 мВт/мм^2 и удельной дозе облучения 9,6 Дж/мм^2. Данные образцы исследовали рядом инструментальных методов, а именно: ПЭМ, РЭМ, КРС, РФЭС и др. Исследования облученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что молекулы фуллерена образуют оболочку и покрывают УНТ одним или несколькими плотноупакованными слоями толщиной до 2–3 нм. Таким образом, получили новый углеродный нанокомпозиционный материал на основе полимеризованного фуллерена и ДУНТ.

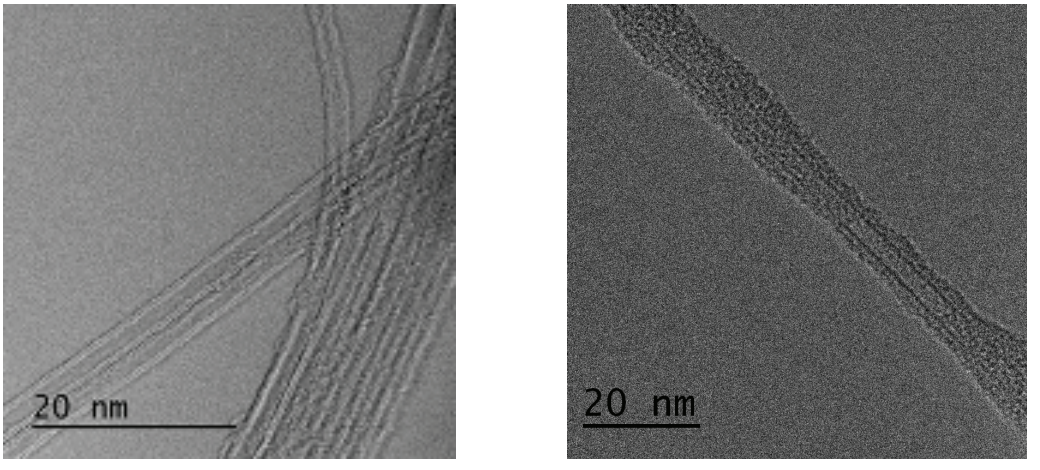


Рис. ПЭМ-изображение исходных ДУНТ (слева)
и покрытые оболочкой из полимеризованного фуллерена (справа)

ПЭМ микрофотографии облученных образцов показали, что на поверхности облученных образцов наблюдается преимущественно сплошное плотноупакованное покрытие толщиной 2–3 нм. Результаты исследований методом РФЭС (анализ спектров высокого разрешения C1s) подтвердили частичный переход sp^2-гибридизованных атомов в sp^3-гибридизацию. Также образование химических связей между молекулами фуллерена и может быть между молекулами фуллерена и нанотрубками приводит к увеличению электрической проводимости в фазе фуллерена в сравнении с необлученными образцами.

Разработка нанокомпозиционного материала на основе полимеризованного фуллерена, армированного углеродными нанотрубками, открывает новые возможности в получении материалов на основе углерода, лишенных недостатков графита и его производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shen C., Brozena A.H., Wang Y.H.** // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 503–518.
2. **Guerine H.** // J. Chimn. Phys. 1998. V. 95. P. 561–573.
3. **Smith R., Webb R.P.** // Proceedings: Mathematical and Physical Sciences. 1993. V. 441. N 1913. P. 495-499.

ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТОВ ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ

Мордухович В.Э., Дыскина Б.Ш.
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: Rom2500@yandex.ru

В современных условиях развития науки и нанотехнологий получения новых материалов во многих отраслях промышленности актуальны материалы предыдущего поколения, в частности силицированный графит [1]. Область применения силицированного графита охватывает такие отрасли как литейное производство, атомная энергетика, ракетно-космическая техника. Наиболее широко применяют силицированный графит, соответствующий требованиям технических условий ТУ 48-20-89-90 [2], марок СГ-Т, СГ-П, СГ-М.

Силицированный графит – продукт пропитки пористого графита расплавом кремния. В процессе пропитки на контактной внутрипоровой поверхности графита протекает реакция взаимодействия с жидким кремнием и формирование слоя карбида кремния, который покрывает графитовую поверхность и тем препятствует дальнейшему контакту кремния и графита. В результате силицированный графит состоит из карбида кремния, графита и кремния [3, 4]. Соотношение и распределение составляющих в объеме материала определяют выход годных изделий из силицированного графита и их потребительские свойства. Вследствие этого, пути формирования пористости графита, предназначенного для силицирования, представляют научный и практический интерес.

Таблица

Показатели качества графита для проптвания и силицированного графита

Марки графита для силицирования	ПГ-50	ГП-0,5	ПРОГ-2400
Кажущаяся плотность, г/см^3	0,95	1,25	1,65
Предел прочности при сжатии, МПа	7,8	10,8	21,5
Марки силицированного графита	СГ-Т	СГ-П	СГ-М
Содержание (%): -карбида кремния	58	45	32
-кремния	15	20	10
-углерода	25	35	58
Предел прочности при сжатии, МПа	310	430	150
Коэффициент трения	0,05	0,04	0,05

В данной работе выполнен сравнительный анализ особенностей технологии изготовления разных марок конструкционного графита: ПРОГ-2400, ПГ-50 [5] и ГП-0,5, используемых для силицирования с получением изделий из силицированного графита марок СГ-М, СГ-Т и СГ-П, соответственно. Выбранные

графиты отличаются компонентным составом и способом прессования. Графиты ПРОГ-2400 и ПГ-50 изготавливают из хорошо графитирующегося сырья: прокаленного пекового кокса и среднетемпературного каменноугольного пека марки А [6], первое отличие – в рецептуру ПГ-50 дополнительно вводят разрыхлитель; следующее отличие – зеленые заготовки ПРОГ-2400 прессуют выдавливанием массы через мундштук, а заготовки ПГ-50 – в пресс-форме. Заготовки графита ГП-0,5 так же прессуют в пресс-форме. Но они существенно отличаются компонентным составом пресс-порошка. Пресс-порошок графита ГП-0,5 состоит из смеси молотого графита ПРОГ-2400 или ПГ-50 и пульвербакелита. Исходный компонентный состав определяет схему последующей термообработки прессованных заготовок. Заготовки ПГ-50 и ПРОГ-2400 подвергают обжигу и графитации, термообработку заготовок прессованного графита ГП-0,5 ограничивают обжигом. В результате получены разноплотные графиты с соответственной механической прочностью (таблица). Из этих графитов путем механической обработки изготавливают детали и пропитывают кремнием по действующей технологии силицирования.

Показано, что кажущаяся плотность пропитываемого графита, независимо от особенностей технологии получения, строения контактной поверхности закономерно определяет содержание карбида кремния в составе силицированного графита. Наименьший коэффициент трения получен у силицированного графита марки СГ-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Богза А.Б.** Оценка эксплуатационных свойств деталей пар трения текстильных машин из силицированных графитов [Электронный ресурс]. URL: http://www.nabivka.ru/a201.shtml.
2. ТУ 48-20-89-90. Графит силицированный марок СГ-М, СГ-Т и СГ-П. Детали.
3. **Чалых Е.Ф.** Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия. 1972. 432 с.
4. Большая Энциклопедия Нефти и Газа [Электронный ресурс]. URL: http://www.ngpedia.ru/index.html.
5. ТУ 1915-086-00200851-2007. Изделия фасонные из графита различных марок. Технические условия.
6. ГОСТ 10200-83. Пек каменноугольный электродный. М.: Изд-во стандартов. 2006.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИПСОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ШУНГИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Мошников И.А., Ковалевский В.В.
(ФГБУН Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, Россия)
e-mail: igorm@krc.karelia.ru, kovalevs@krc.karelia.ru

Гипсовые материалы вследствие их несложной технологии производства, легкости формования изделий, быстрого схватывания и твердения, достаточной прочности и небольшой массы имеют широкое применение в строительстве сборных конструкций и различных деталей. Кроме дигидрата и ангидрита сульфата кальция существует еще несколько модификаций гипсового вяжущего, которые получают, обезвоживая дигидрат при различных температурах. Одним из путей улучшения свойств материалов как конструкционного, так и функционального назначения, в том числе строительных, является получение композиционного материала. Композитные материалы, изготавливаемые с использованием гипсового вяжущего, позволяют улучшить физико-механические свойства гипсовых изделий или придать им необходимые функциональные свойства. В качестве наполнителя можно использовать шунгитовые породы, которые являются природными углерод-минеральными композитными материалами с микро- и нано-дисперсным распределением компонент. Шунгитовый наполнитель придает композитным материалам электропроводящие свойства и способен улучшать их износостойкость, химстойкость и антифрикционные свойства [1].

Для шунгитовых пород, как и для других углеродных материалов одним из наиболее информативных и востребованных свойств, ориентированных на использование в наукоемких технологиях, являются их электромагнитные свойства. Одним из направлений применения шунгитовых пород, где значимы электромагнитные характеристики сырья, является использование их в качестве активного наполнителя композиционных радиоэкранирующих материалов для создания конструкционных материалов и реконструкции обычных помещений с целью защиты от вредного воздействия электромагнитных излучений. Задачей исследований было создание электропроводящего, радиоэкранирующего шунгитонаполненного композитного материала. В качестве связующего был выбран гипс марки Г-6 (дигидрат сульфата кальция, алебастр). В качестве наполнителя – порошок (фр. <0,1 мм) шунгитовой породы. Для выбора оптимально состава (в массовых долях) было изготовлено более десятка образцов. Часть образцов были приготовлены при использовании термообработанного гипса (ангидрит сульфата кальция, T = 350°C). В качестве основных оценочных параметров использовались электропроводность и эффективность экранирования изготовленных материалов.

Оценка электропроводности осуществлялась двухконтактным методом при помощи измерителя Е7-8 на частоте 1 kHz. Измерения эффективности экранирования проводились с помощью селективного микровольтметра SMV 11 на частоте 750 MHz по методу, основанному на измерении коэффициента взаимной индукции между плоскими катушками, используемыми в качестве приемного и передающего излучателей (рис. 1).

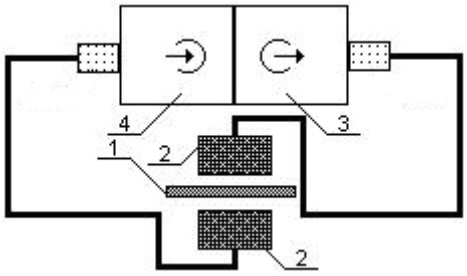


Рис. 1. Схема установки для измерения эффективности экранирования тонких плоских материалов
(1 – образец, 2 – катушки индуктивности, 3 – генератор, 4 – приемник)

В результате измерений было определено, что для придания образцам шунгитонаполненного гипсового композитного материала электропроводящих и радиоэкранирующих свойств, при сохранении прочностных характеристик, необходимое содержание шунгита в композитном материале должно быть в диапазоне 40–70 % (в массовых долях). При этом выявлено, что использование термообработанного гипса позволяет повысить на порядок электропроводность изготовляемых материалов и улучшить их радиоэкранирущие свойства (табл. 1).

Таблица 1

Электропроводность (σ) и эффективность экранирования (SE) шунгитонаполненного гипсового композитного материала

Образец	σ, См/м	SE, дБ
Гипс (57 %) + шунгит (43 %)	0,000018	2,5
Гипс (43 %) + шунгит (57 %)	0,02	5
Гипс (29 %) + шунгит (71 %)	0,35	8
Терм. гипс (57 %) + шунгит (43 %)	0,00095	4
Терм. гипс (43 %) + шунгит (57 %)	0,15	7,5
Терм. гипс (29 %) + шунгит (71 %)	1,15	15

Проведенные раннее исследования показали, что применение модифицированного шунгитового наполнителя при изготовлении композитного материала позволяет получить более высокие значения эффективности экранирования готового изделия [2]. Поэтому использование модифицированной шунгитовой породы в качестве наполнителя композиционного гипсового материала рассматривается как более перспективное.

Измерения, проведенные на порошковых образцах в коаксиальной линии при помощи измерителя Е7-8 и селективных микровольтметров SMV 8.5 и SMV 11, свидетельствуют, что модификация шунгитовой породы может повысить электропроводность и эффективность экранирования композитных гипсовых материалов с шунгитовым наполнителем (рис. 2, табл. 2).

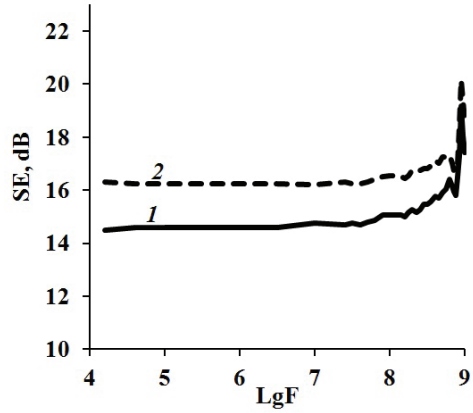


Рис. 2. График зависимости эффективности экранирования (SE) от логарифма частоты электромагнитного поля (LgF) порошковых образцов шунгитонаполненного гипсового композитного материала:
1 – с исходным и *2* – модифицированным шунгитовым наполнителем

Таким образом, шунгитовые породы могут быть использованы для создания радиоэкранирующих композиционных

материалов на основе гипсового связующего, изготовление которых не требует сложных технологических операций и может быть экономически эффективно.

Таблица 2

Электропроводность (σ) и эффективность экранирования (SE) порошковых образцов шунгита и шунгитонаполненного гипсового композитного материала

Образец	Исходный шунгит	Модифиц. шунгит	Терм. гипс (37 %) + шунгит (63 %)	Терм. гипс (37 %) + модиф. шунгит (63 %)
σ, См/м	450	550	9	11,5
SE, дБ (750 МГц)	50	57	16	17

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ковалевский В.В.** Шунгитовые породы – перспективы и проблемы использования в композиционных материалах // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – 21 век. М. 2001. С. 303–307.
2. **Мошников И.А., Ковалевский В.В.** Применение исходных и модифицированных шунгитовых пород в радиоэкранирующих композитных материалах // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 304–305.

АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА НАНОАЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Мясников И.Ю., **Чернышева М.Г.**, **Бадун Г.А.**
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: myasnikov751@gmail.com

Наноалмазы детонационного синтеза (ND) представляют собой агрегаты частиц 4–8 нм состоящие из стойкого алмазного ядра и периферической оболочки, образованной различными функциональным группами [1]. Впервые были получены путем взрывного разложения взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. На данный момент существует ряд производителей промышленных объемов как в России: ОАО «Алмазный центр» г. Санкт-Петербург, ООО «СКН» г. Снежинск, так и за рубежом: «Синта» Беларусь, Gansu Lingyun Nano-Material Co Ланчьжоу Китай. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам ND находят применение в различных областях науки и техники.

Ряд исследователей предлагает использовать ND в биологических и медицинских целях [2–4]. ND обладают низкой токсичностью по отношению к большинству типов клеток и способны связывать биологические активные вещества, что обуславливает интерес к применению их в биотехнологиях [3].

В работе использовали ND разных производителей: «Синта» (Беларусь), «Алмазный центр» (г. Санкт-Петербург, Россия), «СКН» (г. Снежинск, Россия). ND «Алмазного центра» были предоставлены доктором В.А. Тереховой МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения. Удельная площадь для порошка ND «Синта» была определена ранее и составляет 310 $м^2$/г. ND производства «Синта» и «Алмазный центр» представляли собой порошок, который перед применением суспендировали по методике, описанной в работе. Микрофотографии (рис.) были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F.

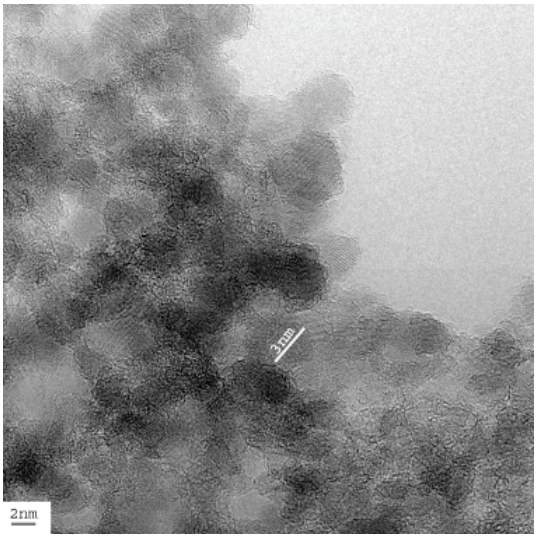


Рис. Фотография ND,
полученная с помощью JEM-2100F

Измерение радиоактивности проводили на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре (LKB 1215). Методом динамического светорассеяния были охарактеризован диаметр и ζ-потенциал частиц на суспензии ND на разных этапах работы.

С помощью меченных тритием соединений получены данные по адсорбции плюроника P123, гуминовых кислот угля, сывороточного белка альбумина, белка куриного яйца лизоцима, производных пантотеновой кислоты на ND и определен состав образующихся композитов. Были разработаны методики определения количества органических веществ,

связывающихся как с порошками, так и с водными суспензиями ND при использовании меченных тритием соединений. Прочность связывания веществ с наноалмазами исследована в присутствии различных десорбирующих агентов. Исследовано изменение коллоидно-химических свойств (размер частиц, электрокинетический потенциал, седиментационная устойчивость) суспензий ND при их модификации.

В докладе обсуждаются преимущества применения метода радиоактивных индикаторов для изучения взаимодействия ND биологически-активными веществами. Рассматриваются особенности экспериментов и полученных результатов для низкомолекулярных лекарственных препаратов и макромолекул. Меченные тритием соединения были получены методом термической активации трития [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-00765.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долматов В.Ю.** // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375–397.
2. **Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A.** // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2009. V. 34. N 1-2. P. 18–74 (doi:10.1080/10408430902831987).
3. **Zhu Y., Li J., Li W. et al.** // Theranostics. 2012. V. 2(3). P. 302–312 (doi:10.7150/thno.3627).
4. **Yakovlev R.Y., Solomatin A.S., Leonidov N.B. et al.** // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 2. P. 379–390 (doi:10.1134/S1070363214020406).
5. **Chernysheva M.G., Badun G.A., Tyasto Z.A. et al.** // Radiochemistry. 2007. V. 49. N 2. P. 186–189 (doi:10.1134/S1066362207020178).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ КАК ПЛАТФОРМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ (НА ПРИМЕРЕ МИРАМИСТИНА)

Мясников И.Ю., **Чернышева М.Г.**, **Ташлицкий В.Н.**, **Мелик-Нубаров Н.С.**, **Бадун Г.А.**
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: myasnikov751@gmail.com

В настоящий момент широко обсуждается возможность применения детонационных наноалмазов (ND) в медицинских целях [1]. Целый ряд работ направлен на изучение ND в качестве потенциального доставщика лекарственных средств [2, 3]. В данной работе мы модифицировали ND бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммоний хлоридом (зарегистрированный лекарственный препарат под торговым названием Мирамистин) с целью определения возможности использования ND в качестве доставщика лекарственных средств. Для определения количества мирамистина адсорбированного на ND использовали меченный тритием препарат, полученный с помощью методом термической активации трития [4] и очищенный с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Готовили серию растворов миримистина с известной удельной радиоактивностью и концентрацией, к ним добавляли суспензию ND. Суспензии термостатировали при 25°C в течение суток, затем центрифугировали и отбирали раствор над осадком, по радиоактивности которого определяли равновесную концентрацию мирамистина в растворе. Осадок, содержащий ND, модифицированный мирамистином промывали водой, и добавляли сцинтилляционную жидкость Ultima Gold для определения количества связанного мирамистина. Адсорбцию Г расчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{I/\varepsilon - a_{фон}}{m \times a_{уд}},$$

где I – скорость счета; ε – эффективность регистрации (варьировалась от 40 % до 50 %); $a_{уд}$ – удельная радиоактивность вещества; $a_{фон}$ – остаточная радиоактивность после промывки осадка; m – масса ND.

Показано, что вплоть до критической концентрации мицеллообразования связывание мирамистина с поверхностью ND имеет вид адсорбции Лэнгмюра: линейно возрастает до концентрации 2 мМ и выходит на плато вплоть до 6 мМ. Значение адсорбции в области плато составляет 60 мкмоль/г.

Десорбционные эксперименты показали, что мирамистин прочно связывается с наноалмазом, лишь при десорбции раствором белка сывороточного альбумина человека десорбция достигла 80 %.

Было исследовано взаимное влияние мирамистина и наноалмазов на их цитотоксичность. Опыты проводились на культуре клеток аденокарциномы молочной железы человека MCF-7. Для изучения цитотоксичности препаратов к

монослою клеток прибавляли или раствор мирамистина, или свежеприготовленную суспензию исходных наноалмазов, или комплекса наноалмазов с мирамистином с содержанием мирамистина 60 мкмоль/г в бессывороточной среде DMEM. После инкубации в течение 1 часа среду удаляли, и клетки помещали в полную ростовую среду и культивировали в течение еще 3 суток для выявления отсроченных токсических эффектов или торможения деления клеток. Далее для измерения доли выживших клеток в образцы добавляли краситель метилтетразолиевый синий (МТТ), который восстанавливается в живых клетках под действием НАДН, образуя нерастворимый в воде продукт фиолетового цвета формазан. Далее среду удаляли и кристаллы формазана растворяли в 0,1 мл ДМСО, после чего оптическую плотность в образцах измеряли с помощью многоканального спектрофотометра Multiscan Plus (Titertek, США) при длине волны 550 нм. Долю выживших клеток рассчитывали как отношение оптической плотности в образце к оптической плотности в контрольных образцах.

Оказалось, что наноалмазы не проявляли заметной цитотоксичности вплоть до концентрации 0,52 г/л, что свидетельствует об их исключительно низкой цитотоксичности и генотоксичности. В противоположность наноалмазам, мирамистин проявлял исключительно высокую цитотксичность, которая характерна для всех катионных ПАВ. Оказалось, что его наибольшая нетоксичная концентрация (ННК) составляет около 13 мкМ, а концентрация, вызывающая гибель половины клеток в культуре, всего вдвое выше, и составляет около 27 мкМ. Такой узкий интервал концентраций, в котором проявляется цитотоксичность, характерен для многих катионных ПАВ и поликатионов и связан, по всей видимости, с кооперативным взаимодействием положительно заряженных мицелл мирамистина с анионными центрами на поверхности клеток.

Адсорбция мирамистина на наноалмазах привела к полному исчезновению его токсичности. Никакого подавления роста клеток не наблюдалось вплоть до концентрации комплекса около 0,153 г/л по содержащемуся в его составе мирамистину. Таким образом, адсорбция мирамистина на наноалмазах уменьшила его цитотоксичность, по меньшей мере, в 25 раз. Это означает, что в комплексе с наноалмазами мирамистин не проявляет своего токсического действия. Соответственно, это является косвенным подтверждением устойчивости этого комплекса в условиях эксперимента, если бы происходило высвобождения мирамистина, то было бы обнаружено его токсическое действие.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-00280.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Долматов В.Ю.** // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375–397.
2. **Mengesha E., Youan B.-B.C.** // Woodhead Publishing Limited. 2013. P 186–205 (doi:10.1533/9780857093516.2.186).
3. **Mochalin V.N., Pentecost A., Li X.M. et al.** // Mol. Pharmaceutics. 2013. V. 10 (10). P. 3728–3735 (doi: 10.1021/mp400213z).
4. **Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L.** // Radiochimica Acta. 2012. V. 100. N 6. P. 401–408 (doi: 10.1524/ract.2012.1926).

ПОСТУПЛЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В ПРОРОСТКИ ПШЕНИЦЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФОТОСИНТЕЗ

Мясников И.Ю.[1], Чернышева М.Г.[1], Бадун Г.А.[1], Коробков В.И.[1], Константинов А.И.,[1] Габбасова Д.Т.[1], Маторин Д.Н.[1], Куликова Н.А.[1, 2]
([1]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
[2]Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФГУ «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН», г. Москва, России)
e-mail: myasnikov751@gmail.com

Наноалмазы детонационного синтеза (ND) являются наиболее распространенными наночастицами, применяющимися в промышленности из-за невысокой стоимости производства и широкой сферы применения. Однако их поведение в экосистемах мало изучено. На поведение ND в разных экосистемах большое влияние могут оказать гуминовые вещества, составляющие от 50 % до 80 % природного органического вещества водных и почвенных систем. Целью данной работы было выяснение способны ли ND поступать в высшие растения и, если да, то, как они влияют на процессы жизнедеятельности растения.

С помощью меченных тритием наноалмазов, полученных с помощью метода термической активации трития, было изучено поглощение наноалмазов проростками пшеницы, выявлено влияние присутствия гуминовых веществ (ГВ) на процесс поглощения и токсичность ND для растений.

Поглощение ND проростками мягкой пшеницы Triticum aestivum L. линии Л-15 (Российский государственный аграрный университет РГАУ МСХА имени. К.А. Тимирязева) исследовали в том числе и в присутствии гуминовых веществ различной природы (гуминовые и фульвокислоты), происхождения (речные, угольные, торфяные) и фракционного состава (исследовали фракции, обедненные низкомолекулярными компонентами).

Восьмидневные проростки пшеницы помещали в пластиковые пробирки, содержащие меченные тритием наноалмазы в концентрации 15 мг/л и ГВ 50 мг/л. По окончании экспонирования растения (24 ч) вынимали из пробирок и проводили учёт биомассы. Растение высушивали, разделяли на части (корни, побеги, листья) и полностью разлагали части растений азотной кислотой. Из радиоактивности азотнокислых растворов определяли количество наноалмаза, поглощенное растением.

Было обнаружено, что после 24 ч экспозиции содержание ND в корнях составило 1720 мкг/г. Добавка гуминовых веществ снижало поступление ND в корни до 680–1570 мкг/г. Исключение составили лишь фульвокислоты торфа, присутствие которых не повлияло на содержание ND в корнях растений. Для объяснения полученных данных провели корреляцию между связыванием наноалмазов с корнями и физико-химическими свойствами золя. В отсутствие гуминовых веществ используемые в работе ND обладали положительным электрокинетическим потенциалом, который объясняет высокую способность ND сорбироваться на отрицательной поверхности корня. При добавке гуминовых веществ электрокинетический потенциал наночастиц менялся на отрицательный, что существенно снижало способность частиц сорбироваться на поверхности корня (рис. 1).

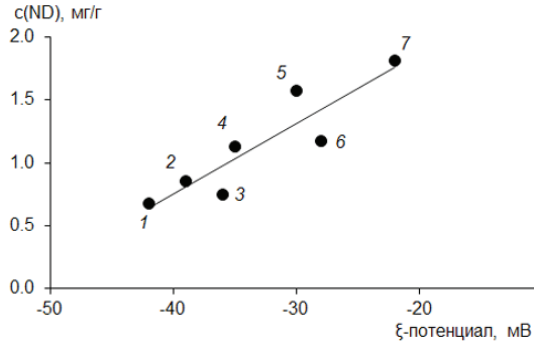


Рис. 1. Зависимость содержания наноалмаза в корнях растений
от электрокинетического потенциала наночастиц в присутствии
гуминовых кислот угля (*1*), речных гуминовых кислот (*2*), гуминовых кислот торфа (*3*),
высокомолекулярные фракции торфяных гуминовых (*4*) и фульвокислот (*5*),
речных (*6*) фульвокислот кислот, фульвокислот торфа (*7*)

Было отмечено неравномерное распределение ND в листьях, как в присутствии, так и в отсутствии гуминовых веществ (рис. 2).

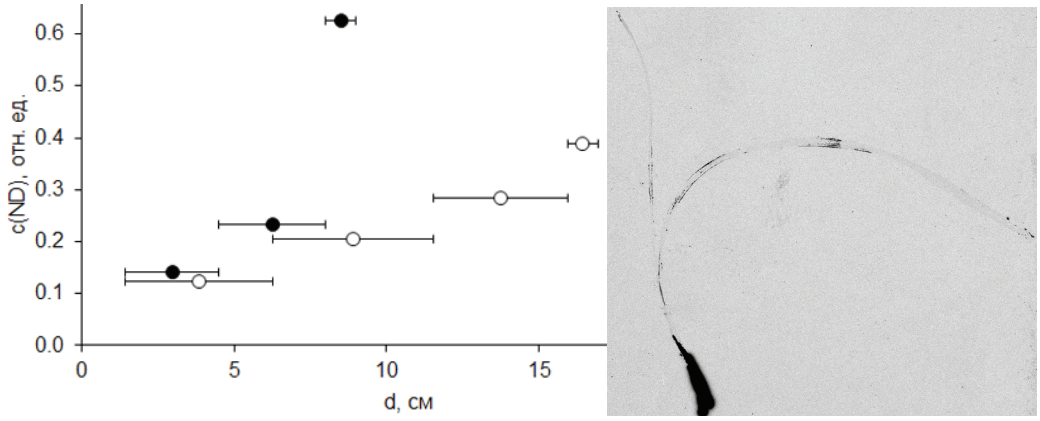


Рис. 2. Зависимость концентрации ND в первом (черные точки) и втором (белые точки)
листьях от расстояния от побега (слева).
Авторадиографическое изображение побега и листьев
после поглощения меченных тритием наноалмазов

Во всех случаях концентрация ND возрастала от основания листа к апикальной части. Концентрирование ND в апикальной части связана с высокой васкуляризацией этой части у однодольных растений.

Токсичность ND по отношению к растениям определяли на основании флуоресценции хлорофилла. Было показано, что ND не ингибируют фотосинтез при освещении в физиологическом диапазоне. Однако, в условиях избыточной освещенности наноалмазы проявили небольшую токсичность вследствие ингибирования транспорта электронов от $Q_А$ и $Q_Б$ и нарушению формирования трансмембранного потенциала. Добавка гуминовых веществ снижала ингибирующее действие наноалмазов, тем не менее, эффект фульвокислот был не столь явным по сравнению с гуминовыми кислотами. Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют об острой необходимости дальнейших исследований влияния наноалмазов детонационного синтеза на рост и развитие растений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-00280-а.

ИЗМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ИХ МОДИФИКАЦИИ ПЛЮРОНИКАМИ

Мясников И.Ю., Чернышева М.Г., Соболева О.А., Бадун Г.А.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: myasnikov751@gmail.com

За последние годы проведен ряд исследований, посвященных поверхностной модификации ND с целью получения стабильных дисперсных систем в различных средах [1], однако отсутствуют данные о распределении ND (необработанных и модифицированных) между водной и органической фазами. Недостаток информации связан с ограниченным набором экспериментальных методик, позволяющих получить однозначные достоверные данные.

Использование меченных тритием наноалмазов, полученных с помощью метода термической активации [2] позволило определить коэффициент распределения ND между водной и органической фазой, а также влияние неионогенного поверхностно-активного вещества плюроника P123 на способность наноалмазов переходить в органическую фазу.

К 1 мл суспензии [^{3}H]ND добавляли 1 мл органической фазы (октан, п-ксилол, октанол-1) и интенсивно перемешивали. После расслоения системы измеряли радиоактивность водной и органической фаз с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215 (LKB, Финляндия) и рассчитывали коэффициент распределения наноалмазов как отношение объемных радиоактивностей органической и водной фаз. Для выяснения влияния плюроника на величину коэффициента распределения ND в ряде экспериментов суспензию [^{3}H]ND готовили в растворе плюроника.

Поскольку плюроник P123 будучи поверхностно-активным веществом способен адсорбироваться на поверхности наноалмаза, то независимо провели эксперименты по исследованию адсорбции плюроника P123 на ND. Для этого готовили суспензии ND в растворе меченного тритием плюроника P123, полученного с помощью метода термической активации трития. Суспензии термостатировали при 25°C в течение суток, затем центрифугировали и отбирали раствор над осадком, по радиоактивности которого определяли равновесную концентрацию плюроника в растворе. Осадок, содержащий ND, модифицированный плюроником, промывали водой, и добавляли сцинтилляционную жидкость Ultima Gold для определения количества связанного плюроника P123. Адсорбцию Г расчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{I/\varepsilon - a_{фон}}{m \times a_{уд}},$$

где I – скорость счета; ε – эффективность регистрации (варьировалась от 40 % до 50 %); $a_{уд}$ – удельная радиоактивность плюроника P123; $a_{фон}$ – остаточная радиоактивность после промывки осадка; m – масса ND.

Изотерма адсорбции плюроника P123 на поверхности ND приведена на рисунке.

Для анализа распределения в системе жидкость-жидкость ND, модифицированного плюроником P123, получали модифицированные образцы с содержанием плюроника 7 мкмоль/г (область плато на изотерме). При приготовлении образцов проводили аналогичные эксперименты по модифицированию меченного тритием алмаза плюроником.

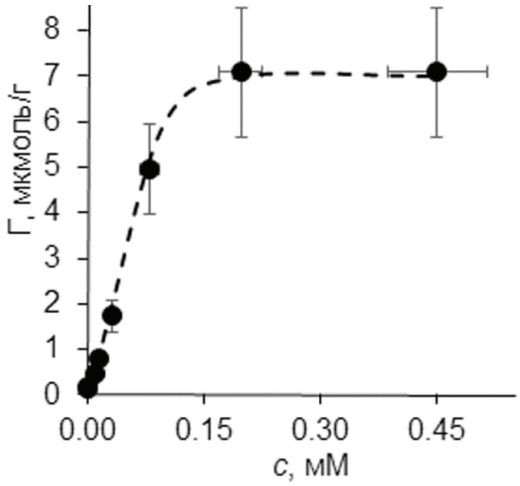


Рис. 1. Изотерма адсорбции плюроника P123 на наноалмазах

Значения коэффициентов распределения ND, плюроника P123, ND в растворе плюроника P123 (ND + плюроник P123) и ND модифицированного плюроником P123 (ND-плюроник P123) приведены в таблице.

Таблица

Значения коэффициентов распределения плюроника, наноалмазов и наноалмазов, модифицированных плюроником, в системах вода/органическая жидкость

Перераспределяемое вещество	Система жидкость/жидкость		
	вода/октан	вода/п-ксилол	вода/1-октанол
Плюроник P123	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,2	1,5 ± 0,5
ND	0,009 ± 0,002	0,026 ± 0,002	0,13 ± 0,01
ND + плюроник P123	0,046 ± 0,003	0,106 ± 0,002	0,37 ± 0,01
ND-плюроник P123	0,02 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,3 ± 0,1

Таким образом, с помощью меченных тритием соединений было показано, что наноалмазы способны переходить в органическую фазу. Присутствие плюроника P123, обладающего достаточно высоким коэффициентом распределения между водой и органической жидкостью, повышает коэффициент распределения в 5, 4 и 3 раза для октана, п-ксилола и октанола соответственно. Адсорбция плюроника на поверхности ND увеличивает коэффициент распределение наноалмазов в 2–5 раз вследствие гидрофобизации поверхности частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-00765.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lin C.-R., Wei D.-H., BenDao M.K. et al.** // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. V. 2014. 5 p. (http://dx.doi.org/10.1155/2014/937159).
2. **Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Y.** // Radiochimica Acta. 2014. V. 102. N 10. P. 941–946 (doi: 10.1515/ract-2013-2155).

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Нестеров А.А., Макарова Л.Е., Матыгуллина Е.В.
(ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия)
e-mail: tmk-03@yandex.ru

Обеспечение различных отраслей машиностроения высокотехнологичными современными материалами является актуальной задачей. В настоящее время резко возросли требования к материалам, обладающих комплексом заданных свойств (физико-механических, электрических и др.) [1–3, 5–7]. Одним из перспективных направлений синтеза таких материалов является, например, замена токопроводящих алюминиевых и медных жил в кабельной продукции на электропроводящие полимерные материалы и их композиции, в том числе на графитовой основе. Эти материалы могут быть использованы при производстве грузонесущих геофизических и греющих кабелей различной номенклатуры, что позволит существенно снизить общий вес кабеля и его себестоимость, повышая технологичность изделия.

В лаборатории Композиционных материалов ФГОБУ ВПО «ПНИПУ» проводятся исследования, основные задачи которых заключаются:

- В создании электропроводящего полимерного композиционного материала (ПКМ) на основе поливинилхлорида (ПВХ), включающего частицы терморасширенного графита (ТРГ).

- В разработке технологии и соответствующих условий для синтеза этого материала.

Таблица

Электрические и физико-механические характеристики композиционных материалов ТРГ-полимер

№ образца	Содержание ТРГ, %	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
I	5	$> 1{,}5 \cdot 10^8$	12,5	122
II			12,6	120
III	10	$5{,}02 \cdot 10^4$	12	60
IV		$3{,}35 \cdot 10^4$	12	62
V	15	$7 \cdot 10^3$	9,8	45
VI		$3{,}8 \cdot 10^3$	10	46
ПВХ-пластикат	–	$8{,}3 \cdot 10^{15}$	14	250

Первый этап исследований заключался в определении электрических и физико-механических свойств синтезированного ПКМ. Для этого на одношнековом экструдере фирмы «Брабендер» были изготовлены образцы-ленты из смеси ТРГ и поливинилхлорида. Давление в экструзионной головке составляло ~ 8 МПа, температура – 150°С. Результаты исследований представлены в таблице.

Образы I, III и V (табл.) были экструдированы из смеси, полученной при совместном измельчении гранул ПВХ и частиц ТРГ. Образцы II, IV и VI (табл.) – при раздельном измельчении компонентов.

Процесс измельчения осуществлялся посредством объемно-деформационного разрушения гранул термопластичного материала и частиц терморасширенного графита. С помощью устройства, конструкция которого состоит из рабочих элементы раздавливающе-крутящего и истирающего воздействия. Содержание электропроводящего наполнителя (ТРГ) варьировалось в диапазоне 5–15 % [4].

Результаты исследований показали, что:

1. Применение метода шнековой экструзии позволяет получать электропроводящие композиции ТРГ-поливинилхлорид с массовой концентрацией наполнителя ≥ 10 %.

2. Наименьшим удельным электрическим сопротивлением обладают образцы, изготовленные при совместном измельчении компонентов смеси ТРГ-поливинилхлорид (при сопоставимом содержании электропроводящего наполнителя).

3. Стабилизация электропроводящих свойств полимерной композиции достигается увеличением содержания наполнителя минимум до 20 %. Однако, повышение концентрации наполнителя приводит к росту жесткости полимерной композиции.

4. Прочность и относительное удлинение при разрыве не зависят от способа измельчения исходных компонентов смеси (совместное или раздельное).

Результаты первого этапа исследований позволяют перейти к направленному синтезу электропроводящих ПКМ (ТРГ-поливинилхлорид) с выбором их оптимальных свойств, обеспечивающих эффективность их дальнейшего применения в различных отраслях производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Афанасов И.М., Морозов В.А., Селезнев А.Н., Авдеев В.В.** // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 6. С. 1–5.
2. **Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю., Журавков А.В., Стельмах О.И.** // Перспективные материалы. 2002. № 6. С. 67–70.
3. **Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю., Мельник Л.И. и др.** // Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 63–68.
4. **Нестеров А.А., Макарова Л.Е., Москалев В.А. и др.** // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6.
5. Полимерные нанокомпозиты: пер. с англ. / Под ред. Ю-В. Май, Ж.-Ж. Ю. М.: Техносфера. 2011. 687 с.
6. **Блайт Э.Р., Блур Д.** Электрические свойства полимеров: пер. с англ. М.: Физматлит. 2008. 373 с.
7. **Гуль В.Е., Царский Л.Н. и др.** Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия. 1968. 248 с.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 2. / Под. ред. В.А. Кабанова и др. М.: Советская энциклопедия. 1974. 1032 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АТОМНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ГРАФИТОМ И ГРАФЕНОМ. ЭКСТРАОРДИНАРНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА КУРДЮМОВА И СПИЛЛОВЕР-ЭФФЕКТА

Нечаев Ю.С.[1], Филиппова В.П.[1], Шурыгина Н.А.[1], Симбухов И.А.[2]
([1]Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия;
[2]Объединенная металлургическая компания, г. Москва, Россия)
e-mail: yuri1939@inbox.ru

1. Термодинамический анализ [1, 2] (с использованием метода круговых процессов) ряда теоретических данных об энергетических характеристиках графана (CH) показал несоответствие (несовместимость) теоретических величин ($\Delta H_{\text{bind.(graphane)}}$) с результатами термодинамической «поверки», что, возможно, связанно с уровнем отсчета энергии.

2. Термодинамический анализ [1, 2] (в рамках формальной кинетики) ряда теоретических данных и соответствующих им экспериментальных данных показал, что теоретическое значение константы скорости процесса десорбции водорода при 723 K ($K_{\text{(des.)723 K}}$) на три порядка превышает экспериментальное значение. Такое несоответствие теоретических и экспериментальных значений константы скорости позволяет предполагать, что теоретический графан не вполне адекватен экспериментальному.

Это несоответствие, как и отмеченное несоответствие в пункте 1, подтверждает правомерность «открытых» вопросов, сформулированых К.С. Новоселовым и др. (2009): (i) Является ли графан (CH) «до-сих-пор-теоретическим материалом» (“the until-now-theoretical material”)? (ii) Может ли в экспериментальном графане (CH) иметь место более сложное взаимодействие с водородом, чем предполагается теорией (“a more complex hydrogen bonding, than the suggested by the theory”)?

3. Термодинамический анализ [1, 2] ряда экспериментальных данных показал, что процессы хемосорбции атомарного водорода незакрепленными графеновыми мембранами (the free-standing graphene membranes) не лимитируются диффузией водорода и могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках физической модели, отвечающей уравнению Поляни-Вигнера (the Polanyi-Wigner equation) для реакций первого порядка.

Энергия активации десорбции водорода $\Delta H_{\text{des.(membr.)}} = \Delta H_{\text{C-H(membr.)}} = 2{,}5 \pm 0{,}1$ эВ для экспериментального и теоретического графана совпадает (в соответствии с моделью Поляни-Вигнера) с величиной энергии разрыва C-H связей $\Delta H_{\text{C-H(membr.)}}$ для теоретических графанов.

Величина $K_{\text{0des.(membr.)}} = 7 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$ для экспериментального графана близка (в соответствии с моделью Поляни-Вигнера) к известной величине колебательной частоты для C-H связей.

Вместе с тем, величина $K_{\text{0des.(membr.)}} = 2 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$ для теоретического графана на два-три порядка превышает известную величину колебательной частоты для C-H

связей, что согласуется с несоответствием, отмеченным в пункте 2, и позволяет предполагать, что теоретический графан не вполне адекватен экспериментальному.

Энергия активации адсорбции водорода (в приближении $K_{0ads.} \approx K_{0des.}$) составляет $\Delta H_{ads.(membr.)} = 1{,}0 \pm 0{,}2$ эВ для экспериментального графана.

Теплоту адсорбции можно определить как $(\Delta H_{ads.(membr.)} - \Delta H_{des.(membr.)}) = -1{,}5 \pm 0{,}2$ эВ (экзотермическая реакция).

4. Процессы хемосорбции атомарного водорода эпитаксиальными (экспериментальными) графенами, в отличие от процессов хемосорбции атомарного водорода незакрепленными графеновыми мембранами лимитируются диффузией водорода и могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках известного диффузионного приближения как реакции первого порядка. Но они не могут быть адекватно описаны и интерпретированы в рамках физической модели, отвечающей уравнению Поляни-Вигнера для реакций первого или второго порядка, как это имеет место в некоторых опубликованных работах.

Энергия активации десорбции водорода составляет $\Delta H_{des.(epitax.)} = 0{,}5 \pm 0{,}4$ эВ. Величина $\ell n\ K_{0des.(epitax.)}$ составляет 5 ± 8, а величина $K_{0des.(epitax.)}$ составляет от $5 \cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$ до $5 \cdot 10^{5}$ с$^{-1}$.

Энергия активации адсорбции водорода (в приближении $K_{0ads.} \approx K_{0des.}$) составляет $\Delta H_{ads.(epitax.)} = 0{,}3 \pm 0{,}2$ эВ.

Полученные величины можно описать как $\Delta H_{des.} \approx Q_{app.I}$ и $K_{0des.} \approx (D_{0app.I} / L^2)$, где $Q_{app.I}$ и $D_{0app.I}$ – характеристики хемосорбционного процесса I [1, 2], $L \approx d_{sample}$ –характеристический диффузионный размер (порядка диаметра образца эпитаксиального графена). Процесс I лимитируется диффузией водорода и отвечает хемосорбционным моделям «F» и/или «G» [1, 2].

Эти результаты определенно указывают, что в эпитаксиальных графенах процессы дегидрирования лимитируются диффузией водорода из хемосорбионных «центров» типа «F» и/или «G», локализованных на внутренней стороне графеновых пленок (слоев), к внешним краям образцов эпитаксиального графена.

Эти результаты также указывают, что в межфазной (граничной) области между графеновым слоем и подложкой имеет место диссоциативно-ассоциативная хемосорбция молекулярного водорода, характерная для межзеренных и/или «свободных» поверхностей в графитных материалах и наноматериалах [1, 2]. Очевидно, что там водород находится преимущественно в молекулярном состоянии.

Отметим, что между соседними графеновыми слоями в графитных материалах и наноматериалах имеет место диссоциативная хемосорбция молекулярного водорода (процесс III, модель «F*» [1, 2]), т. е., там растворяется и диффундирует только атомарный водород. При этом диффузия атомов водорода между соседними графеновыми слоями, очевидно, не имеющими алмазоподобных искажений, характерных для графана, происходит с энергий активации $Q_{app.III} = 2{,}6 \pm 0{,}1$ эВ, что совпадает (в пределах погрешностей) с величиной $\Delta H_{C\text{-}H(membr.)} = 2{,}5 \pm 0{,}1$ эВ для экспериментального и теоретического графана («открытый» вопрос).

Эти и ряд других известных результатов позволяют предполагать, что атомы водорода (при плазменной обработке образцов эпитаксиального графена) проникают в межфазную (граничную) область образцов между графеновым слоем

и подложкой только через некоторые дефекты в графеновом слое, проницаемые для атомов водорода (границы зерен, их тройные узлы и др.). Это может привести к образованию графеновых наноблистеров, заполненных интеркалированным газообразным молекулярным водородом высокой плотности (эффект термоупругого равновесия фаз типа эффекта Курдюмова в мартенситных сталях).

5. Физика интеркаляции нанофазы газообразного молекулярного водорода высокой плотности в поверхностные графеновые наноблистеры в эпитаксиальном графене и высокоориентированном пиролитическом графите, а также физика интеркаляции нанофазы твердого молекулярного водорода высокой плотности в графитовые нановолокна, применительно к проблеме компактного и эффективного хранения водорода, рассмотрены в аналитических работах [1–4]. При этом в работах [3–4] рассмотрено и интерпретировано экстраординарное проявление эффектов типа эффекта Курдюмова и спилловер эффекта в гидрированных графитовых нановолокнах.

Данные исследования поддержаны Российским научным фондом (проект № 16-43-03012 RScF-MOST 2016–2018). Авторы доклада выражают признательность участникам данного проекта (В.Г. Макотченко, М.Б. Шавелкиной, Chun-Lin Chu, Jeng-Kuei Chang, Ching-Yuan Su) за плодотворную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nechaev Yu.S., Nejat Veziroglu T.** // International Journal of Physical Sciences. 2015. V. 10. N 2. P. 54–89 (an “open access” Journal).
2. **Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.** // РЭНСИТ. Т. 7. № 2. С. 145–152.
3. **Nechaev Yu.S., Nejat Veziroglu T.** // International Journal of Chemistry. 2015. V. 7. N 2. P. 207–212 (an “open access” Journal).
4. **Нечаев Ю.С.** // Альтернативная Энергетика и Экология. 2015. № 21 (185). С. 70–75.

ЭВОЛЮЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК САЖ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Николаев А.И., Пешнев Б.В., Филимонов А.С.
(ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», г. Москва, Россия)
e-mail: nicolaevai@rambler.ru

Исследование процесса электрокрекинга органического сырья, проводится во многих научных центрах мира, начиная с первой половины XX столетия. В качестве целевых продуктов процесса рассматривались ацетиленсодержащий газ и сажа, характеристики которой были близки к показателям ацетиленовых саж. Анализ результатов проведенных исследований, позволил выявить основные направления, по которым осуществлялось изучение процесса:

1. Влияния типа разряда и материала электродов на содержание ацетилена в составе газа;

2. Влияние природы сырья на выход и состав продуктов (газ и сажа).

Однако характеристики продуктов, полученных из одинакового сырья, в ряде случаев существенно различались. Это обусловлено тем, что ранее исследователями делалось допущение об образовании в процессе электрокрекинга только газа и сажи, без изменения углеводородного состава жидкой фазы. Если рассматривать процесс электрогкрекинга как термический процесс, то можно предположить, что сделанное исследователями допущение не правомочно. Поэтому при внедрении процесса электрокрекинга в промышленность, например, для утилизации промышленных жидких органических отходов нефтепереработки и нефтехимии, необходимо установить взаимосвязь между превращениями, происходящими в жидкой фазе и характеристиками образующихся продуктов.

В качестве сырья использовались бензиновая (образец 1) с температурой выкипания 32–154°С и плотностью 0,7163 г/см^3, керосиновая (образец 2) с температурой выкипания 149–280°С и плотностью 0,7858 г/см^3), дизельная (образец 3) с температурой выкипания 249–360°С и плотностью 0,8089 г/см^3 и масляная (образец 4) с температурой выше 350°С и плотностью 0,8900 г/см^3 фракции нефти. Разложение сырья осуществлялось под воздействием низковольтных нестационарных разрядов. В качестве показателя, характеризующего степень разложения сырья, использовался выход газа ($л_{газа}/л_{сырья}$). Такой показатель нивелировал влияние количества промежуточных контактов и вязкости сырья на интенсивность разрядов.

В табл. 1 приведены характеристики саж, полученные при различной степени разложения сырья.

Видно, что повышение плотности сырья приводит к снижению диаметра сажевых частиц и удельной адсорбционной поверхности, возрастанию структурности (конечной степени заполнения пор пироуглеродом). Увеличение степени разложения сырья способствует формированию саж с меньшей адсорбционной поверхностью, большей структурностью и размером частиц.

Влияние степени разложения сырья на характеристики саж обусловлено изменениями, происходящими в жидкой фазе. В табл. 2 представлен групповой углеводородный состав образца 1 и жидкой фазы, образующейся при его разложении.

Видно, что повышение степени разложения образца 1 приводит к уменьшению количества алканов и образованию аренов. Иначе говоря, увеличение продолжительности разложения сырья приводит к повышению степени его ароматизации. Аналогичные изменения состава жидкой фазы были установлены и для образцов 2–4.

Таблица 1

Характеристики саж, полученные при различной степени разложения сырья

Показатель	Образец	Выход газа, $л_{газа}/л_{сырья}$					
		20	40	60	100	140	180
Средний диаметр частиц, нм	1	23,3	25,2	26,5	27,0	28,8	29,1
	2	15,1	17,5	21,1	25,7	27,6	28,2
	3	12,0	13,3	20,3	26,5	28,3	29,2
	4	10,4	12,2	18,6	25,5	27,4	28,1
Удельная адсорбционная поверхность, $м^2/г$	1	306	290	284	277	263	258
	2	305	295	263	256	244	239
	3	280	243	233	197	172	165
	4	350	324	308	280	262	251
Конечная степень заполнения пор пироуглеродом, %	1	191	222	225	227	241	245
	2	289	294	298	305	330	335
	3	350	367	400	482	525	530
	4	378	384	488	510	560	564

Таблица 2

Групповой углеводородный состав образца 1 и фильтратов

Образец	Концентрация углеводородов, % масс.				
	Алканы	Нафтены	Алкены	Арены	Не идентифицированные
Исходное сырье					
1	41,92	33,26	0,0	23,40	1,42
Выход газа 20 $л_{газа}/л_{сырья}$					
Жидкая фаза 1_{20}	33,44	27,69	5,02	32,78	1,07
Выход газа 60 $л_{газа}/л_{сырья}$					
Жидкая фаза 1_{60}	24,78	20,45	2,04	51,23	1,50
Выход газа 100 $л_{газа}/л_{сырья}$					
Жидкая фаза 1_{100}	6,82	13,01	1,01	77,60	1,56
Выход газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$					
Жидкая фаза 1_{180}	1,05	11,51	1,03	85,01	1,40

Следует отметить, что представленные в табл. 1 результаты, получены при проведении процесса электрокрекинга, в котором образующаяся сажа, накапливается в объеме реактора. Это приводит к тому, что характеристики сажи определяются у продукта представляющего собой смесь саж, образовавшихся в разный период времени.

При организации процесса электрокрекинга предполагающего циркуляцию жидкой фазы с удалением из нее сажи, характеристики продукта будут иными (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики сажи,
полученной при электрокрекинге образца 3 при циркуляции жидкой фазы

Образец	Выход газа, $л_{газа}/л_{сырья}$	Средний диаметр частиц, нм	Удельная адсорбционная поверхность, $м^2/г$	Конечная степень заполнения пор пироуглеродом, %
3	80	21,5	220	430
Смесь 2	160	24,0	205	440
Смесь 3	240	25,0	200	450
Смесь 4	320	25,0	200	450

Сравнение полученных результатов с данными табл. 1 позволяет говорить о том, что характеристики саж полученных в сопоставимых условиях при проведении процесса в режиме циркуляции жидкой фазы и отсутствия циркуляции жидкой фазы различаются.

Хотелось бы отметить, что в качестве одной из характеристик саж рассматривали степень ее кристалличности. Изучение образцов саж электрокрекинга с помощью рентгенофазового анализа показало, что сажи обладают различной степенью кристалличности. Так, сажи, полученные при проведении процесса электрокрекинга в условиях предполагающих их накопление в объеме реактора, рентгеноаморфны до степени разложения сырья соответствующей выходу газа 60 $л_{газа}/л_{сырья}$. Дальнейшее повышение степени разложения сырья способствует получению саж, степень кристалличности которых возрастала от ~ 3 % при выходе газа 80 $л_{газа}/л_{сырья}$ до ~ 10 % при выходе газа 180 $л_{газа}/л_{сырья}$.

Полученный результат обусловлен тем, что с повышением степени разложения сырья увеличивается время нахождения сажи в реакторе, т. е. возрастает время воздействия на сажу теплового потока, образующегося от электрической дуги (температура дугового разряда может составлять от 1000 до 2000 К), и, тем самым, происходит ее графитация.

При проведении процесса электрорекинга с циркуляцией жидкой фазы образование кристаллических структур во многом зависит от времени пребывания сажи в реакторе. Так, при периодическом удалении саж из жидкой фазы электрокрекинга при достижении выхода газа 80 $л_{газа}/л_{сырья}$ степень кристалличности образцов саж не зависила от общей степени разложения сырья и составляла ~ 3 %.

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно говорить о том, что:

- в процессе электрокрекинга, с увеличением степени разложения сырья, в жидкой фазе происходят превращения, в результате которых повышается степень ароматизации сырья;

- превращения, происходящие в жидкой фазе, способствуют образованию саж с большим диаметром частиц и структурированностью.

ФТОРИРОВАНИЕ ЛИГНИНА И ЕГО ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Устинов А.Ю., Зиатдинов А.М., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л.
(ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Современное общество немыслимо без использования в промышленности и повседневной жизни широкого круга электронных устройств различного назначения. Среди них важное место занимают и радиоэлектронная аппаратура разного применения, и бытовые носимые гаджеты, также требующие независимых источников энергии, в качестве которых используются химические источники тока (ХИТ) различного типа, как первичные, так и вторичные.

Настоящее время характеризуется расширением зоны поиска и применения активных компонентов химических источников тока, получаемых из возобновляемых природных материалов, в том числе растительного происхождения [1, 2]. Цель представленного исследования – оптимизация способов функционализации гидролизного лигнина (ГЛ) – продукта переработки растительного сырья – фтором, активным к ионам Li^+. Также рассматривается возможность использовать в качестве компонента ХИТ графитизированые производные ГЛ, полученные в результате отжига ГЛ при различных температурах ($T_{отж.}$) в условиях высокого вакуума.

Исходный для проведения исследований, тщательно отмытый от механических примесей, измельченный гидролизный лигнин (рис. 1*а*, *б*) представляет собой полимер с макромолекулами нерегулярной конфигурации и молекулярной массой в пределах от 10^2 до 10^6. Его молекулы построены из ароматических и алифатических углеродных фрагментов. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в составе гидролизного лигнина присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы (рис. 2*а*).

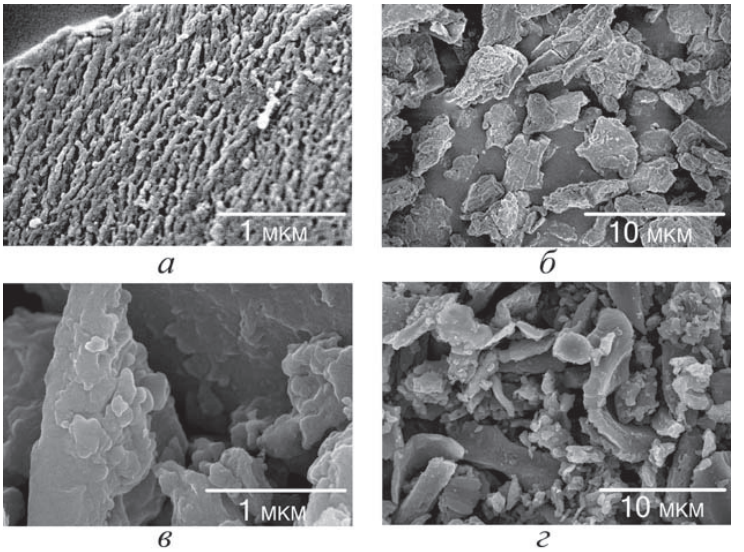


Рис. 1. СЭМ изображения исходного гидролизного лигнина (*а*, *б*) и образца, полученного в результате отжига ГЛ в условиях высокого вакуума (*в*, *г*) при $T_{отж.} \approx 1000°C$. Точность поддержания температуры 10°C

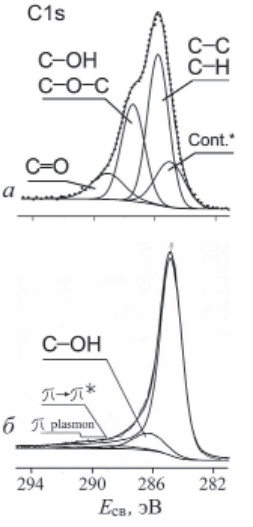


Рис. 2. C1s спектры ГЛ (*а*), и ОГЛ, полученного при $T_{отж.} \approx 1000°C$ (*б*). Cont.* – поверхностные углеводороды

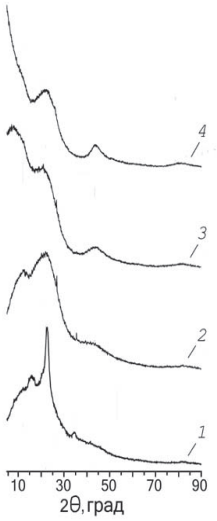


Рис. 3. Данные РФА для ГЛ (*1*) и ОГЛ: *2* – 350°С, *3* – 600°С, *4* – 1000°С

Применение отжига ГЛ в условиях высокого вакуума по мере повышения температуры ведет к графитизации вещества. В образцах отожженного гидролизного лигнина (ОГЛ), полученных при $T_{отж.} \geq 900$°С пористая структура исходного ГЛ полностью преобразована в слоистую углеродную структуру с протяженными открытыми краями (рис. 1*в*, *г*). В РФЭ спектре 1s-электронов углерода (рис. 2*б*) наблюдается интенсивная ассиметричная линия, характерная для проводящих материалов, shake up, π и π + σ возбуждения, что указывает на изменение электронного строения атомов углерода, образующих скелет вещества. Интегральная интенсивность сигнала кислорода при этом уменьшается более чем на порядок.

На рис. 3 приведены данные РФА для исходного ГЛ и образцов, полученных при различных $T_{отж.}$. Рентгенограммы ОГЛ полученных при $T_{отж.} \geq 900$°С схожи с рентгенограммами, наблюдавшимися ранее от активированных углеродных волокон, состоящих из нанографитов [3], что позволяет предположить возможное присутствие в ОГЛ подобных структурных единиц.

Ранее фторирование ГЛ было осуществлено в жидкой фазе BrF_3 [4]. В представленной работе фторирование ГЛ и ОГЛ проводилось в никелевом контейнере методом однозонного газотранспортного синтеза при различных температурах ($T_{синт.}$) с использованием избыточного количества BrF_3.

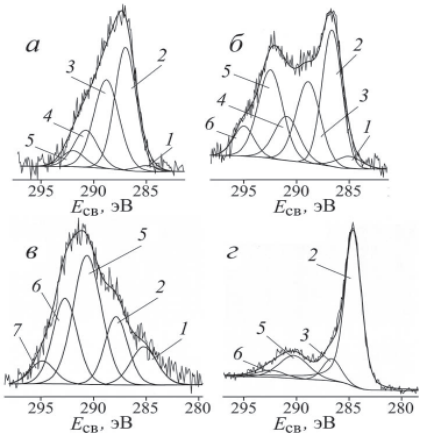


Рис. 4. РФЭ спектры C1s: исходного ГЛ, фторированного при $T_{синт.}$ 50°С (*а*) и 150°С (*б*); ОГЛ, полученных при $T_{отж.}$ 350°С (*в*) и 1000°С (*г*) и далее фторированных при $T_{синт.}$ 300°С; *1* – поверхностные углеводороды, *2* – C-C, *3* – C-O, *4* – C=O, *5* – CF, *6* – CF_2, *7* – CF_3

На рис. 4 приведены примеры аппроксимации спектров углерода некоторых фторированных образцов ГЛ и ОГЛ, синтезированных при различных $T_{синт.}$. В полосе C1s наблюдаются линии углерода, ковалентно связанного с разным количеством атомов фтора. Установлено, что степень фторирования образцов зависит от температуры и времени синтеза. Примечательно, что Оже-параметр α′ спектра фтора ОГЛ, полученного при $T_{отж.} \approx 1000$°С (1342,3 ± 0,1 эВ) и затем фторированного при $T_{синт.} \approx 300$°С отличается от α′ для других приведенных образцов (1341,4 ± 0,3 эВ). Основная линия спектра C1s этого образца сохраняет асимметричную форму, что указывает на сохранение sp^2-гибридизации углерода. Можно предположить, что при выбранных условиях синтеза в этом образце фтором декорированы протяженные открытые края углеродных плоскостей.

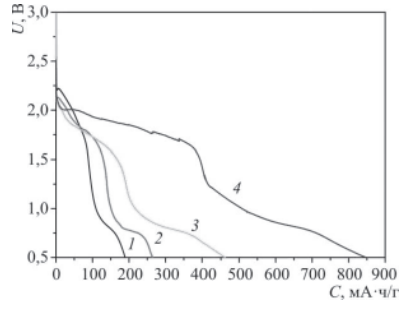


Рис. 5. Разрядные кривые для ГЛ (*1*) и ОГЛ: (*2*) 350°С; (*3*) 600°С; (*4*) 1000°С

К обнадеживающим предварительным результатам можно отнести параметры литиевых электрохимических систем на основе исследуемых материалов. В частности, в диапазоне напряжений

3–0,5 В удельная ёмкость возрастает со 190 мА·ч/г (ГЛ) до 265 мА·ч/г (ОГЛ $T_{отж.}$ 350°С), 465 мА·ч/г (ОГЛ $T_{отж.}$ 600°С) и 845 мА·ч/г (ОГЛ $T_{отж.}$ 1000°С) (рис. 5). Повышение разрядных характеристик ОГЛ с ростом $T_{отж.}$ по сравнению с исходным ГЛ обусловлено, вероятно, повышением графитизации материала, и, как следствие, увеличением его электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цветников А.К., Опра Д.П., Матвиенко Л.А. и др.** Патент РФ № 2482571. Способ получения катодного материала для химических источников тока. 2011.
2. **Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L. et al.** // Journal of solid state electrochemistry. 2013. V. 17. P. 2611–2621.
3. **Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.** // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528–1534.
4. **Цветников А.К., Назаренко Т.Ю.** Патент РФ № 2036135. Способ получения фторированного углеродного материала. 1992.

ВЛИЯНИЕ АЛЛОТРОПНОЙ ФОРМЫ УГЛЕРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Cu-C

Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И., Мухгалин В.В.
(ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия)
e-mail: rozamuz@ya.ru

Синтез металломатричных композиционных материалов, модифицированных углеродными нанобавками (фуллеренами, углеродными нанотрубками и др.), является перспективным направлением исследований наноструктурированных материалов конструкционного и функционального назначения и поиску способов повышения их технологических свойств. Перспективы получения медь-углеродных композитов рассматриваются с целью улучшения прочностных характеристик меди, присутствие углерода может служить в качестве защиты меди от окисления и/или восстановления ее уже окисленной поверхности. Возможно решение проблемы электрической эрозии меди. Особый интерес представляют сравнительные исследования влияния аллотропной формы углерода на процессы формирования структуры получаемых на основе меди композитов. Поскольку различные формы углерода обладают разными физико-механическими и химическими свойствами, ожидается, что синтез композитов с их добавлением даст различный результат.

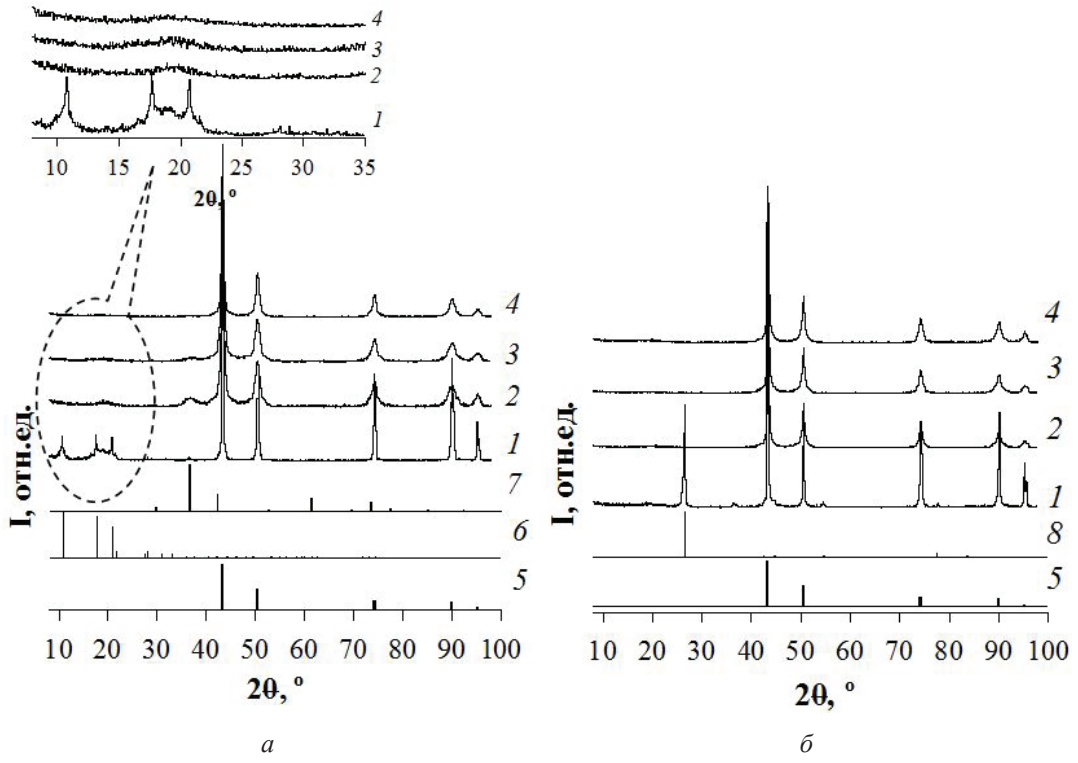
В работе композиты медь-фуллерит и медь-графит в соотношении Cu-25 ат. % C (далее Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g соответственно) были получены методом механохимического синтеза (МС) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно, P_{Ar} = 0,1 МПа, $t_{МС}$ = 30 мин – 8 ч). Выбор данного метода обусловлен возможностью расширения границ растворимости углерода в меди благодаря перемешиванию компонентов на атомарном уровне. В качестве исходных материалов использовались порошки меди марки ПМС-2 (99,5 %), графита C_g марки ОСЧ 7-2 (механически измельченные стержни) и фуллерита $C_{60/70}$. Закономерности формирования структурно-фазового состава механокомпозитов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g изучены с использованием методов рентгеноструктурного и термического анализа, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Установлено, что механохимический синтез смесей Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g приводит к формированию пересыщенного твердого раствора углерода в меди Cu(C) с нанокристаллической структурой, кинетика образования которого и морфология порошков определяются деформационной стабильностью фуллерита и графита, а также их способностью взаимодействовать с адсорбированным кислородом.

Показано, что на начальном этапе МС (1–2 ч) порошки Cu-$C_{60/70}$ по сравнению с Cu-C_g более мелкодисперсны. С увеличением длительности механосплавления до 8 ч в сравниваемых системах наблюдается выравнивание по размерам частиц.

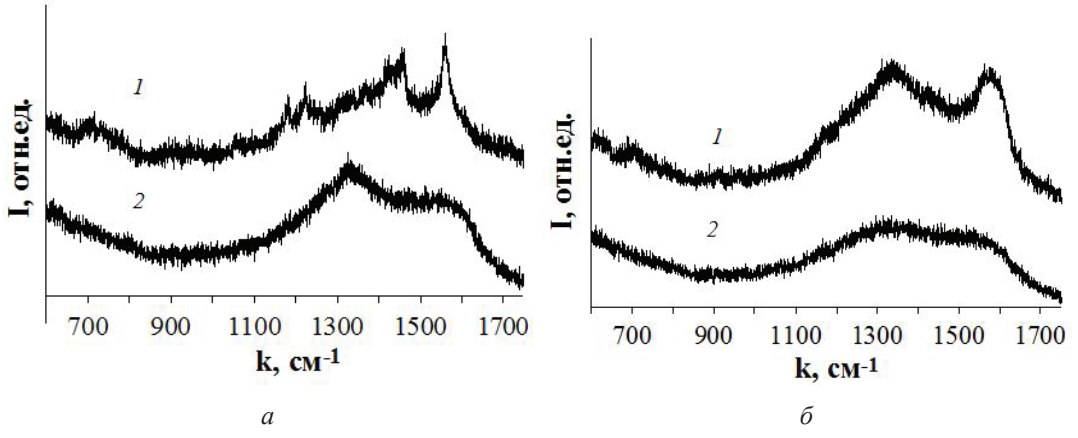
На основе данных рентгеноструктурного анализа (рис. 1) и КР-спектроскопии (рис. 2) выявлено, что наблюдаемые различия размеров частиц механокомпозитов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g определяются структурным состоянием фуллерита $C_{60/70}$ и графита в их составе. Используемые углеродные материалы выступают в роли смазки между пластичными частицами меди, препятствуя их агломерации. При сохранении фуллеренов в составе образца Cu-$C_{60/70}$ во время МС в течение 1 ч (рис. 2*а*) достигается предел измельчения частиц. При разупорядочении кристаллической

структуры фуллерита $C_{60/70}$ и графита с образованием аморфного углерода (рис. 2*б*) наблюдается тенденция к выравниванию размеров частиц в сравниваемых системах Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g. Необходимо отметить, что достижение меньших размеров частиц порошков Cu-$C_{60/70}$ по сравнению с Cu-C_g может быть дополнительно обусловлено формированием при $t_{МС}$ = 0,5–2 ч в образце хрупкого оксида меди Cu_2O (рис. 1*а*).



а *б*

Рис. 1. Дифрактограммы порошков Cu-$C_{60/70}$ (*а*) и Cu-C_g (*б*)
после различных времен МС:
1 – 0 ч; *2* – 1 ч; *3* – 2 ч; *4* – 8 ч; *5* – Cu; *6* – C_{60}; *7* – Cu_2O; *8* – C_g



а *б*

Рис. 2. КР-спектры композитов после 1 ч (*а*) и 8 ч (*б*) МС: *1* – Cu-$C_{60/70}$; *2* – Cu-C_g

Представлены результаты исследований профиля дифракционных максимумов образцов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g, которые свидетельствуют о формировании в композитах

наноструктуры (рис. 3*б*) с одновременным образованием пересыщенного твердого раствора на основе меди (рис. 3*в*). В отличие от Cu-C_g порошки Cu-$C_{60/70}$ после 1–2 ч имеют более мелкое зерно (12 нм) с максимальным значением a_{Cu} = 3,6169 Å. На графиках зависимости $a_{Cu}(t_{MC})$ и $L(t_{MC})$ при этом наблюдается максимум и минимум соответствующих величин.

Установлено, что наблюдаемые различия зависимости $a_{Cu}(t_{MC})$ для Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g связаны с различной реакционной способностью фуллерита и графита по отношению к адсорбированному порошками кислороду. Предложен механизм протекания твердофазных реакций в сравниваемых системах при механосинтезе. В порошках Cu-$C_{60/70}$ на первой стадии (до 2 ч МС) при сохранении молекул фуллеренов кислороду энергетически выгоднее вступать во взаимодействие с медью, поскольку энергия присоединения атомов кислорода к молекуле C_{60} 376,8 кДж/моль превышает теплоту образования оксида Cu_2O 166,6 кДж/моль. В результате в образце формируется оксид меди Cu_2O, при этом часть кислорода дополнительно растворяется в медной матрице с образованием Cu(C, O), что объясняет большее значение a_{Cu} = 3,6169 Å по сравнению с системой Cu-C_g (a_{Cu} = 3,6162 Å). Начало второй стадии обусловлено деструкцией под действием высокоэнергетической деформации каркаса молекул фуллеренов с образованием аморфного углерода. При 4–8 ч МС в образце Cu-$C_{60/70}$ происходит восстановление оксида меди: $2Cu_2O + C \rightarrow 4Cu + CO_2\uparrow - Q$ и частичный диффузионный распад пересыщенного твердого раствора Cu(C, O) за счет протекания реакции между его компонентами: $[C]_{Cu} + [O]_{Cu} \rightarrow CO\uparrow$, где $[C]_{Cu}$ и $[O]_{Cu}$ – углерод и кислород, растворенные в меди.

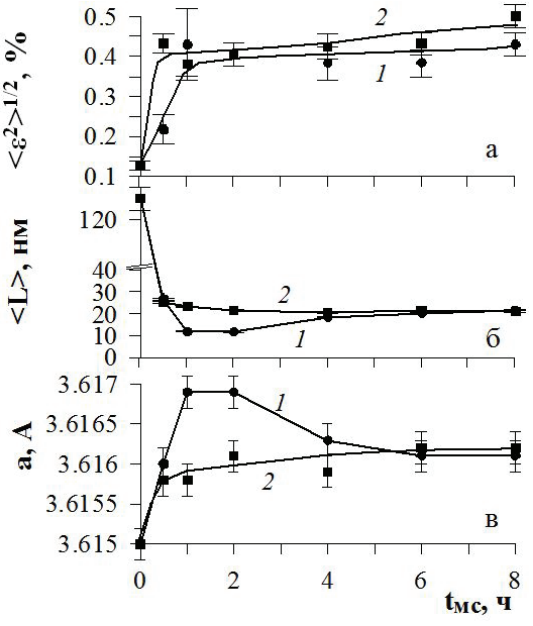


Рис. 3. Зависимость микронапряжений (а), размеров кристаллитов (б) и параметра решетки (в) меди в композитах Cu-$C_{60/70}$ (*1*) и Cu-C_g (*2*) от времени МС

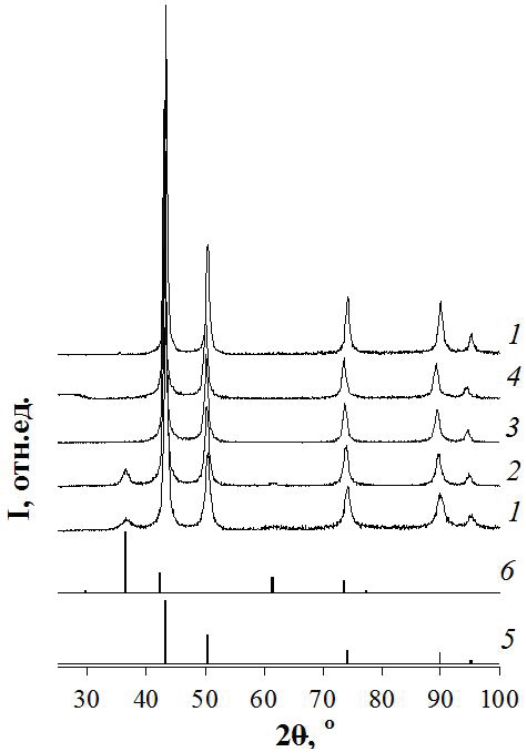


Рис. 4. Дифрактограммы композита Cu-$C_{60/70}$ (1 ч МС), снятые при температуре: *1* – 30°C; *2* – 200°C; *3* – 300°C; *4* – 400°C; *1′* – 30°C после нагрева (*5* и *6* – штрих-диаграммы Cu и Cu_2O)

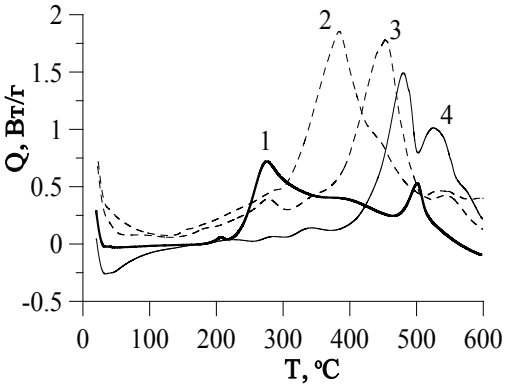


Рис. 5. ДСК-кривые нагрева образцов в окислительной атмосфере:
1 – исходная Cu;
2, 3 – Cu-C60/70 после 1 и 8 ч МС;
4 – Cu-Cg после 1 ч МС

В результате в образце формируется пересыщенный твердый раствор Cu(C) с a_{Cu} = 3,6161 Å.

При механосинтезе композита Cu-C_g формирование структуры протекает в одну стадию, в результате которой формируется пересыщенный твердый раствор Cu(C). Формирование оксида и растворение кислорода в меди не происходит в силу более быстрой аморфизации графита и его высоких восстановительных свойств.

Методами ДСК/ТГА и высокотемпературными дифракционными исследованиями in-situ показано, что нагрев механокомпозитов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g (1 ч МС) приводит к частичному распаду пересыщенного твердого раствора Cu(C, O) и Cu(C) с оответственно. Одновременно в порошках Cu-$C_{60/70}$ при T ~ 290–310°C происходит восстановление оксида меди Cu_2O углеродом, являющимся продуктом деструкции фуллеренов (рис. 4). При нагреве в окислительной атмосфере («грязный» аргон, оценку количественного содержания O_2 не проводили) обнаружено, что кинетика окисления механокомпозитов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g зависит от аллотропной формы углерода и ее структурного состояния в составе порошков (рис. 5). По сравнению с исходным образцом меди (кривая 1) процессы окисления композитов Cu-$C_{60/70}$ (кривые 2 и 3) и Cu-C_g (кривая 4) протекают в более узком интервале, который сдвинут в область более высоких температур, После 1 ч МС образец Cu-C_g более устойчив к окислению (кривая 4). При длительных временах размола (8 ч, когда происходит деструкция молекул $C_{60/70}$) температура окисления Cu-$C_{60/70}$ увеличивается (кривая 3). То есть образование аморфного углерода с разупорядоченной дефектной структурой способствует протеканию восстановительных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН (№ 15-20-2-22).

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Ножкина А.В.[1], Костиков В.И.[2], Лаптев А.И.[2], Власов И.И.[3], Дудаков В.Б.[1]
([1]АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[3]ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: nojkina@inbox.ru

Природные и синтетические алмазы, содержащие в своем составе другие модификации углерода такие, как графит и лонсдейлит способные претерпевать аллотропные или структурные превращения при различных воздействиях, что может существенно сказываться на свойствах алмаза. Если графит в алмазах достаточно обстоятельно изучен, то лонсдейлит вызывает большой интерес и непрекращающиеся дискуссии до сих пор, несмотря на то, известен уже более полувека. Лонсдейлит в незначительных количествах почти всегда присутствует в любых алмазах в виде дефектов упаковки, кристаллическая структура которых соответствует гексагональной решетке [1–6].

В алмазе практически всегда присутствуют плоские ростовые дефекты упаковки, тетраэдры дефектов упаковки, дислокационные петли со структурой дефектов упаковки внутри петли. Более того, просто расщепление полных дислокаций в алмазе на частичные, также вызывает образование между ними структур дефектов упаковки на атомарном уровне.

В таком виде лонсдейлит не наблюдается в отдельных рентгеновских дифракционных максимумах, а проявляется только в искажении дифракций от решетки алмаза, или вызывает эффекты аномального рассеяния, что особенно часто наблюдается на электронограммах алмазов [1]. Однако в ряде импактных алмазов лонсдейлит проявляется самостоятельными дифракционными максимумами, что и послужило основой его открытия и идентификации как одной из полиморфных фаз углерода – гексагонального алмаза. Интенсивность дифракционных максимумов надежно рассчитана [2]. В табл. 1 приведены некоторые дифракционные параметры углеродных политипов.

Таблица 1

Некоторые дифракционные параметры углеродных политипов

Parametres		Diamond		Lonsdaleite			Graphite		
Density, g/sm^3		3,515		3,51			2,265		
Cell volume, Å^3		45,4		22,7			35,2		
Peak indexes, hkl		111	400	100	002	101	002	100	101
The interplane Distances, Å		2,059	0,892	2,184	2,05	1,93	3,355	2,13	2,031
Designations in formulas		–	–	I_L^{100}	–	$I_L^{101} = 2I_L$	I_g^{002}	–	–
R_i^{hkl}	Relative units.	39,8	4,5	18,8	10	9,7	79,2	2,8	14,35
	%	100	11,3	47,2	25,1	24,4	199	7,03	36,05
Diffraction angles for Cu-radiation, 2Θ		43,94	119,14	41,4	43,2	47,0	26,56	42,38	44,58

На основе этих данных позднее была разработана методика количественного рентгеновского анализа системы алмаз-лонсдейлит-графит [3].

В настоящее время показано, что концентрация лонсдейлита в некоторых разновидностях природных и синтетических (детонационных) алмазов может достигать более 70 %, экспериментально достигнутая максимальная концентрация составляет ~ 95 % (причем в условиях термодинамической стабильности РТ [1]).

Тем не менее, в чистом виде лонсдейлит пока получить не удалось и, как правило, экспериментально приходится иметь дело с композициями алмаз-лонсдейлит.

По дифракционным данным в таких композициях алмаз и лонсдейлит обычно кристалографически отчетливо связаны соотношениями [1, 2]:

Алмаз		Лонсдейлит
(111)	||	(001)
{101}	||	{100}

В природных поликристаллических композитах наблюдается достаточно отчетливая текстура этих фаз [4]. Все это свидетельствует о тесной связи условий формирования алмаза и лонсдейлита.

Поэтому, утверждение о том, что лонсдейлит является более твердым материалом, чем алмаз, скорее всего не обоснованы. По данным [5, 6] твердость природных лонсдейлитсодержащих алмазов даже несколько снижается с ростом содержания лонсдейлита, хотя вязкость разрушения имеет заметный максимум, примерно вдвое превосходящий вязкость разрушения обычного монокристалла алмаза, содержание лонсдейлита, скорее всего, связано и с совершенством строения самого кристалла алмаза. Например, в работе [5] показана зависимость размера блоков кристаллической решетки природных импактных монокристаллов алмазов от концентрации лонсдейлита. Но тот факт, что до сих пор не удается получить монокристалл лонсдейлита, вызывает дискуссии по поводу его существования.

В работе [7] показано, что при исследовании морфологии двойниковых сростков округлых природных алмазов из россыпей Якутии и Бразилии методом гониометрии были обнаружены особые рефлексы отражения от некоторых плоских граней. В кристаллографической установке алмаза эти рефлексы интерпретируются как плоскости тетрагонтриоктаэдра {121}. Было определено, что на округлых двойниках алмаза, кроме плоской Б-грани октаэдра, появляется также плоская Б-грань тетрагонтриоктаэдра {121}, находящаяся всегда в области двойникового шва. Автор полагает, что двойниковый шов можно считать фрагментом структуры гексагонального лонсдейлита, когерентно сросшегося плоской сеткой (0001) с гранью (111) кубического алмаза. Двойниковый шов, совмещающий структуры двух субиндивидов алмаза, представляет собой слой лонсдейлита толщиной по крайней мере в одну элементарную ячейку, ориентированный перпендикулярно оси с. Поэтому двойниковый шов, по мнению автора, можно уверенно называть природной наноструктурой лонсдейлита. Однако в виде отдельного зерна он не был зафиксирован, но, тем не менее, наличие характерных «лонсдейлитовых» отражений в картине рентгеновской дифракции позволяет уверенно диагностировать лонсдейлит в природных образцах [7]. Автор делает вывод о том, что, так как в литературе не был ни разу отмечен факт раздельного существования лонсдейлита в отрыве от кубического алмаза, то вызывает сомнения выделение его в качестве самостоятельного минерального вида. В работах [8, 9] авторами было впервые однозначно установлено присутствие лонсдейлита в срастании с другими углеродными фазами и в виде отдельных обособлений монокристаллического строения размерностью 0,5–5 мкм Авторы установили, что лонсдейлит в индивидуальных обособлениях представляет собой прозрачные слегка

зеленоватые уплощенные частицы с кристаллическими очертаниями, преимущественно с тригонально-зубчатыми краями и слоистым строением, что наглядно демонстрируется интерференционной картиной на снимках в режиме «светлого поля», в то же время сверхтонкие частицы имеют пластинчатую форму по (002) лонсдейлита без четких кристаллических границ. На основании данных электронной дифракции установлено, что все они характеризуются монокристаллическим строением лонсдейлита Элементный состав частиц подтвержден данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, которая демонстрирует моноуглеродный состав [9].

В работе [10] авторы исследовали с помощью электронного микроскопа высокой разрешающей способности алмаз из метеоритов Каньон Диабло, в котором методом рентгеновской дифракции ранее было установлено наличие лонсдейлита. Авторы показали, что исследуемый алмаз содержит большое количество двойников кубического алмаза, дифракция от плоскостей которых могла быть ошибочно принята за дифракцию от лонсдейлита. Признаков гексагональной фазы на снимках авторы не нашли. В связи с этим они делают заключение о том, что лонсдейлит – это дефектный алмаз, состоящий из наноразмерных двойников кубического алмаза и не существующий как отдельный материал. Авторы ставят под сомнение существование лонсдейлита и указывают на необходимость переоценки интерпретации многих связанных с лонсдейлитом фундаментальных и прикладных исследований [10].

По представленным работам можно привести ряд возражений, изложенных в докладе. Выводы авторов, представленные в работах [7–10] показывают, что нет единой точки зрения на природу лонсдейлита, и эта проблема нуждается в проведении дальнейших исследовании.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высоких давлений (6–10 ГПа) на аллотропные превращения в природных и синтетических алмазах при различных температурах термообработки (1200–1800°С) в области термодинамической стабильности алмаза. В качестве объектов исследования выбраны лонсдейлитсодержащие природные алмазы и алмазы динамического синтеза. Кристаллическую структуру алмазов исследовали рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометра Дрон.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ) измерены на спектрометре Horiba LabRAM HR800; Для возбуждения спектров КР и ФЛ использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 473 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 100 мВт. При измерениях линий КР использовалась решетка 1800 штр/мм. При измерениях фотолюминесценции в диапазоне 477–800 нм использовалась решетка 600 штр/мм. Использовался короткофокусный объектив ×100, фильтр D1 (ослабление возбуждающего сигнала в 10 раз). Щель на входе спектрометра составляла 100 мкм.

Термообработку проводили в камере высокого давления типа «тороид» на прессустановке ДО-137А. Плотность спеков определяли пикнометрическим методом.

Исследования природного лонсдейлитсодержащего алмаза показали, что даже при небольших концентрациях лонсдейлита его дифракционные максимумы на рентгенограммах проявляются достаточно отчетливо, как это показано на рис. 1. Пик (101) лонсдейлита соответствует межплоскостному расстоянию 1,93 Å, пик (100) соответствует 2,184 Å, пик (111) + (002) соответствует 2,059 Å – межплоскостному расстоянию кубического алмаза и 2,05 Å – межплоскостному расстоянию лонсдейлита (табл. 1).

В процессе исследований были термообработаны при различных давлениях (6–10 ГПа) и температурах (1200–1800°С) в области термодинамической стабильности алмаза природные лонсдейлитсодержащие алмазы (рис. 2, 3), а также исследованы процессы спекания наноалмазов с различным содержанием лонсдейлита (от 10 % до

90 %) и графита (от 0 % до 5 %). Изготовлены сверхтвердые материалы с применением алмазных порошков динамического синтеза, с различным содержанием лонсдейлита и графита. Установлено экспериментально, что в термообработанных без катализаторов алмазах при повышении давления содержание лонсдейлита уменьшается, графита – не изменяется, а содержание кубического алмаза возрастает (табл. 2).

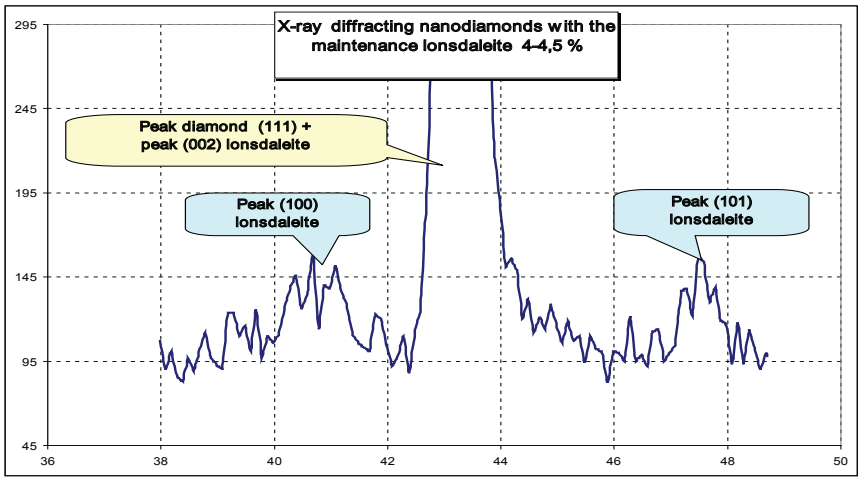


Рис. 1. Рентгенограмма природного алмаза с малым содержанием лонсдейлита

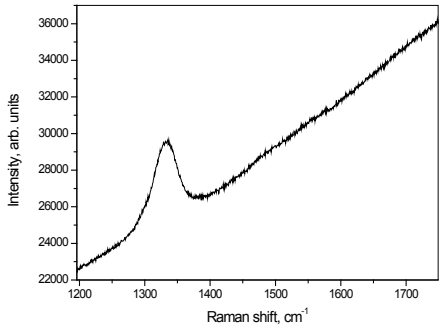


Рис. 2. Рамановский спектр кристалла лонсдейлитсодержащего природного алмаза

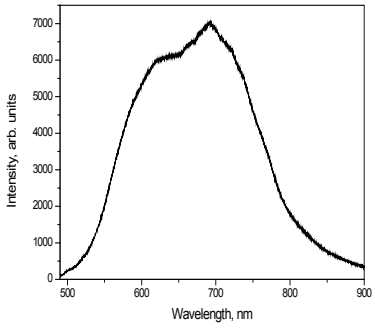


Рис. 3. Фотолюминесценция лонсдейлитсодержащего природного алмаза

Таблица 2

Результаты рентгеновского анализа наноалмазов до и после спекания

Образец №	Фаза	Концентрация, %	
		до спекания	после спекания
1	Кубический алмаз	39,5	69,5
	Лонсдейлит	60	30
	Графит	0,5	0,5
2	Кубический алмаз	23,5	63,5
	Лонсдейлит	75	35
	Графит	1,5	1,5

Контроль качества опытных образцов осуществляли по плотности спеченных поликристаллов, как физической характеристике, определяющей износостойкость.

Экспериментально установлено, что плотность спеков из алмазов динамического синтеза спекаемых в присутствии катализатора возрастает с увеличением давления и содержания лонсдейлита в исходных порошках. С повышением давления содержание лонсдейлита и графита в них уменьшается, а содержание кубического алмаза возрастает Экспериментально установлено также, что прочность и износостойкость композиционного материала увеличивается с увеличением его плотности и содержания лонсдейлита в исходных алмазах.

Заключение

В настоящей работе показано, что в процессе термообработки алмазов при высоких давлениях в области его термодинамической стабильности превращение графита в алмаз, находящегося в природных и синтетических алмазах происходит только в присутствии катализатора. Превращение лонсдейлита происходит и без катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Курдюмов А.В., Слесарев В.Н., Островская Н.Ф. и др.** Кристаллическая структура лонсдейлита, образующегося при высоких статических давлениях. В кн.: Физика и техника высоких давлений. Киев: Наукова думка. 1981. С. 46–50.
2. **Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В.** и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник. М.: Металлургия. 1994. 318 с.
3. **Товстоган В.М. и др.** Фазовый анализ системы алмаз-лонсдейлит-графит // Сверхтвердые материалы. 1979. № 1.
4. **Налетов А.М., Харлашина Н.Н.** // Геохимия. 1990. № 8. С. 1179–1184.
5. **Налетов А.М., Непша В.И., Клюев Ю.А. и др.** Структура и свойства лонсдейлитосодержащих алмазов // Тр. ВНИИалмаза. М.: ВНИИалмаз. 1985. С. 75–83.
6. **Налетов А.М., Ножкина А.В.** Лонсдейлит в наноалмазах. Породоразрушающий и камнеобрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. 2014. № 14. С. 195–201.
7. **Ракин В.И.** // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 4 (208). С. 18–22.
8. **Шумилова Т.Г., Майер Е., Исаенко С.И.** // ДАН. 2011. Т. 441. № 2. С. 236–239.
9. **Шумилова Т.Г., Масайтис В.Д., И саенко С.И. и др.** // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 2 (206). С. 11–13.
10. **Nemeth P., Garvie L.A.J., Aoki T et al.** // Nature Communications. 2014. N 5:5447. 5 p. (doi:10.1038/ncomms6447).

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ВЫХОД И СТРУКТУРУ ПЕКОВОГО КОКСА

Овчарик Ю.В., Дыскина Б.Ш.
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: arturdyskin@mail.ru

В отечественной технологии графитированных электродов используют малосернистые игольчатые коксы с массовой долей серы не более 0,5 % и оценкой микроструктуры 5,5–5,7 балла, а также регулярные коксы с серой до 1,0 % и микроструктурой 4,1–4,3 балла. Потребность в указанных коксах полностью покрывается за счет импорта. Независимо от структуры коксов в качестве связующего, традиционно применяется среднетемпературный каменноугольный пек, в зарубежной практике с игольчатыми коксами применяют высокотемпературный пек [1].

Производимый в России пековый электродный кокс (ГОСТ 3213-91) с содержанием серы 0,25–0,70 % применяется в технологии обожженных анодов и анодной массы для алюминиевых электролизеров. Особенности пригодности кокса для разных видов графитированной продукции в значительной мере определяются его микроструктурой. В технологии графитированных электродов пековый кокс не применяется, вследствие низкого балла структуры (2,9–3,5). Для конструкционных марок графита этот балл превышает требования (2,2–2,7 балла), в работах [2, 3] показана возможность его ограниченного использования.

В данной работе показана возможность регулирования структуры пекового кокса введением наполнителей – коксов с радикально отличающейся структурой: пекового игольчатого (ИК) с оценкой микроструктуры 5,6 баллов и нефтяного изотропного марки КНПС (ГОСТ 22898) – 2,0 балла. Сырьем для получения пекового кокса использовали каменноугольные пеки (ГОСТ 10200-83) с температурой размягчения 65°С (СТП-1), 75°С (СТП-2) и 90°С (ВТП). Для наполнения использовали фракции: 2–4; 1–2 и менее 1,0 мм. Частицы ИК во фракциях неоднородны по коэффициенту анизометрии. Из каждой фракции ИК выбрали частицы с коэффициентом анизометрии (А) ~1,5 и 3,0; из КНПС ~1,0. В твердофазный пек (−1,0 мм) вводили частицы кокса в количестве 10 % от массы. Для сравнения готовили контрольный образец пекового кокса без добавок. Коксовали в муфельной печи с цифровым управлением МИМП-УЭ при температуре 500°С с изотермической выдержкой 3 часа.

Выход пекового кокса без наполнителей увеличился пропорционально температуре размягчения исходного пека. Введение наполнителя обусловило прирост выхода кокса из пека. Наибольшее приращение получено при коксовании пека СТП-1 на анизотропных частицах размером 1–2 мм, пека ВТП – на одноразмерных изотропных частицах, пека СТП-2 – на тонких изотропных фракциях. Из таблицы видно, что анизотропный наполнитель способствует повышению балльности композитного пекового кокса, а изотропный – ее снижению. Выявлено, чем больше приращение выхода кокса, тем заметнее изменение его микроструктуры. Пековые коксы с наполнением имели более

высокие прочностные показатели, определенные методами дробление-рассев, чем контрольные пековые коксы без добавок. Эти результаты, очевидно, обусловлены ориентационным влиянием поверхности наполнителя на формирование адсорбционного слоя коксующегося пека.

Таким образом, показана принципиальная возможность регулирования структуры композитного кокса введением наполнителей – коксов разной структуры в сырье коксования, что позволит расширить область применения такого пекового кокса в технологиях производства графитированной продукции различного назначения.

Таблица

Влияние структуры и размеров частиц наполнителя на выход и микроструктуру композитного пекового кокса

Исходный состав				Полученный кокс			
пек	кокс			выход кокса, % масс			балл микро-структуры
шифр	шифр	фракция, мм	А	общий	из пека	прирост	
СТП-1	нет			53,9	53,9		2,9
СТП-1	ИК	2–4	≥ 3	60,1	56,1	+2,2	3,0
СТП-1	ИК	1–2	≥ 3	68,4	65,2	+11,3	4,0
СТП-1	ИК	1–2	~1,5	62,8	59,1	+5,2	3,5
СТП-2	нет			60,4	60,4		2,9
СТП-2	КНПС	2–4	~1	67,8	64,6	+4,2	2,7
СТП-2	КНПС	1–2	~1	67,3	64,1	+3,7	2,8
СТП-2	КНПС	0–1	~1	64,8	69,1	+8,7	2,5
ВТП	нет			65,5	65,5		2,8
ВТП	КНПС	2–4	~1,0	76,5	74, 1	+8,6	2,6
ВТП	КНПС	1–2	~1,0	83,1	79,6	+14,1	2,3

ЛИТЕРАТУРА

1. **Селезнев А.Н.** Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат. 2000. 256 с.
2. **Виргильев Ю.С.** // Российский химический журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 4–12.
3. **Мордухович Б.Ш.** // Кокс и химия. 2004. № 8. С. 10–11.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫТРАВЛИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛА

Овчинникова М.С., Полушин Н.И., Кучина И.Ю.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: ovchmaria@mail.ru

Наличие на поверхности алмазных поликристаллов PDC металлов-катализаторов снижает их свойства, поскольку разница в коэффициенте теплового расширения между алмазными зернами и катализатором может приводить к растрескиванию в процессе резки, а высокая температура при его эксплуатации в зоне резки – к обратному фазовому переходу алмаз-графит. Данные процессы ухудшают механические свойства инструмента. С целью повышения характеристик износостойкости алмазных поликристаллов, полученных с использованием металлов-катализаторов (кобальт и вольфрам), исследуется процесс вытравливания металлов с поверхности рабочей зоны инструмента. В данной работе проведены эксперименты по двум типам травления: электрохимическое и химическое. Электрохимическое травление проводили в серной кислоте с заданными токовыми режимами и концентрацией, химическое – в смеси кислот (смесь I: азотная и соляная кислоты в соотношении 1:3; смесь II: плавиковая и азотная кислоты в соотношении 2:1). Проведен качественный и количественный анализ элементов полученных образцов по глубине от поверхности травления алмазного поликристалла с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сделаны выводы о наиболее оптимальных режимах травления.

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДИСКРЕТНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ожерелков Д.Ю., Степашкин А.А., Комиссаров А.А.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: d.ozherelkov@gmail.com

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря высокой теплостойкости, сохранению упругих и прочностных характеристик до температур 2100–2400°С активно используются в химическом машиностроении, авиационной и ракетно-космической технике, одной из динамично развивающихся областей применения УУКМ являются авиационные тормозные диски. Однако УУКМ присущ ряд недостатков, одним из которых является не высокая вязкость разрушения. В настоящее время единого подхода к оценке напряженного состояния у вершины трещины и методикам определения вязкости разрушения УУКМ нет.

Исследование полей напряжений у вершины трещины и определение параметров трещиностойкости проводили на материалах:

- ТЕРМАР-ДФ: каркас из дискретного углеродного волокна ВПР-19с со средней длиной филаментов в 0,1–0,5 мм. Матрица на основе среднетемпературного пека, по технологии «пропитка пеком – карбонизация». Финальная термическая обработка 2000°С в течение 1 ч;

- ТЕРМАР-АДФ: каркас из дискретного углеродного волокна ВПР-19с со средней длиной филаментов порядка 20 мм. Матрица сформирована за 2 цикла «пропитка карбонизация под давлением». Финальная термическая обработка 2000°С в течение 1 ч;

- Графикит 2000 и Графикит 2400: войлочный каркас уплотняли по технологии «пропитка пеком – карбонизация» до плотности 0,9 г/см^3 далее «пропитка карбонизация под давлением» до плотности 1,8 г/см^3. Финальная термическая обработка при 2000°С и 2400°С соответственно.

Критические значения коэффициентов интенсивности напряжений и величины J-интеграла определяли при трехточечном изгибе на образцах сечением 70×10×10 мм с концентратором. Первичный надрез получали с помощью фрезы толщиной 1 мм на глубину 1–3 мм, затем от его вершины лезвием наносили острую трещину – надрез толщиной 0,08 мм, глубиной 0,5–1 мм. Соотношение глубины надреза (l_0) к толщине образца (b) варьировали в пределах 0,25–0,45. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron 5569 со скоростью перемещения пуансона 0,5 мм/мин. Расстояние между опорами при испытании 60 мм, число образцов на точку 7–14. В процессе испытания записывали диаграммы «нагрузка – раскрытие» с использованием датчика раскрытия трещины консольного типа, для определения момента старта трещины производилась запись сигналов акустической эмиссии с использованием измерительной системы на базе платформы PXI американской кампании National Instruments.

В процессе испытаний при помощи цифровой оптической системы VIC-3D фирмы Correlated Solutions, состоящей из двух монохромных цифровых камер, производилась запись данных для построения полей напряжений и деформаций у вершины трещины.

Расчет J1c проводили по формуле:

$$J_{1C} = \frac{K^2(1-\upsilon^2)}{E} + \frac{nA_{pl}}{Bb},$$

где K – коэффициент интенсивности напряжений; υ – коэффициент Пуассона; E – модуль

Юнга; B – ширина образца; b – толщина образца в месте надреза; A_{pl} – работа, затраченная на пластическое распространение трещины; n – безразмерная функция отношения l/b. определяемая по уравнению:

$$n = 3{,}785 - 3{,}101(\frac{l}{b}) + 2{,}018(\frac{l}{b})^2.$$

В табл. представлены характеристики исследованных композиционных материалов.

Таблица

Характеристики исследованных композиционных материалов

Материал	Направление	Плотность, кг/м^3	Открытая пористость, %	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, ГПа	J-интеграл, кДж/м^2
ТЕРМАР-ДФ	Осевое (Oz)	1775 ± 14	8,45 ± 0,68	23,3 ± 2,1	6,20	0,66 ± 0,095
	Радиальное (Or)	1780 ± 12	8,55 ± 0,63	26,6 ± 2,7	8,50	0,92 ± 0,059
ТЕРМАР-АДФ	Осевое (Oz)	1760 ± 18	8,65 ± 0,88	102,2 ± 15,2	35,14	1,40 ± 0,41
	Радиальное (Or)	1758 ± 21	8,65 ± 0,76	124,5 ± 13,4	43,84	1,42 ± 0,22
Графикит-2000	Осевое (Oz)	1759 ± 16	7,71 ± 0,25	117,2 ± 18,9	32,09	3,61 ± 0,32
	Радиальное (Or)	1753 ± 11	7,50 ± 0,59	237,9 ± 9,8	21,15	5,90 ± 0,51
Графикит-2400	Осевое (Oz)	1756 ± 15	8,41 ± 0,62	145,6 ± 28,7	28,78	6.13 ± 0,83
	Радиальное (Or)	1756 ± 16	8,54 ± 0,64	219,10 ± 19,6	44,32	5,02 ± 0,75

На рис. 1 представлена эволюция напряженно-деформированного состояния в материале у вершины трещины в процессе нагружения. Область, в которой происходит локализация процесса повреждений в материале в зоне концентратора напряжений, показана на рис. 1*а*. В то время как основная часть материала остается практически ненагруженной, концентрация напряжений в вызываемые ей деформации локализуются в зоне размерами менее 10 мм, при этом в области радиусом 2–3 мм напряжения достигают значений, превышающих в 2,5–3 раза соответствующий предел прочности материала.

Изменение напряженного состояния у вершины трещины в процессе нагружения образца представлено на рис. 1*б–к*.

При малых напряжениях (рис. 1*б*) концентрация напряжений у вершины трещины не проявляет себя, поле малых деформаций распространяется в образце параллельно нейтральному слою. С увеличением нагрузки начинается локализация напряжений в области концентратора (рис. 1*в*, *г*). На рис. 1*д* показано поле напряжений непосредственно в момент перед стартом трещины. Развитие трещины происходит скачкообразно, движение трещины приводит к частичному снижению уровня напряжений перед ее вершиной (рис. 1*е*). При дальнейшем нагружении образца по достижении перед вершиной трещины критического уровня напряжений происходит ее дальнейший рост (рис. 1*ж–к*).

Анализ напряженного состояния у вершины надреза по данным оптической системы VIC-3D показал, что в углерод-углеродном композиционном материале у вершины трещины реализуется плоско-деформированное напряженное состояние. Напряжения в момент старта трещины в 2,5–3 раза превышают предел прочности материала, а максимальные напряжения возникают на расстоянии 1,5–2 мм перед фронтом трещины (рис. 2).

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным параметром для оценки трещиностойкости углерод-углеродных композиционных материалов является критерий J-интеграл. В качестве характеристики трещиностойкости материалов, критерий K1c ограничен длиной волокна. Увеличение длины армирующего наполнителя в УУКМ может значительно изменить размеры и геометрию зоны

концентрации напряжений перед вершиной трещины, что может ограничить применимость методик оценки вязкости разрушения.

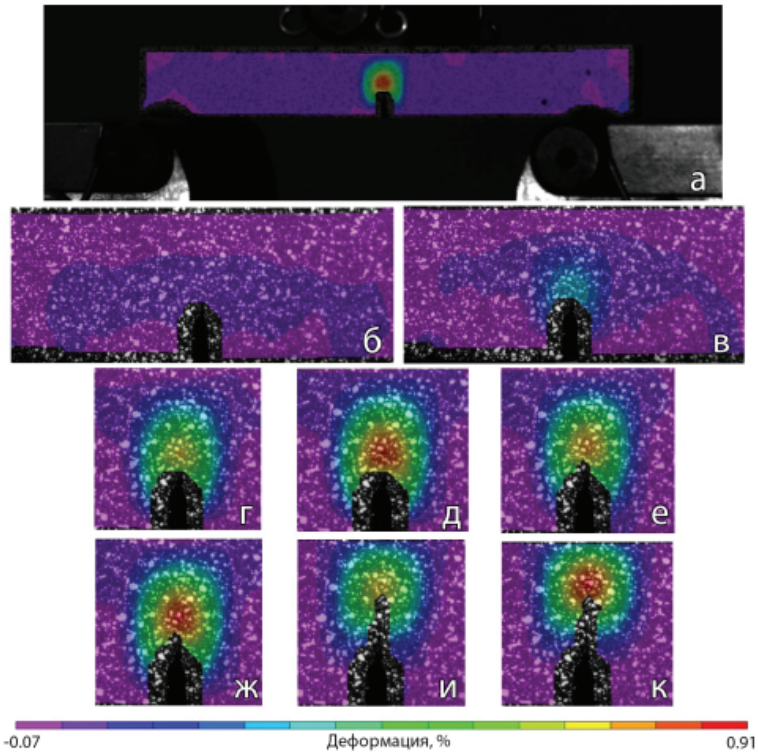


Рис. 1. Эволюция напряженно-деформированного состояния в материале у вершины трещины

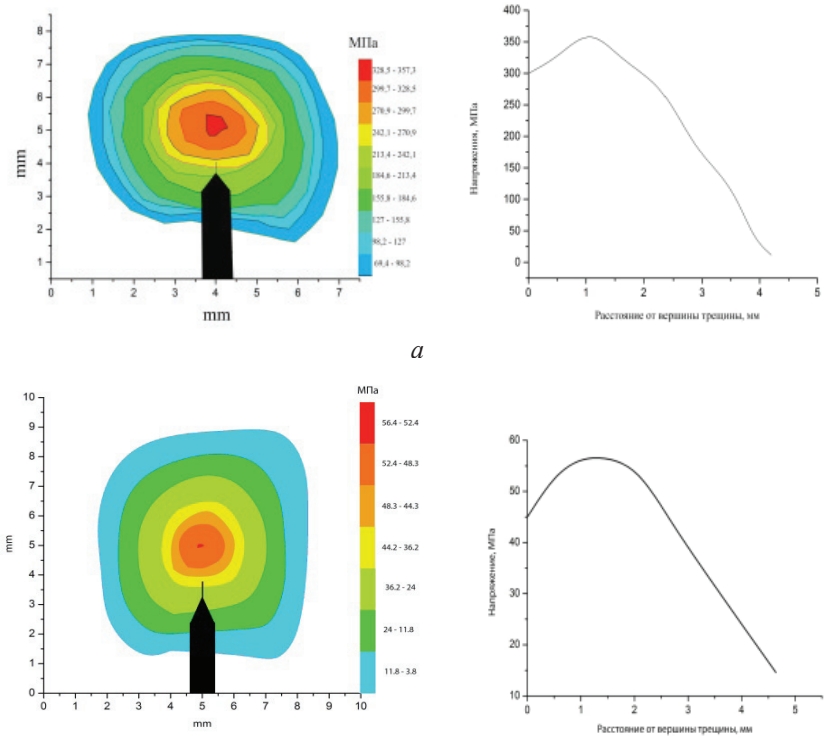


Рис. 2. Распределение напряжений в материале перед вершиной трещины в момент ее старта: *а* – ТЕРМАР-АДФ; *б* – ТЕРМАР-ДФ

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-ГРАФЕН И Al-hBN

Пак Д.Ю.[1], Баграмов Р.Х.[2], Бланк В.Д.[2], Кириченко А.Н.[2], Пивоваров Г.И.[2], Прохоров В.М.[2]

([1]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия; [2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)

e-mail: dpak1992@mail.ru

Как известно [1], свойства наноструктурных металлов и сплавов в значительной степени зависят от площади границ зерен, подвижности этих границ и количества тройных стыков. Изменяя структуру и фазовый состав межзеренных границ можно целенаправленно влиять на физико-механические свойства материалов, их поведение в экстремальных условиях. В работе [2] предложено назвать такой подход «инженерией границ» зерен.

Ранее нами [3, 4] были получены компактные материалы, состоящие из нанозерен алюминиевого сплава, границы которых были модифицированы фуллереном C_{60}, графеном или его аналогом – нанослоями гексагонального нитрида бора hBN. Материалы, отличались повышенной в 1,5–3 раза прочностью и твердостью по сравнению со своими немодифицированными наноструктурными аналогами. Однако в полученных материалах локальные неоднородности типа: «модифицированная граница – нанозерно металла», нарушают термодинамические условия равновесия. Это может стимулировать нежелательные фазовые превращения: образование карбида алюминия Al_4C_3 при модифицировании нанозерен углеродом из C_{60} или графена, или образование AlN, AlB_2 при модифицировании нанослоями hBN.

Целью данной работы являлось уточнение области термической стабильности наноструктурного алюминиевого сплава АМг6, межзеренные границы которого модифицированы слоями графена или hBN.

Порошок сплава АМг6 с добавкой 1 вес % терморасширенного графита (или 1 вес % порошка hBN) обрабатывали в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2У по известной методике [3, 4]. Образцы для исследований размером Ø 5×1,5 мм получали прессованием механоактивированных порошков под давлением 1 ГПа. Все работы с порошками проводили в перчаточном боксе, заполненным аргоном (чистотой не хуже 0,2 ppm).

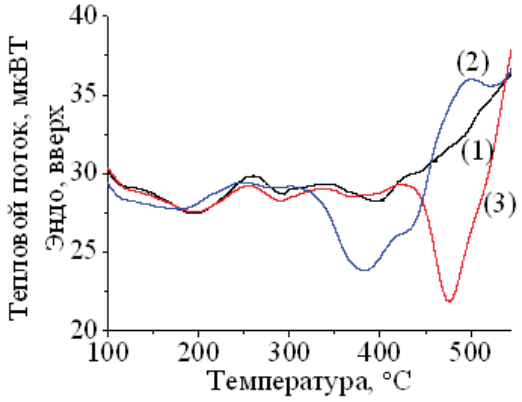


Рис. 1. ДСК кривые механоактивированных материалов: (1) – алюминиевый сплав АМг6; (2) – АМг6-графен; (3) – АМг6-hBN

Для исследований тепловых свойств использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 8000 (PerkinElmer, США). Измерения проводили в атмосфере азота (99,98 %); диапазон сканирования 30–550°C; скорость сканирования – 10°C/мин. Структуру полученных образцов исследовали методом комбинационного рассеяния света (спектрометр TRIAX 552 Jobin Yvon, оснащенный CCD Spec-10, 2KBUV (2048×512)).

На рис. 1 представлены результаты

ДСК исследований механоактивированных порошков АМг6 (кривая 1), АМг6-графен (кривая 2) и АМг6-hBN (кривая 3). На рис. 1 наблюдается ряд экзотермических эффектов. Наибольший интерес представляет диапазон температур 300–500°С, в котором для образцов 2 и 3 видны экзотермические эффекты с максимами при температурах ≈ 380°С и ≈ 470°С. (Экзоэффекты в области температур 100–300°С связаны с образованием интерметаллидов, описаны в литературе и в данном случае не представляют интереса).

Сравнение кривых 2 и 3 между собой, и с образцом 1 показывает, что в образце 2 тепловой эффект в диапазоне 300–400°С связан с наличием наноуглерода, а в образце 3 наблюдаемый в диапазоне 420–500°С тепловой эффект связан с наличием нано hBN. Отмеченные тепловые эффекты начинаются при температурах 300°С для АМг6-графен и 420°С для АМг6-hBN и обусловлены, вероятно, с началом образованием соединений Al_4C_3 или AlN, соответственно.

На рис. 2 и 3 показаны результаты структурных исследований образцов методом комбинационного рассеяния света (КРС) после ДСК. Видно (рис. 2), что после температурной обработки Al-hBN основная линия hBN в области 1370 $см^{-1}$ (рис. 2 кривая 1) исчезла, что свидетельствует о химическом взаимодействии нанослоев hBN с нанозернами алюминиевого сплава. Это подтверждается появлением новых линий в области 450–700 $см^{-1}$ (рис. 2 кривая 2), принадлежащих AlN. Линии, характерные для соединений AlB_2 и AlB_{12} на графике отсутствуют. Возможно, это связано с образованием твердого раствора бора в алюминиевом сплаве.

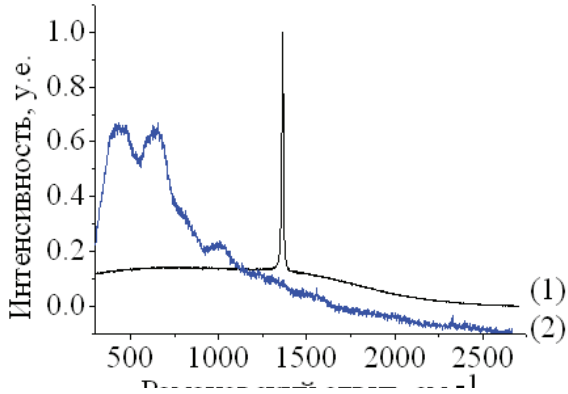


Рис. 2. Спектры КРС: 1 – исходный hBN; 2 – АМг6-hBN

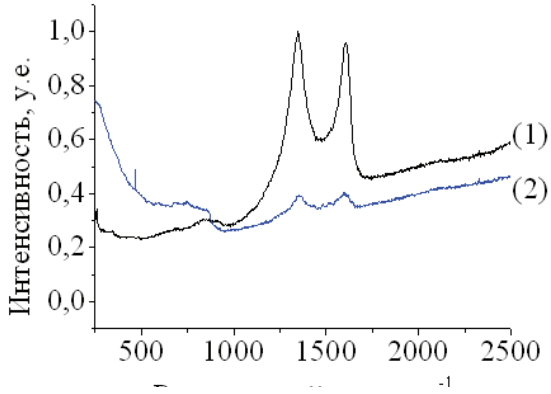


Рис. 3. Спектры КРС: 1 – исходный графит; 2 – АМг6-графен

Аналогично можно интерпретировать спектры КРС Al-графен: на рис. 3 наблюдается размытие основных D и G пиков в области 1330 $см^{-1}$ и 1560 $см^{-1}$, и появляются новые линии в области 492 $см^{-1}$ и 857 $см^{-1}$, принадлежащие карбиду алюминия Al_4C_3.

Таким образом, нанокомпозит Al-графен является термически стабильным при температурах до 300°С, а нанокомпозит Al-hBN – до 420°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Андриевский Р.А., Глезер А.М.** // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337–358.
2. **Глезер А.М.** // УФН. 2012. Т. 182. № 5. С. 559–566.
3. **Park D.Y., Aksenenkov V.V., Agramov R.H. et al.** Synthesis and structural characterization of Al-exfoliated BN nanosheets composites prepared by high energy ball milling // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014. Moscow: MSU. 2014. P. 193.
4. **Evdokimov I.A., Chernyshov T.A., Pivovarov G.I. et al.** // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. V. 5. N 3. P. 255–262.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНО- И МИКРОВОЛОКОН В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ МАТРИЦЫ

Панин С.В.[1], Корниенко Л.А.[1], Алексенко В.О.[2], Иванова Л.Р.[1], Шилько С.В.[3]
([1]ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г. Томск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск, Россия;
[3]Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси,
г. Гомель, Беларусь)
e-mail: svp@ispms.tsc.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает приемлемыми в ряду полимерных материалов характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой ударной вязкостью, низкой температурой хрупкости. Это обеспечивает возможность его широкого применения в различных областях техники, включая экстремальные условия эксплуатации: направляющие рудоспусков, футеровки угольных и цементных вагонов и кузовов крупнотоннажного автотранспорта, узлы трения машин и механизмов и др. Применение композиционных материалов на основе СВМПЭ позволяет кратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [1–4]. В последнее время активно разрабатываются микро- и нанокомпозиты на основе СВМПЭ [5–7]. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций (вакуум, химически активная и инертная среда, криогенные либо повышенные температуры).

Дисперсный графит активно используется в качестве смазки (добавки в масла), а также антифрикционных покрытий в широком температурном режиме (−45°С до +400°С). Благодаря слоистому строению решетки, графит имеет высокую адгезию к металлической поверхности, быстро формируя микрослой (защитную пленку), залечивающий микротрещины и зазоры, выравнивая поверхность трения [5]. Данный слой имеет высокую прочность, и в процессе эксплуатации трибосопряжения происходит взаимное перемещение пластинок (чешуек) графита, тем самым снижается трение и изнашивание деталей машин и изделий.

Для трибосопряжений «металл-сверхвысокомолекулярный полимер (СВМПЭ)» графит может быть использован как твердая смазка при недостатке либо в отсутствии смазочной среды [5]. Отметим, что твердая смазка может быть эффективна при очень низких температурах (например, криогенные температуры), когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают экстремальных условий эксплуатации.

С целью применения наполнителя в роли твердой смазки исследованы трибомеханические характеристики композитов на основе СВМПЭ с углеродными

микро- и нановолокнами в условиях сухого трения и абразивного изнашивания. Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных нано- и микроволокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц порошка 5–15 мкм, углеродные микроволокна средней длиной ~ 65 мкм (∅ 7,5 мкм), углеродные нановолокна «таунит» (∅ 10 нм) ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). Образцы полимерных композитов получали компрессионым спеканием при давлении 10 МПа и температуре 200°С со скоростью последующего охлаждения 5°С/мин.

Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на пару образцов 160 Н и скорости вращения вала 100 об/мин в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1 (скорость скольжения при этом составляет 0,32 м/сек).

Испытания на абразивный износ проводили на машине для испытаний резины на истираемость МИ-2 (ГОСТ 426). Триботехнические испытания проводили при нагрузке 0,15 МПа и скорости скольжения вала относительно пары образцов 17,0 м/мин. Использовали частицы закрепленного абразива Р 240 (на бумажной основе) с размером зерна 58,5 мкм.

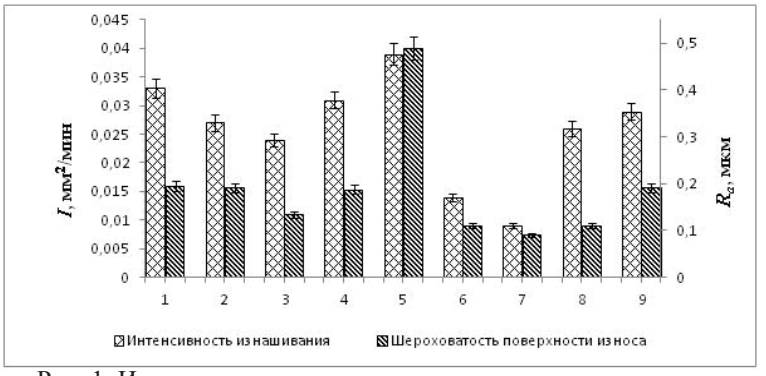


Рис. 1. Интенсивность износа и шероховатость поверхности дорожки трения СВМПЭ (1) и композитов с углеродными микроволокнами (столбцы: (2) 3; (3) 5; (4) 10; (5) 20 вес. % С) и углеродными нановолокнами (столбцы: (6) 0,1; (7) 0,5; (8) 1; (9) 2 вес. % С) в условиях сухого трения скольжения

Показано, что механические свойства (предел текучести, предел прочности, удлинение до разрушения) незначительно изменяются при наполнении СВМПЭ микроволокнами, и практически не меняются при наполнении нановолокнами.

На рис. 1 представлена диаграмма интенсивностей износа при сухом трении скольжения композитов на основе СВМПЭ с углеродными микро- и нановолокнами.

Определены оптимальные содержания микро (5 вес. %) и нановолокон (0,5 вес. %), обеспечивающие максимальную износостойкость композитов на основе СВМПЭ. При этом зависимость шероховатости поверхности изнашивания от содержания наполнителя идентична таковой для интенсивности износа. Рис. 2 иллюстрирует поверхность изнашивания и надмолекулярную структуру композитов с оптимальным содержанием микро- и нановолокон углерода.

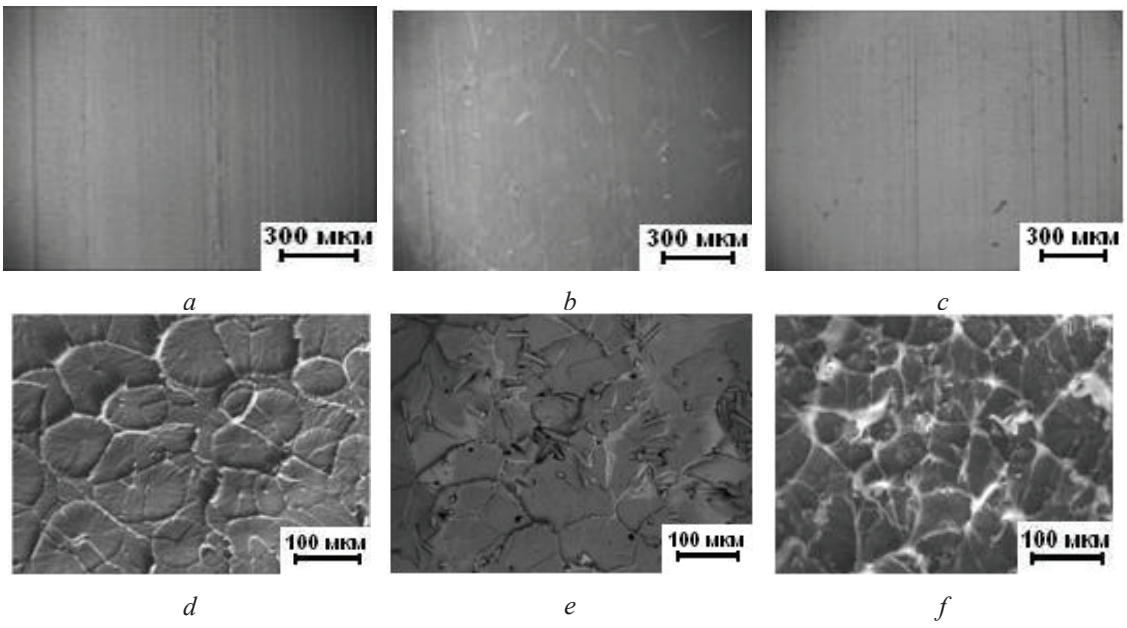


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярная структура СВМПЭ (*a*, *d*), СВМПЭ + 5 вес. % микроволокон С (*b*, *e*) и СВМПЭ + 0,5 вес. % нановолокон С (*c*, *f*)

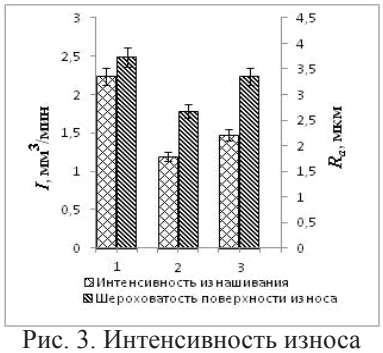


Рис. 3. Интенсивность износа и шероховатость поверхности дорожки трения при абразивном изнашивании СВМПЭ (1) и композитов «СВМПЭ + 5 вес. % углеродных микроволокон» (2), «СВМПЭ + 0,5 вес. % углеродных нановолокон». Р 240

Рис. 3 иллюстрирует абразивную износостойкость композитов на основе СВМПЭ с углеродными микро- и нановолокнами оптимального содержания.

Сравнительный анализ роли углеродных микро- и нановолокон в обеспечении износостойкости композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения и при абразивном изнашивании показывает, что углеродные нановолокна при содержании 0,5 вес. % оказываются вдвое эффективнее микроволокон (при их оптимальном содержании 5 вес.%) в условиях сухого трения скольжения. Нановолокна, «осциллируя» в поверхностном слое матрицы, могут обеспечить постоянную твердую смазку металл-полимерного сопряжения и, тем самым, снизить интенсивность трения и изнашивания деталей при сухом трении скольжения. В условиях же абразивного износа имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива, когда наполнитель не способен оказывать сопротивление его деструктивному воздействию (вследствие несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива). По этой причине абразивная износостойкость тех же композитов определяется, в основном, размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры. Композиты на основе СВМПЭ с углеродными нановолокнами эффективнее в условиях сухого трения скольжения трибосопряжений, а с углеродными микроволокнами при абразивном изнашивании.

Таким образом, углеродные волокна (микро- и нано) выполняют роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ и обеспечивают

высокую износостойкость таких композитов в экстремальных условиях эксплуатации (например, низкие температуры, агрессивные среды и пр.).

При отсутствии адгезии между наполнителем и СВМПЭ-матрицей удается получить микро (СВМПЭ + 5 вес. % УМВ) и нанокомпозиты (СВМПЭ + 0,5 вес. % УНВ) с повышенной износостойкостью для работы узлов трения в отсутствии смазочной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stein H.L.** Engineered Materials Handbook. V. 2: Engineering Plastics. 1999. P. 167–171.
2. **Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H. et al.** // Jornal of Applied Polymer Science. 2007. V. 104. P. 4173–4181.
3. **Zhou J., Yan F.** // Jornal of Applied Polymer Science. 2005. V. 96. P. 2336–2343.
4. **Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P. et al.** // Journal of Nanotechnology. 2012. V. 2012. Article ID 729756. 7 p.
5. **Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X.** // Polymer. 2003. V. 44. N 19. P. 5643–5654.
6. **Виноградов А.В., Охлопкова А.А.** // Трение и износ. 1995. Т. 16. № 5. С. 931–937.
7. **Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 102–106.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 60 ГПа

Паньков А.М.[1, 2], Попов М.Ю.[1–3], Тюкалова Е.В.[1, 2], Кульницкий Б.А.[1, 2], Караева А.Р.[1], Мордкович В.З.[1, 2], Бланк В.Д.[1–3]

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[3]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

В работе проведены исследования трансформации малостенных (2–5 слоев) углеродных нанотрубок (УНТ) при высоких давлениях. Исследования проводились в сдвиговой алмазной камере. При нагружении УНТ регистрировались их Рамановские спектры.

При давлениях ~ 35 ГПа и ~ 55 ГПа в УНТ наблюдались фазовые переходы, сопровождаемые т. н. размягчением Рамановских мод и приводящие к увеличению модуля объемного сжатия образца. В работе получены ПЭМ изображения образца до и после эксперимента, которые показали, что существенная часть нанотрубок сохранилась после обработки давлением.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 гг.» по соглашению № 14.577.21.0094 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094) «Разработка технологии получения нового поколения композиционных материалов модифицированных углеродными наноструктурами для аэрокосмической промышленности и машиностроения» с использованием оборудования ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ

Использование УНТ в качестве материала или составляющей композита в автомобильной и авиакосмической промышленности является одним из наиболее привлекательных направлений. Исследования трансформаций УНТ под высокими давлениями позволяют оценить износостойкость и понять перспективы использования УНТ в чистом виде или как составная часть композитов.

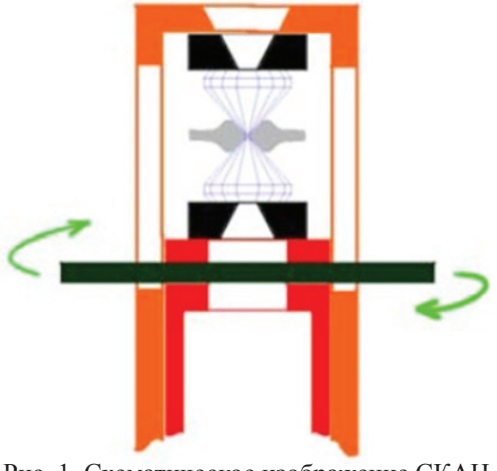


Рис. 1. Схематическое изображение СКАН

В данной работе образцы УНТ, закладывались в сдвиговую алмазную камеру высокого давления (СДАК). Исследования образца УНТ, полученных методом CVD, под давлением проводились в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН). Сдвиговая камера с алмазными наковальнями схематически изображена на рис. 1. Основу СКАН составляют 2 алмазные наковальни, закрепленные на твердосплавных подставках напротив друг друга. Одна наковальня (верхняя) закреплена неподвижно, а другая

(нижняя) закреплена на поршне, который может вращаться, что позволяет создать в образце сдвиговою деформацию.

Для изучения структуры образца после воздействия давления использовалось оборудование ЦКП в ФГБНУ ТИСНУМ. В опыте были использованы алмазные наковальни диаметром 350 микрон, между которыми помещался образец в вольфрамовой гаскетке. Размеры отверстия в гаскетке для образца не превышали одной трети диаметра кулеты. Отверстия были получены электроискровым методом.

Образец представляет из себя двустенные УНТ. Образец под давлением подвергается контролируемой сдвиговой деформации за счет вращения наковален. Уменьшая таким методом гистерезис структурных фазовых переходов получаем однородную фазу. В результате фазового перехода наблюдается эффект самомультипликации давления, связанный со скачком упругих модулей.

Давление в образце измерялось методом пьезоспектроскопии по спектрам КРС, снятым из вершины алмазной наковальни. Спектры КРС получены с помощью рамановского-микроскопа Renishaw Invia.

После снятия давления образцы извлекались из гаскетки для дальнейших исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (ПЭМ). ПЭМ изображения образца показали, что поверхностные слои УНТ трансформируются в углеродные нанокластеры меньшего размера (рис. 2 и 3).

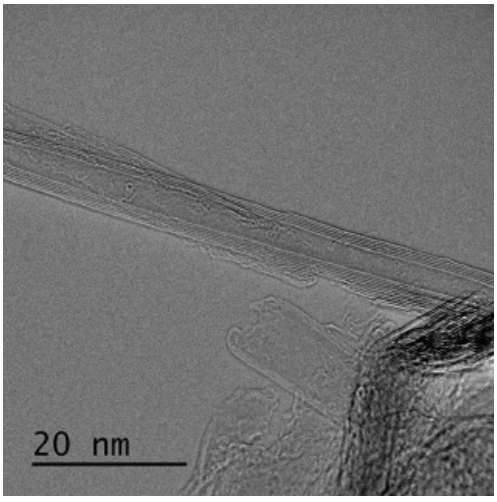


Рис. 2. УНТ
с различным количеством слоев

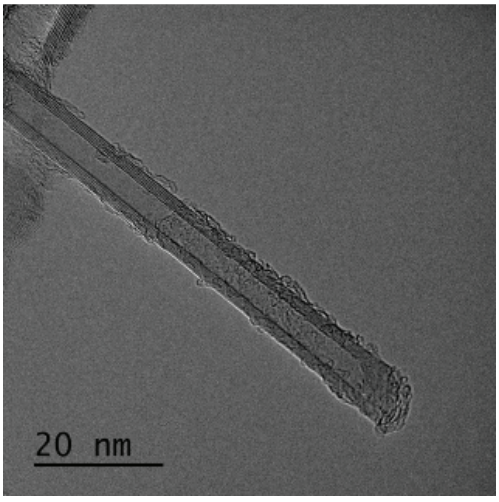


Рис. 3. Углеродные нанокластеры
на поверхности УНТ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.577.21.0094 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ, ТИТАНОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Парницкий А.М., Сенють В.Т., Жорник В.И., Валькович И.В.
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь)
e-mail: europacorp@tut.by

Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза является как спекание алмазных микропорошков в условиях высоких давлений и температур без использования активирующих добавок, так и спекание в присутствии каталитически активных и тугоплавких металлов [1]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при сверхвысоких давлениях 7–12 ГПа, что существенно удорожает их производство.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных ПСТМ и улучшения их эксплуатационных характеристик, является сегодня одной из актуальных задач в области синтеза новых алмазных материалов. Исключение металлических примесей, катализирующих обратное превращение алмаз-графит, а также использование в качестве связующих компонентов микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др. позволяет активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных композиционных и поликристаллических материалов [2].

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [3], смачивание алмаза наблюдается в том случае, если расплавленный металл интенсивно реагирует с углеродом и образует карбиды. Таким образом, в качестве связки при спекании алмазных поликристаллов могут быть использованы карбидообразующие элементы в чистом состоянии или в составе сплава, в котором присутствует некарбидообразующий элемент.

Кремний традиционно используется как активирующая спекание алмаза добавка: он обладает хорошей жидкотекучестью, в расплавленном состоянии интенсивно реагирует с углеродом с образованием тугоплавкого карбида, обладающего низким коэффициентом термического расширения и высокой твердостью [4]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию карбида кремния в системе углерод-кремний при термобарической обработке, что будет способствовать спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях. Карбидообразующие элементы титан и вольфрам традиционно используют при получении алмазосодержащих композитов и поликристаллов для повышения удержания алмазов в матрице и улучшения компактируемости материала.

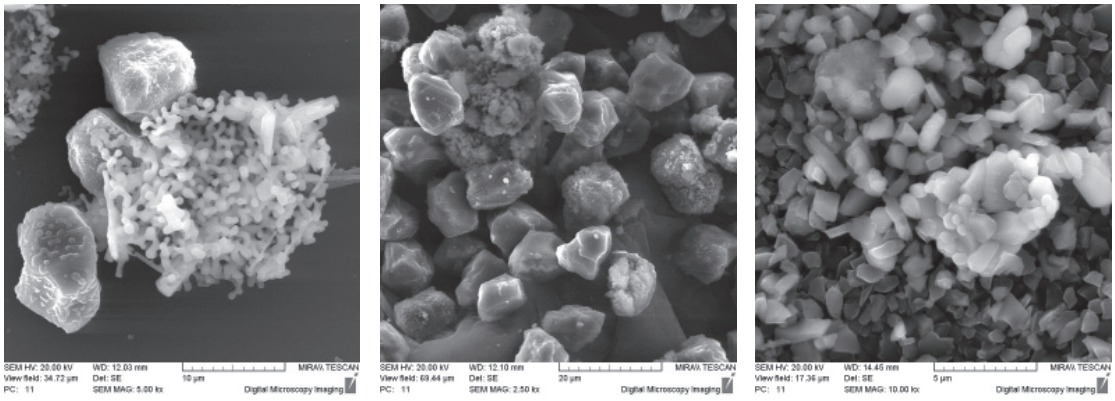
В работе представлены результаты спекания в условиях высоких статических давлений и температур алмазных микропорошков АСМ 1/0, 14/10 после их

газофазного модифицирования карбидообразующими элементами – кремнием, титаном, вольфрамом. Термобарическую обработку алмазного порошка выполняли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 5,5–6,0 ГПа и температурах 1600–2000°С. Исследование алмазного микропорошка после модифицирования, а также спеченных композитов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350». Изучение элементного состава порошков и композитов осуществляли методом МРСА. Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в Cu-K_{α} излучении в автоматическом режиме съемки. Полуколичественный фазовый анализ (S-Q) проводился с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Модифицирующий отжиг алмазного порошка проводили в герметичном контейнере в парах галогенидов (хлоридов) кремния, титана и вольфрама в диапазоне температур 750–1000°С и изотермической выдержке при указанных температурах в течение нескольких часов.

Проведенный анализ морфологии модифицированных алмазных порошков показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц округлой (каплевидной) формы размерами 100–200 нм, которые в процессе роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз (рис. 1*а*). Кроме того, кремний в шихте образует отдельные дендритные агломераты размерами до 5 мкм, которые состоят из частиц размером 200–800 нм.

Титан и вольфрам на поверхность алмаза осаждаются в виде частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями; их размер в основном находится в пределах 100–600 нм (рис. 1*б*, *в*). На некоторой части алмазных зерен покрытие сформировано в виде «шубы», практически полностью покрывающей поверхность алмаза.



а *б* *в*

Рис. 1. Морфология порошка алмаза АСМ 14/10 после модифицирования Si (*а*);
АСМ 14/10 после модифицирования Ti (*б*);
АСМ 14/10 после модифицирования W (*в*)

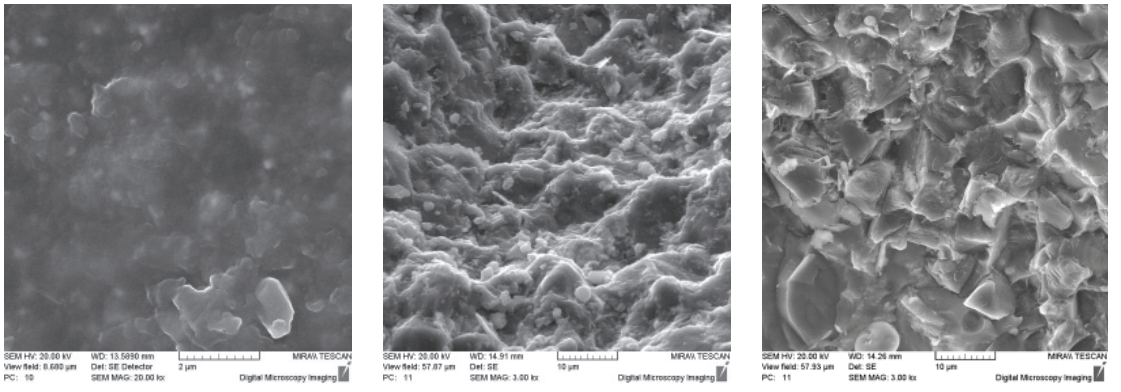
Последующее термобарическое спекание модифицированного кремнием алмазного микропорошка проводили при давлении 5,5 ГПа. В ходе исследования

морфологии поверхности излома спеченных в оптимальных условиях алмазных поликристаллов микропор, а также инородных включений и локальных скоплений связки не обнаружено.

Спеченный материал характеризуются однородной структурой, при этом связка в виде прослоек кремния и карбида кремния равномерно распределена между алмазными зернами и имеет хорошую адгезию с поверхностями частиц алмаза. Однако полученный при данных параметрах термобарического спекания ПСТМ характеризуется повышенной хрупкостью, что возможно связано с недостаточным содержанием карбида кремния, образующегося в ходе реакции кремния с углеродом. Увеличение длительности изотермической выдержки и повышение температуры спекания при данном давлении с целью полного связывания кремния в карбид приводит к графитизации алмаза и снижению плотности материала.

Повышение твердости поликристаллического материала в данном случае следует ожидать за счет оптимизации технологии модифицирования алмазных микропорошков и предварительного формирования на их поверхности наноструктурного покрытия на основе карбида кремния, а также за счет увеличения содержания кремния на исходных микропорошках и, соответственно, SiC в спеченном материале.

После модифицирования микропорошков алмаза АСМ 14/10 и АСМ 1/0 титаном и вольфрамом проводили их термобарическую обработку: порошок АСМ 14/10 спекали под давлением 5 ГПа, а более дисперсный порошок АСМ 1/0 – под давлением свыше 5,5 ГПа (рис. 2*а*, *б*). Плотность полученных ПСТМ в зависимости от температуры спекания находится в пределах 3,4–3,5 г/см^3. Рентгеноструктурные исследования образцов на основе микропорошков алмаза после модифицирования титаном показали присутствие в них карбида и оксида титана. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) алмаза в спеченном материале составляет порядка 50 нм, ОКР TiC и TiO_2 находятся в пределах 100–120 нм. В случае использования алмазных микропорошков, модифицированных вольфрамом, в спеках на их основе отмечен наноструктурный карбид вольфрама WC.



а *б* *в*

Рис. 2. Микроструктура спеченных алмазных поликристаллов на основе синтетических алмазных порошков марки АСМ 1/0 после модифицирования Ti (*а*); АСМ 14/10 после модифицирования W (*б*); АСМ 14/10 после модифицирования Si (*в*)

Важно отметить, что в диапазоне давлений и температур, в котором осуществляли спекание модифицированных титаном и вольфрамом алмазных микропорошков, не происходит заметной графитизации алмаза (на рентгенограмме фиксируются только «следы» графита), что определяет достаточно высокие физико-механические характеристики разработанных материалов.

Модифицирование микропорошков алмаза позволяет проводить их термобарическое спекание при более «мягких» условиях и увеличить за счет этого линейные размеры спекаемых ПСТМ. Полученные алмазные поликристаллы перспективны для использования в лезвийном инструменте для чистовой обработки твердых сплавов, керамики, других труднообрабатываемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шульженко А.А.** // Инструментальный свет. 1999. № 4–5. С. 14–16.
2. **Богатырева Г.П., Гриценко Э.И., Гурвич Р.А.** Инструменты из сверхтвердых материалов. – М.: Машиностроение. 2005. 555 с.
3. **Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С.** Патент РФ № 1729086. Способ получения композиционного материала из алмаза и карбида кремния. 1995.
4. **Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б. и др.** // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 8–14.

ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И РОСТ НАНОТРУБОК В УСЛОВИЯХ СВЧ-ОБРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Пенцак Е.О., Анаников В.П.
(ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
г. Москва, Россия)
e-mail: p_eugene@ioc.ac.ru

Углеродные материалы активно используются в качестве подложек для нанесенных металлических катализаторов. Принято считать, что углеродные подложки являются прочными, термически стабильными, химически инертными, устойчивыми в широком диапазоне pH. Высокая удельная площадь поверхности многих углеродных материалов обеспечивает равномерное распределение наносимых наночастиц металла на поверхности подложки, а также их узкое распределение по размерам. Разнообразие форм углерода открывает широкие возможности для варьирования характеристик и выбора подходящего материала для конкретного применения.

Для приготовления нанесенных катализаторов активно применяется микроволновая обработка. В тоже время СВЧ-излучение используется и для нагрева в органическом синтезе. Ключевой особенностью углеродных материалов является их способность поглощать микроволновое излучение с последующим быстрым нагревом до температур выше 1000°C.

В данной работе мы показали, что в процессе микроволновой обработки могут происходить существенные изменения морфологии поверхности системы М/С. Мы провели исследование изменений, которые происходят с различными типами углеродных материалов с нанесенными на поверхность металлическими наночастицами и солями металлов в различных условиях. При микроволновой обработке углеродных материалов с нанесенными металлическими наночастицами на воздухе наблюдалось формирование наноразмерных углублений и траншей на поверхности углеродной подложки (рис.). На тип образующихся структур в значительной мере влияла морфология углеродного носителя. Так на рельефных дефектных поверхностях, которые характерны для активированных углей, наблюдалось преимущественное образование углублений, в то время как траншеи отсутствовали. На гладких поверхностях графита, наоборот, наблюдалось большое количество траншей. Как правило, на концах траншей располагались наночастицы металла размером 5–50 нм. Средний диаметр наночастиц в процессе микроволновой обработки увеличивался из-за спекания и образования агломератов. Образованию углублений также способствовал большой размер металлсодержащих частиц. Явление травления углеродной поверхности наблюдалось для всех исследованных металлов и их соединений (табл.) [1].

Интересные результаты были получены при обработке образцов М/С в инертной атмосфере и в вакууме (рис.). Так в присутствие никельсодержащих частиц наблюдалось образование углеродных нанотрубок. Диаметр нанотрубок варьировался в диапазоне от 7 до 40 нм, длина составляла от 100 до 600 нм. Внутри верхней части нанотрубок наблюдались наночастицы металла, как правило, конической формы. Таким образом, можно сделать вывод о росте углеродных нанотрубок по механизму «tip-growth». В отличие от процесса травления рост углеродных нанотрубок наблюдался лишь в присутствии никеля и кобальта. Частичное образование углеродных нанотрубок также наблюдалось в случае нанесенных на графит наночастиц палладия. Препятствием для реализации роста углеродных нанотрубок по механизму «tip-growth» может являться взаимодействие наночастиц палладия с дефектами подложки [2–5]. Кроме того,

после микроволной обработки в вакууме часть наночастиц была инкапсулирована в углеродные наносферы, которые можно рассматривать как зародышевые структуры для роста углеродных нанотрубок. В случае микроволновой обработки в вакууме графита с нанесенными наночастицами платины наблюдалось формирование еще одного типа углеродных наноструктур – поверхности частиц графита полностью были покрыты углеродными наностенками. Стоит отметить, что образование углеродных наноструктур в вакууме идет только в присутствии частиц самих металлов или органических солей и комплексов. В случае хлоридов никеля, кобальта и платины, образования углеродных нанотрубок не происходило (табл.).

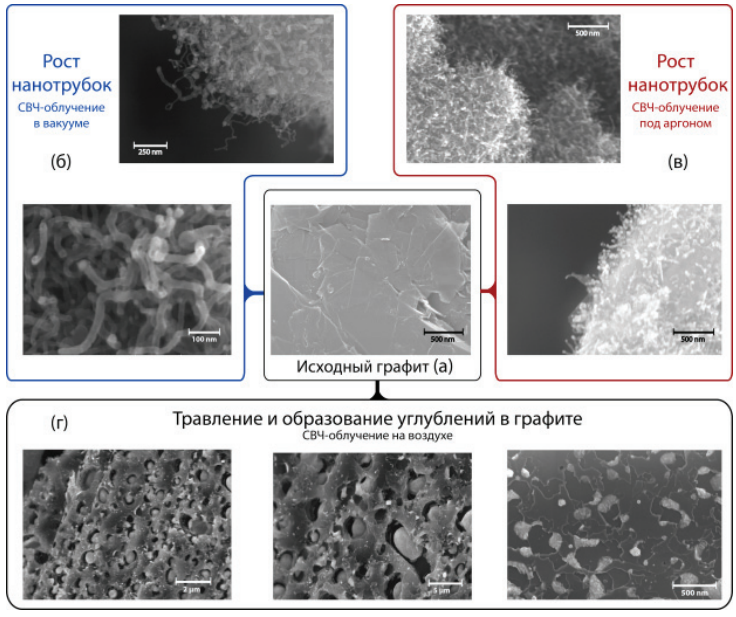


Рис. Микрофотографии исследуемой системы Ni/C: исходная графитовая система (а); после микроволнового облучения в условиях вакуума (б); после микроволнового облучения в атмосфере аргона (в); и после СВЧ-облучения на воздухе (г) [1]

Таблица

Превращения углеродной подложки при микроволновом облучении в присутствии нанесенных соединений металлов*

Соединение	Образование углублений и траншей (на воздухе)	Рост нанотрубок (в вакууме)
$Ni(acac)_2$	+	+
$Ni(OAc)_2$	+	+
$NiCl_2$	+	–
$Co(acac)_2$	+	+
$CoCl_2$	+	–
$Cu(acac)_2$	+	–
$Cu(OAc)_2$	+	–
$AgNO_3$	+	–
$PtCl_4$	+	–
Pd NPs	+	+**
Pt NPs	+	–**

Примечания: *Для исследованных систем травления/образования пор в вакууме не наблюдалось. **Наблюдалось покрытие углеродной поверхности наностенками

На основе полученных данных был предположен следующий механизм описанных процессов. Под действием микроволнового излучения происходит образование вихревых токов или токов Фуко на поверхности углеродного материала. Возникновение токов Фуко сопровождается диссипацией энергии, что вызывает разогрев носителя в соответствии с законом Джоуля-Ленца. Возможно, разогрев также происходит за счет непосредственного поглощения микроволнового излучения нанесенными частицами металлов по механизмам релаксации Нила или Броуна. В результате нагрева температура образца достигает температуры красного каления углерода, примерно 600°C. Температура плавления наночастиц ниже чем, температура плавления объемных образцов металла, поэтому уже при температуре красного каления графита происходит плавление наночастиц металлов. Расплавленные наночастицы начинают растворять углерод подложки. В случае, когда процесс происходит на воздухе, растворенный в приповерхностных слоях углерод начинает окисляться кислородом воздуха с образованием CO_2. Расплавленные наночастицы обладают высокой подвижностью и перемещаются по поверхности углеродного носителя. Образующиеся траншеи соответствуют траекториям движения наночастиц металла на поверхности подложки. Высокая мобильность наночастиц приводит к образованию крупных агломератов и спеканию в результате столкновения этих расплавленных частиц. В случае дефектной поверхности подвижность наночастиц ограничена, поэтому травление направлено перпендикулярно поверхности вглубь подложки, что приводит к формированию углублений. В условиях вакуума и инертной атмосферы окисления растворенного в металлических наночастицах углерода не происходит, и он начинает выделяться на поверхности частицы металла, формируя углеродную нанотрубку. В случае слабой адгезии наночастицы металла к поверхности углеродного материала реализуется механизм роста «tip-growth».

Полученные в ходе работы результаты открывают новые возможности для модификации углеродных подложек при создании нанесенных катализаторов. Микроволновое облучение позволяет легко и быстро изменять поверхностные свойства углеродной подложки. Таким образом, при наличии углеродного материала-платформы можно получить нанесенные катализаторы различной морфологии для конкретных синтетических целей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01030).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pentsak E.O, Gordeev E.G., Ananikov V.P.** // ACS Catal. 2014. V. 4 (11). P. 3806–3814 [10.1021/cs500934g].
2. **Pentsak E.O., Kashin A.S., Polynski M.V. et al.** // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 3302–3313 [10.1039/C5SC00802F].
3. **Pentsak E.O., Ananikov V.P.** // Mendeleev Commun. 2014. V. 24 (6). P. 327–328 [10.1016/j.mencom.2014.11.002].
4. **Gordeev E.G., Polynski M.V., Ananikov V.P.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 18815–18821 [10.1039/C3CP53189A].
5. **Sedykh A.E., Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 4608 [10.1039/C5CP05586E].

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕКОВ

Петровых А.П., Абатуров А.Л., Москалев И.В., Кисельков Д.М.
(ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия)
e-mail: petrovyhnastya@mail.ru

Для получения графитовых электродов, которые выдержат высокие температуры и покажут хорошую эффективность, требуется кокс, имеющий низкое сопротивление, низкий коэффициент термического расширения, модуль упругости и высокую прочность.

Несмотря на то, что механическая прочность материалов, получаемых на основе коксов анизотропной структуры, имеет несколько меньшее значение по сравнению с прочностью материалов на основе коксов с меньшей степенью совершенности микроструктуры [1], игольчатые коксы показывают лучшие качества для использования их в качестве сырья для производства графитовых электродов.

В работе [2] сказано, что в процессе термокрекинга антраценовой фракции под влиянием высоких температур и давлений образуются материалы, которые определяют повышенное содержание углерода в пеках, термическую стабильность кокса и способность к образованию мезофазы крупных размеров, что способствует получению игольчатого кокса.

В проведенной работе с помощью реактора-автоклава поликонденсацией антраценовой фракции при избыточном давлении были получены две серии образцов пеков: серия «СП 1» получена при одинаковом времени выдержки 5 ч, избыточном давлении 3 МПа и температуре от 400°С до 480°С; вторая серия образцов «СП 2» была получена при одинаковой температуре 500°С, избыточном давлении 3 МПа и продолжительности процесса от 10 до 80 мин.

Таблица 1

Характеристики пеков серии «СП 1»

Образец	α, %	α_1, %	α_2, %	β, %	γ, %	Выход летучих веществ, %
ПАФ 400/5	0,2	0,0	0,2	1,3	98,5	91,3
ПАФ 420/5	2,3	0,0	2,3	9,1	88,6	89,3
ПАФ 440/5	2,2	0,0	2,2	21,7	76,1	85,2
ПАФ 460/5	14,1	0,0	14,1	34,1	51,8	77,7
ПАФ 480/3	23,7	0,1	23,6	35,4	40,9	65,7
ПАФ 480/5	89,0	89,0	0,0	0,0	11,9	14,9

Таблица 2

Характеристики пеков серии «СП 2»

Образец	α, %	α_1, %	α_2, %	β, %	γ, %	Выход летучих веществ, %
ПАФ 500/10	12,3	0,0	12,3	31,8	55,9	76,2
ПАФ 500/20	13,8	0,0	13,8	37,3	48,9	74,0
ПАФ 500/30	17,2	0,0	17,2	36,0	46,9	71,9
ПАФ 500/40	20,7	0,0	20,7	41,6	37,7	66,0
ПАФ 500/50	44,8	20,1	24,7	26,2	29,0	46,2
ПАФ 500/60	61,2	34,9	21,9	14,5	24,3	33,6
ПАФ 500/70	68,6	49,6	19,0	9,9	21,5	29,4
ПАФ 500/80	71,1	62,5	8,6	8,7	20,2	27,3

На основе табл. 1 и 2 видно, что схожий фракционный состав наблюдается у образцов ПАФ 460/5 (серия «СП 1») и ПАФ 500/20 (серия «СП 2»). После чего с повышением температуры на 20°С образец серии «СП 1» резко карбонизируется и представляет собой продукт уплотнения высоко конденсированных полициклических углеводородов. Динамика изменения фракционного состава серии «СП 2» другая – происходит плавное изменение фракционного состава до времени выдержки 50 мин, далее образец представляет собой продукт из трех составляющих: жидкая часть (пек), полукокс и кокс.

Можно сделать вывод, что повышение температуры на 40°С (с 460°С до 500°С) позволяет резко снизить время пребывания сырья в реакционном пространстве (5 ч для серии «СП 1» и 20 мин для серии «СП 2»).

На основе пеков при температуре 500°С были получены коксы. Для серии «СП 1» помимо температуры варьировали давление коксования.

Как видно из табл. 3, для серии коксов «СП 1» плотности коксов согласуются с баллом микроструктуры. Наибольшей плотностью и наибольшим баллом микроструктуры характеризуются коксы, полученные из низкотемпературных пеков, с ростом температуры термического крекинга падает качество кокса. Поскольку для получения коксов было использовано беззольное сырье, содержание золы в коксах незначительно. Повышение давления процесса коксования в интервале 0–0,4 МПа двояко сказывается на качестве получаемого кокса: для низкотемпературного, низковязкого сырья повышение давления при коксовании снижает средний балл микроструктуры кокса и плотность, для пеков, полученных при более высокой температуре и имеющих более высокую вязкость, повышение давления увеличивает средний балл микроструктуры и плотность получаемого кокса.

Таблица 3

Основные показатели качества коксов серии «СП 1»

Образец		Выход кокса, % масс.	Выход летучих веществ, % масс.	Плотность, г/см^3	Зольность, % масс.	Балл микроструктуры
ПАФ 400/5	$P_{атм}$	9,9	4,5	2,134	0,1	5,3
	P = 4 кгс/см^2	31,9	8,2	2,104		5,0
ПАФ 420/5	$P_{атм}$	15,4	5,9	2,130	0,03	5,8
	P = 4 кгс/см^2	28,9	7,4	2,118		5,2
ПАФ 440/5	$P_{атм}$	24,2	5,1	2,119	0,0	5,6
	P = 4 кгс/см^2	47,5	6,7	2,111		5,2
ПАФ 460/5	$P_{атм}$	38,2	–	2,098	0,0	4,9
	P = 4 кгс/см^2	48,6	6,1	2,109		4,9
ПАФ 480/3	$P_{атм}$	44,5	5,7	2,086	0,0	4,6
	P = 4 кгс/см^2	33,2	6,1	2,084		4,8
ПАФ 480/5	$P_{атм}$	96,3	4,9	2,060	0,0	3,5

Коксы, полученные из серии пеков «СП 2», показывают более низкие плотности и балл микроструктуры, по сравнению с коксами из серии пеков «СП 1». Для сравнения возьмем коксы из пеков ПАФ 460/5 и ПАФ 500/20, образцы имеют близкие характеристики, однако микроструктура полученных из них коксов отличается, что свидетельствует о различной мезогенной способности.

Данные рис. подтверждают, что кокс из пека ПАФ 460/5 имеет лучшие показатели качества, чем кокс на основе пека ПАФ 500/20. Можно предположить, что резкий нагрев до 500°С приводит к быстрой полимеризации и увеличению вязкости, в результате чего не успевает образоваться мезофаза крупных размеров.

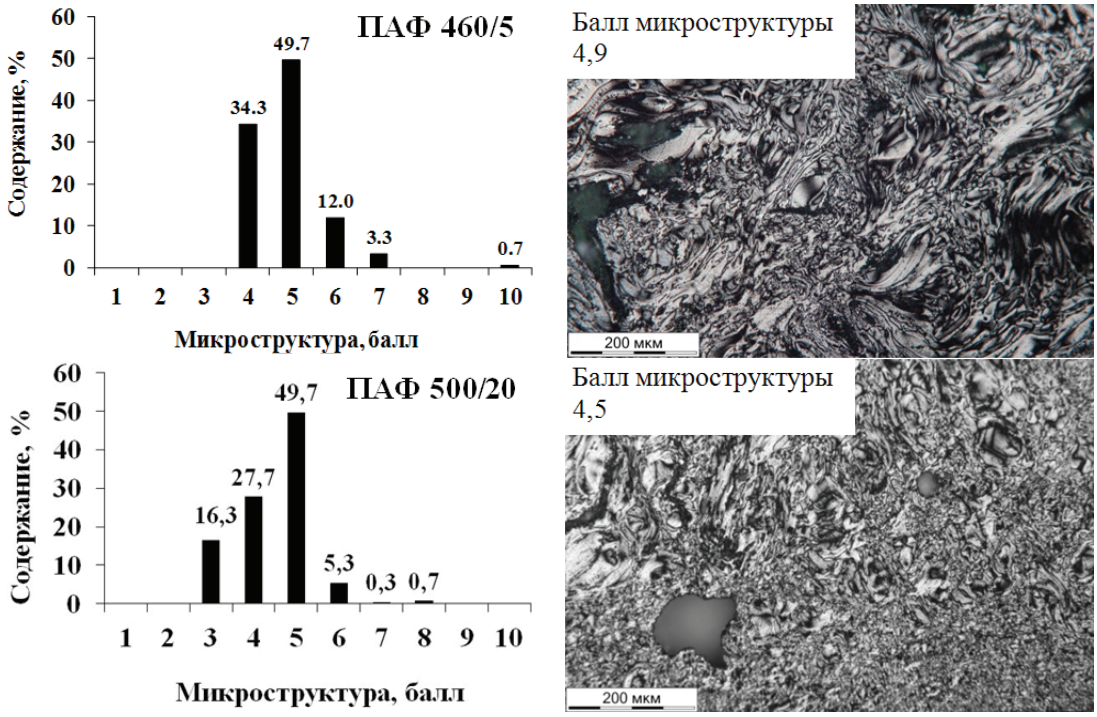


Рис. Гистограммы распределения структурных элементов и микрофотографии коксов из пеков ПАФ 460/5 и ПАФ 500/20

Таким образом, на мезогенные свойства пека существенное влияние оказывают условия термического крекинга, в частности температура. Игольчатый кокс лучшего качества образуется на основе низкотемпературных пеков, которые обладают высокими мезогенными свойствами благодаря низкой вязкости, невысокой скорости полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04141 А).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусарова Л.Н.** Различие в структуре и свойствах изотропных коксов. // Сб. тр. НИИГрафит. 1984. № 4. С. 10.
2. **Москалев И.В., Тиунова Т.Г., Кисельков Д.М. и др.** // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 19–29.

РАЗРАБОТКА МЕХАНИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ СОЗДАНИЯ КАТОДНОГО УЗЛА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Петрунин Е.Ю., Шешин Е.П.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: petrunin@phystech.edu

В настоящее время в лаборатории вакуумной электроники ведётся разработка катодолюминесцентных ламп общего освещения. Изготовление катодного узла вручную имеет несколько недостатков: долгое время изготовления, большая разность в параметрах и невоспроизводимость характеристик [1].

В связи с этим, была поставлена задача: механизировать процесс создания катодного узла с целью сокращения времени их изготовления и достижения постоянства параметров катодов на выходе.

Было решено разбить создание механизма на несколько этапов:

1. Нарезание стекла, содержащего углеродные волокна, на равные размеры.
2. Формирование будущего катода путём обрезания и обтачивания заготовки.
3. Сбор получившихся заготовок для дальнейшей обработки.
4. Обработка коронным разрядом полученной заготовки на воздухе.

В настоящее время углеродные волокна наиболее перспективны для приборов в серийном производстве в качестве автокатода, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими источниками излучений, а именно:

1. Экологичность, долговечность, устойчивость к внешним воздействиям;
2. Низкая инерционность, доступность, высокую повторимость свойств, а также возможность выноса в атмосферу.

Катодно-модуляторный узел из полиакрилонитрильных волокон используются в специальных лампах, которые могут применяться в охранных организациях, для очистки воздуха или воды в помещениях, а также в источниках общего освещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная миссия. Принципы и приборы. Учебник-монография. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2011. С. 377–388.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ НА ВЫХОД И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КОКСА

Пешнева В.Б., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Кочнева В.О.
(ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», г. Москва, Россия)
e-mail: peshnevavera@mail.ru

Повышение эффективности использования топливно-энергетических ресурсов и создание условий для перевода экономики страны на энергосберегающий путь развития является одной из приоритетных задач государства. В связи с этим большое внимание уделяется поиску топлив, альтернативных топливам на основе углеводородов. В качестве такого топлива не редко рассматривают нефтяные коксы. Нефтяные коксы также востребованы при получении анодной массы и графитированных электродов для плавки металлов, используются в качестве восстановителей и сульфидизаторов в химической промышленности и цветной металлургии. Некоторые сорта нефтяных коксов применяются для изготовления конструкционных материалов.

В качестве сырья для производства нефтяных коксов используют тяжелые фракции нефти, образующиеся в результате атмосферной и вакуумной перегонки нефти (мазуты, полугудроны, гудроны), крекинг-остатки от термического крекинга мазутов и гудронов, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки масляного производства (асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и др.).

Следует отметить, что основным назначением процесса коксования нефтяных остатков является максимальная выработка дистиллятов для последующего получения из них моторных топлив, а получаемый при этом нефтяной кокс рассматривается как побочный продукт. Такой подход не позволяет увеличить производство нефтяного кокса, тем самым создается препятствие к более широкому использованию кокса в энергетике, технике и технологии.

Один из возможных способов повышения выхода дистиллятов на установках замедленного коксования связан с предварительной подготовкой сырья, его механохимической обработкой. Кроме того, анализ литературных данных показывает, что в результате такой обработки изменяется групповой состав нефтяных фракций, что может благоприятно отразиться на выходе и качестве кокса.

Целью данной работы являлось исследование влияния механохимической обработки сырья на выход и характеристики образующегося кокса.

Механохимическую обработку сырья осуществляли на дезинтеграционном агрегате высокого давления ДА-1. Обработку проводили под давлением 20 мПа (5 кавитационных ударов в циклическом режиме); образец подавали с температурой 35–45°С; объем порции 2,5 см^3; время продавливания 0,34 сек. Охлаждение рабочей камеры не проводили.

В качестве сырья использовали мазут со следующими характеристиками (образец 1):

- плотность при 20°С	963,4 кг/м^3;
- кинематическая вязкость при 100°С	35,69 мм^2/с;
- групповой состав:	
алканы и нафтены	20,2 % масс.;
арены	37,0 % масс.;
смолы	32,4 % масс.;
асфальтены	10,4 % масс.;
- коксуемость	9,15 % масс.

Данный мазут был подвергнут кавитационной обработке (образец 2), в результате которой изменились его характеристики:

- плотность при 20°С	963,0 кг/м^3;
- кинематическая вязкость при 100°С	35,26 мм^2/с;
- групповой состав:	
алканы и нафтены	19,8 % масс.;
арены	36,9 % масс.;
смолы	32,7 % масс.;
асфальтены	10,6 % масс.;
- коксуемость	9,12 % масс.

Видно, что механохимическая обработка привела к снижению плотности и кинематической вязкости мазута.

Полученный результат объясняется тем, что под воздействием механохимической обработки, углеводороды, входящие в состав исходного мазута, разрушаются, образуя углеводороды с меньшей молекулярной массой.

Образцы исходного и обработанного мазутов были подвергнуты коксованию в кубе при 500°С. Материальный баланс коксования представлен ниже.

	Образец 1	Образец 2
Выход газа, % масс.	14,9	13,9
Выход жидких продуктов, % масс.	76,5	79,2
Выход кокса, % масс.	8,6	6,9

Возрастание выхода жидких продуктов в результате механохимической обработки сырья способствует увеличению производства моторных топлив, однако не решает задачу, связанную с увеличением выхода нефтяного кокса.

Однако обращает на себя внимание то, что в составе мазута подвергшегося механохимической обработке сохраняют свое присутствие ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Из всего сырья, используемого для получения нефтяных коксов, наиболее предпочтительными является фракции насыщенные ими.

Поэтому, если мазут, подвергнутый механохимической обработке, перед его коксованием направить на дистилляцию, для удаления образовавшихся низкомолекулярных продуктов, то результат коксования будет иным.

Дистилляцию мазута осуществляли в колбе Кляйзена, отгонка велась до температуры 280°С. Характеристики остатка:

- плотность при 20°С	970,4 кг/м^3;
- кинематическая вязкость при 100°С	36,72 мм^2/с;
- групповой состав:	
алканы и нафтены	22,1 % масс.;
арены	40,4 % масс.;
смолы	26,3 % масс.;
асфальтены	11,2 % масс.;
- коксуемость	10,81 % масс.

При коксовании этого образца выход кокса составил 9,8 % масс., выход жидких продуктов – 73,7 % масс., выход газа – 16,5 % масс.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что комбинацией методов механохимической активации сырья, его дистилляции и коксования можно повысить выход жидких продуктов, а увеличение в сырье (после дистилляции) содержания смол и асфальтенов позволяет прогнозировать изменение характеристик образующегося кокса.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПОЛИФТОРИДДИУГЛЕРОДА

Пинаков Д.В.[1, 2], Макотченко В.Г.[1], Логвиненко В.А.[1], Грайфер Е.Д.[1], Федоров В.Е.[1]

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия)
e-mail: pinakov@niic.nsc.ru

В конце 1960-х годов в Институте неорганической химии СО АН СССР (ныне Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева) были впервые исследованы процессы фторирования графита сильными фторокислителями. По ходу исследований установлено, что при низкотемпературном взаимодействии с сильными фторокислителями (фториды галогенов, фториды ксенона) и их растворами в соответствующих жидкостях (безводный HF, CCl_4, фреоны, Br_2 и т. д.) предельный состав продуктов синтеза стремится к $C_2F_{1,00}\cdot yG$. т. е. – продуктом синтеза является интеркалированное соединение фторированного графита (ИСФГ) с фторокислителями (G) или их растворами, а предельным составом фторированной в данных условиях графитовой матрицы является один атом фтора на два атома графитового углерода. Внедрённый компонент (или их смесь) данных ИСФГ может быть заменён как на чистый растворитель (Br_2, CCl_4), так и на другой органический или неорганический компонент, не взаимодействующий с фторграфитовой матрицей при обычных температурах. ИСФГ могут быть прекурсорами мультислойного графена (МСГ), который в свою очередь также может быть подвергнут низкотемпературному фторированию.

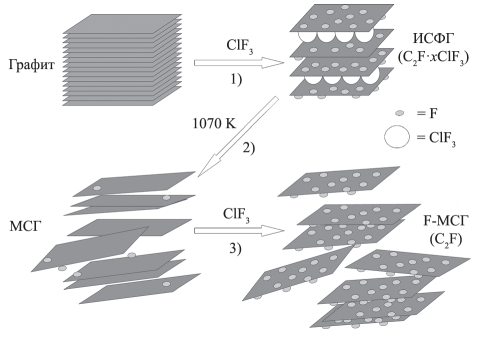


Рис. 1. Схема синтеза фторированного мультислойного графена (F-MLG): 1) фторирование очищенного природного графита трифторидом хлора при комнатной температуре; 2) термическое разложение ИСФГ C2F•xClF3; 3) фторирование мульти-слойного графена (МСГ) трифторидом хлора при комнатной температуре

Синтез фторированного МСГ (F-МСГ) осуществлялся по следующей методике (рис. 1): 1) фторирование очищенного (зольность $\leq 0{,}15$ %) природного графита посредством ClF_3, 2) нагрев ИСФГ с ClF_3 методом «термоудара», 3) фторирование полученного МСГ. В зависимости от поставленных задач, перед вторым этапом могло проводиться замещение ClF_3 на иной внедрённый компонент (и высушивание в токе сухого N_2 до постоянного веса). В зависимости от вида внедрённого компонента по отношению к фторированной углеродной матрице (окислитель, нейтральный, восстановитель при повышении температуры), схема термолиза может быть представлена следующими реакциями:

$$C_2F\cdot xClF_3 \rightarrow МСГ + CF_4 + C_xF_y + C_xF_yCl_z \quad (860\ K), \quad (1)$$

$$C_2F\cdot xCCl_4 \rightarrow МСГ + CF_4 + C_xF_y + CCl_4 \quad (660\ K), \quad (2)$$

$$C_2F\cdot x(CH_3)_2CO \rightarrow МСГ + CF_4 + C_xF_y + (CH_3)_2CO + HF + \text{продукты взаимодействия фтора матрицы с ацетоном} \quad (470\ K). \quad (3)$$

Нами было исследовано фторирование мультислойного графена, полученного по реакциям (2) и (3), газообразным ClF_3 при комнатной температуре. Размеры частиц прекурсоров мультислойного графена (т. е. компактных ИСФГ) составляли 7–10, 200–300 и > 630 мкм вдоль плоскости (ab). Размер частиц МСГ в плоскости определялся не типом интеркаланта в составе прекурсора-ИСФГ, а размерами частиц прекурсора. При фторировании уже полученного термолизом МСГ посредством ClF_3, типичный размер частиц F-МСГ совпадал с таковым для нефторированного МСГ, то есть дробления частиц в процессе фторирования не происходило.

Исследования полученного F-МСГ совокупностью методов (РФА, ИК-спектроскопия, ^{19}F ЯМР, элементный анализ) показали, что во всех случаях при фторировании МСГ посредством ClF_3 также образуется соединение состава близкого к $C_2F_{1,00}$ – но не в форме интеркалата, а в форме свободного полифториддиуглерода. Также показано, что F-МСГ не образует интеркалированных соединений с иными отличными от ClF_3 органическими и неорганическими веществами. В то же время продукты фторирования известных ранее расширенных графитов (полученных из бисульфата графита, нитрата графита и окиси графита) обнаруживают склонность к образованию интеркалированных соединений, подобно продуктам фторирования компактного очищенного природного графита. Данная особенность F-МСГ обусловлена потерей «физической» (основанной на Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях) интеркалирующей способности в связи с явным наличием предельного минимального количества фторграфеновых слоёв, необходимого для наличия способности к образованию устойчивых интеркалированных соединений.

Наличие подобного минимального количества слоёв было предположено рядом исследователей, в том числе А. Геймом и К. Новосёловым [1], которые предположили, что с уменьшением количества слоёв до 10 и менее подобные материалы приобретают свойства двумерных (2D) структур. В случае F-МСГ это проявляется в виде отсутствия способности к интеркаляции. Предположение о влиянии наноразмеров частиц на свойства полифториддиуглерода подтвердилось и данными дифференциальной термогравиметрии (DTG) (рис. 2). Разложение образца фторированного графита без внедрённого компонента в инертной атмосфере имело место в промежутке температур от 720 до 870 K – в то время как начало разложения образца F-МСГ имело место при температуре около 400 K, наибольшая скорость разложения

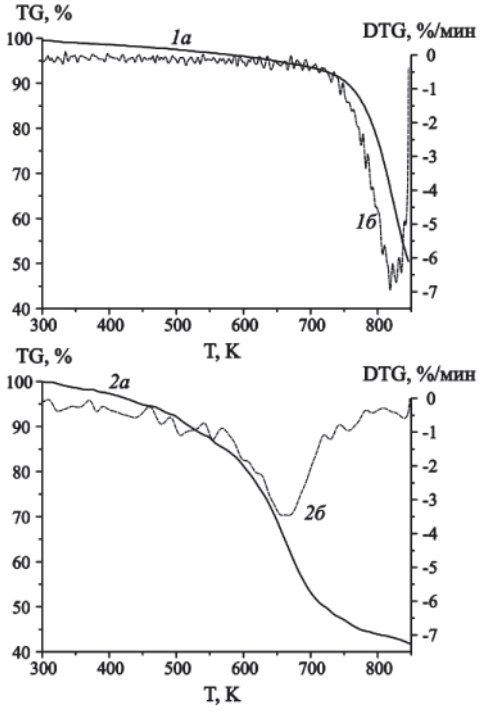


Рис. 2. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) термического разложения полифториддиуглерода в форме фторированного графита (1) и мультислойного графена (2)

наблюдалась при 545–720 K, а сам температурный интервал разложения был значительно более протяжённым.

Немаловажно отметить, что химические свойства F-МСГ также отличались от таковых для компактного фторированного графита. Например, восстановление фторированного графита гидразином и несимметричным диметилгидразином (НДМГ) протекает медленно с образованием значительно увеличенного в объёме продукта чёрного цвета. Более того – даже ИСФГ с ClF_3 не показывает бурной реакции с гидразинами, несмотря на наличие крайне агрессивного фторокислителя в качестве внедрённого компонента. Что касается F-МСГ, его реакция с гидразином и замещёнными аналогами протекает с сильным выделением тепла, приводящим к воспламенению.

Сорбционные ёмкости полученных МСГ имели в несколько (3–10) раз большую величину по сравнению с таковыми для прежде известных расширенных графитов (полученных из бисульфата графита, нитрата графита и окиси графита). У полученных нами F-МСГ сорбционные ёмкости были существенно меньше таковых для МСГ – но всё ещё больше величин, соответствующих прежде известным расширенным графитам. Также немаловажно отметить, что сорбционные ёмкости МСГ явно зависят от состава прекурсоров МСГ – в то же время сорбционные ёмкости F-МСГ не зависят в пределах ошибки от того, какой именно МСГ был фторирован для его получения.

Работа осуществлялась при поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 71 и № 75, а также Российского научного фонда (проект № 14-13-00813) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00048).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Geim A.K., Novoselov K.S.** // Nat. Mater. 2007. V. 6. N 3. P. 183.

СОПОСТАВЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГОМОЛОГОВ НАНОУГЛЕРОДА В ТГц ОБЛАСТИ ЧАСТОТ

Пономарев А.Н.[1], Хромова И.А.[2], Мельников Л.А.[3]
([1]ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, Россия;
[2]University College, London,UK;
[3]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)
e-mail: 9293522@gmail.com

Аннотация

В литературе последних лет имеются довольно многочисленные материалы, посвященные исследованиям терагерцовых спектров поглощения, в основном, углеродных нанотрубок [1–4] и фуллеренов, однако, без связи с точным описания технологий синтеза и их структурных особенностей. При этом, для новых гомологов наноуглерода, особенно синтезированных в последние годы [5–8], даже такие сведения практически отсутствуют. В работе описаны полученные авторами спектры поглощения восьми типов наноуглеродных частиц в диапазоне от 0,001 до 3 ТГц и приведены результаты анализа причин наблюдающихся особенностей этих спектров.

Введение

Интерес к спектроскопии терагерцового диапазона частот обусловлен стремительным развитием прикладных исследований, направленных на совершенствование методов высокоразрешающей интроскопии, развития скоростной связи, сверхточной радиолокации и на развитие новых эффективных методов радиобиологии. При этом основным затруднением на этом пути является сложность создания компактных и достаточно мощных источников ТГц-излучения. Знания о спектральных свойствах углеродных наноматериалов могут стать ключом к преодолению этих затруднений, особенно, если будут найдены возможности возбуждения электромагнитного излучения в соответствующих диапазонах частот.

Эксперимент

Измерение и регистрация спектров поглощения проводились на Time-Domain спектрометре Teraview TPS 3000 в диапазоне частот 60–3000 ГГц, объектами исследований служили тонкие диски из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), в которых на стадии их изготовления (методом прессования из дисперсного порошка ПЭВП) вводились различные концентрации углеродных нанокластеров различного вида.

Результаты наблюдений

Большой неожиданностью оказались обнаруженные существенные отличия в наблюдаемых спектрах поглощения различных гомологов наноуглерода. Эти отличия касаются, в первую очередь, положения широких диффузных полос поглощения с полушириной в сотни гигагерц. Большинство видов наноуглеродных частиц (фуллерены, углеродные нанотрубки, полученные разными методами, высокодисперсные шунгиты и сульфоаддукты наноуглеродных

частиц в диапазоне частот от единиц ГГц до 1,5–1,7 ТГц демонстрируют весьма слабое поглощение, не превышающее уровня в 10–15 $см^{-1}$ для соответствующих значений коэффициента поглощения. Как оказалось, интенсивными и широкими полосами поглощения в относительно низкочастотной области (от 0,3 до 1,7 ТГц), начиная с концентраций в 4–6 % масс., обладают только астралены и углеродные нанопористые микроволокна. На рис. 1 представлены типичные сопоставительные спектры четырех гомологов наноуглерода при концентрациях в диапазоне от 2,45 до 3,06 % масс.

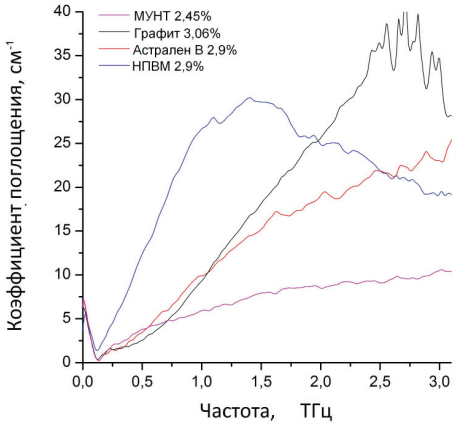


Рис. 1. Спектры поглощения многослойных углеродных нанотрубок, коллоидного графита, астраленов и нанопористых микроволокон, полученные при относительно малых значениях их концентраций в ПЭВП

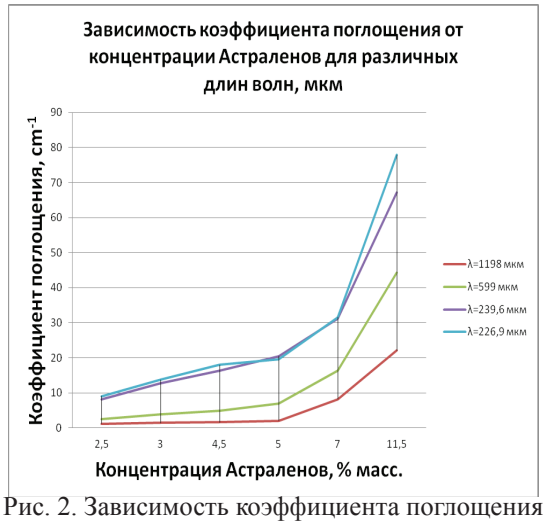


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации астраленов для четырех возрастающих значений длин волн

Второй неожиданностью стало аномальное отклонение зависимостей коэффициента поглощения от концентрации поглощающих частиц, описанных хорошо известным законом Бугера-Ламберта-Бэра, что было обнаружено для тех же астраленов и нанопористых микроволокон. Вместо линейных концентрационных зависимостей было выявлено, что с повышением концентрации этих наночастиц коэффициент поглощения нелинейно возрастает, достигая значений 55–70 $см^{-1}$ уже для концентраций в 5–10 % масс. При этом было обнаружено еще одно интересное явление, имеющее самостоятельную практическую ценность – одновременно с нелинейным ростом коэффициента поглощения наблюдается низкочастотное («красное») смещение края широкой диффузной полосы поглощения. Т. е. наблюдается рост сильного поглощения, уже начиная с частот в десятки и единицы ГГц. На рис. 2 представлена зависимость поглощения астраленов от их концентрации, которую можно трактовать уже, как резонансное поглощение [9].

Обсуждение результатов

Смещение края широкой полосы поглощения в относительно низкочастотную область для астраленов и нанопористых микроволокон с ростом их концентрации легко объяснить, если обратиться к модели резонансного усиления поля внешней электромагнитной волны, падающей на неметаллическую наночастицу, имеющую тороподобную топологию [10]. Действительно, резкое резонансное усиление напряженности электрического поля внешней электромагнитной волны, падающей

на неметаллическую частицу с тороподобной топологией, обнаруженное экспериментально и вытекающее из численного решения уравнений Максвелла, найденного авторами [10], должно проявляться в сильной агломерации таких частиц и в резком увеличении масс осцилляторов при поглощении электромагнитных волн, что и должно приводить к «красному» смещению края полосы поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hartmann R.R., Kono J., Portnoi M.E.** // Nanotechnology. 2014. V. 25. N 32. P. 322001.
2. **Parrott E.P.J., Zeitler J.A., Gladden L.F.** // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications. 2011. V. 42. P. 157–183.
3. **Luo L., Chatzakis I., Patz A., Wang J.** // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. N 10. P. 107402.
4. **Katsounaros A., Mann M., Naftaly M. et al.** // Carbon. 2012. V. 50. N 3. P. 939–942.
5. **Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M. et al.** // Diamond & Related Materials. 2009. V. 18. N 2–3. P. 505–510.
6. **Ponomarev A.N., Yudovitch M.E.** Patent US 9090752. Multi-layered carbon nanoparticles of the Fulleroid Type. 2015.
7. **Ponomarev A.N., Yudovitch M.E., Kozeev A.A.** Patent RU 2478117. The sulfoadduct of the carbon nanoclusters and the technology of its manufacturing, 2010.
8. **Ponomarev A.N.** Patent RU 2570794. Nanoporous carbon microfiber for the radiosorption materials. 2015.
9. **Khromova I., Navarro-Cia M., Brener I. et al.** // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 021102.
10. **Ponomarev A.N., Yudovitch M.E., Gruzdev M.V., Yudovitch V.M.** // J. Scientific Israel Technological Advantages. 2010. V. 11. N 3. P. 20–26.

СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Поплавский А.И.[1], Колпаков А.Я.[1], Галкина М.Е.[1], Гончаров И.Ю.[1], Герус Ж.В.[1], Ковалева М.Г.[1], Любушкин Р.А.[1], Кудрявцев Ю.А.[2]
([1]ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, Россия;
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México)
e-mail: poplavsky@bsu.edu.ru

В покрытиях ta-C (tetrahedral amorphous carbon) на уровне ближнего порядка атомов углерода преобладает sp^3-связь, в результате чего их свойства приближаются к свойствам кристаллического алмаза. Легирование азотом аморфных углеродных покрытий непосредственно в процессе синтеза позволяет в широком диапазоне изменять их структуру и свойства, что открывает возможности получения новых функциональных покрытий. Данная работа посвящена изучению структуры и свойств легированных азотом аморфных углеродных покрытий (a-C:N), а также анализу их отличительных особенностей от ta-C покрытий.

Покрытия толщиной 50–100 нм осаждали на подложки монокристаллического кремния n-типа и ситалла из потока высокоионизированной углеродной плазмы, генерируемой импульсным источником с расходуемым графитовым катодом, устройство которого описано в работе [1]. Легированные азотом a-C:N покрытия получали путем подачи в вакуумную камеру азота согласно способу, описанному в работе [2]. Температура подложки в процессе осаждения покрытий не превышала 70°C.

Элементный состав ta-C и a-C:N покрытий определяли методом вторичной ионной масс спектрометрии. В состав обоих покрытий входят углерод, азот, кислород и водород, которые распределены равномерно по толщине покрытия. Суммарное содержание кислорода и водорода во всех образцах меньше 1 ат. %, и обусловлено недостаточно глубоким вакуумом. Соотношение концентрации азота к углероду (N/C) в полученных a-C:N покрытиях лежит в диапазоне 0,06–0,13. В покрытие ta-C азот отсутствует, N/C = 0,0015, что ниже погрешности измерения.

Структурные исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе в режиме высокого разрешения, методами электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Также использовали метод спектроскопии Рамана в видимой области спектра. Установлено, что все исследуемые образцы покрытий являются аморфными, без каких-либо кристаллических включений. В покрытиях ta-C на уровне ближнего порядка атомов углерода преобладает sp^3-связь. Введение в аморфную углеродную матрицу азота приводит к увеличению количества атомных связей углерода, образованных за счет sp^2-гибридизации электронных орбиталей и их кластеризации. Азот образует связь с углеродом преимущественно за счет sp^2- и sp^3-гибридизации, вклад группы CN с sp^1-гибридизацией незначителен.

Плотность покрытий рассчитывали по энергии плазмона и концентрации углерода и азота согласно методике, приведенной в работе [3]. Плотность ta-C покрытия составляет 3,1 г/см^3. Введение азота приводит к снижению плотности a-C:N

покрытий до 2,6 г/см^3 при N/C = 0,06 и 2,3 г/см^3 при N/C = 0,13.

Удельное электрическое сопротивление ta-C покрытия лежит в диапазоне 10^8–10^9 Ом·см [4]. Удельное электрическое сопротивление покрытия a-C:N на диэлектрической подложке ситалла составляет 16 Ом·см при N/C = 0,06. Повышение N/C до 0,1 приводит к снижению удельного сопротивления до 2 Ом·см. При дальнейшем увеличении концентрации азота наблюдается повышение удельного сопротивления до 4 Ом·см при N/C = 0,13. Полученные результаты свидетельствуют о нелинейной зависимости удельного сопротивления a-C:N покрытий от концентрации азота, что согласуется с проведенными нами ранее исследованиями электрических свойств a-C:N покрытий на подложках монокристаллического кремния n-типа [5]. Исследования электрических свойств поверхности a-C:N покрытий, выполненные на атомно-силовом микроскопе по методики сопротивления растекания, качественно согласуются с представленными выше результатами измерения удельного сопротивления, а также указывают на неоднородное распределение электропроводности по поверхности. Снижение удельного сопротивления a-C:N покрытий по мере повышения концентрации азота можно объяснить увеличением доли фазы с sp^2-гибридизацией валентных электронов, а эффект повышения удельного сопротивления связан, предположительно, с процессами кластеризации и образованием непроводящей фазы.

Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности покрытий показали, что легирование азотом приводит к формированию более развитого рельефа поверхности, среднеквадратическая шероховатость поверхности a-C:N покрытия в два и более раз выше, чем у ta-C покрытия.

Покрытия ta-C характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений сжатия 10 ГПа, которые при достижении критической толщины покрытия могут вызвать его отслаивание от подложки. Легирование азотом способствует снижению величины внутренних напряжений сжатия до 6 ГПа при N/C = 0,06 и 3 ГПа при N/C = 0,13. Уменьшение внутренних напряжений в a-C:N покрытиях связано со снижением эффекта радиационно-диффузионного уплотнения, что приводит к увеличению доли атомных связей с sp^2-гибридизацией и процессам их кластеризации.

Измерение твердости и модуля упругости проводили на сканирующем зондовом микроскопе оснащенным зондом с трехгранной алмазной пирамидкой Берковича по методикам, описанным в работе [6]. Твердость, измеренная методом царапания (склерометрии), покрытий a-C:N равна 9 ГПа, а ta-C покрытий – 23 ГПа. Низкие значения твердости могут быть обусловлены влиянием подложки из-за малой толщины покрытия (≤ 100 нм). Измерение модуля упругости проводили методом кривых подвода (силовая спектроскопия). Модуль упругости ta-C покрытия составляет 460 ГПа и падает до 254 ГПа и 146 ГПа для покрытий a-C:N с содержанием азота N/C = 0,06 и N/C = 0,13 соответственно. Значения модуля упругости также могут быть заниженными из-за влияния подложки ввиду малой толщины покрытия. Покрытия a-C:N существенно уступают покрытиям ta-C в значениях твердости и модуля упругости, но при этом они более эластичные и не подвержены хрупкому разрушению в виде трещин и сколов.

Трибологические испытания образцов кремния без покрытия и кремния с углеродным покрытием проводили на воздухе в режиме сухого трения по стандартной схеме «шарик-диск» (ASTM G99 959 и DIN50324). Контртело – шарик из сапфира, нагрузка 3 Н, путь трения 500 м. Средний коэффициент трения Si без покрытия и с покрытиями a-C:N и ta-C равен 0,49; 0,23 и 0,21 соответственно. Полный износ

покрытия a-C:N зафиксирован на пути трения 108 м, покрытие ta-C выдержало полный цикл испытаний без явных следов износа. После 500 м трения износ Si без покрытия и систем «Si + a-C:N», «Si + ta-C» составил 3900×10^{-7}, 2290×10^{-7} и $2{,}5\times10^{-7}$ мм^3/Н/м. Нанесение на кремний углеродного покрытия позволяет значительно снизить коэффициент трения и уровень его осцилляций (разброс регистрируемых величин). В наших испытаниях износостойкость a-C:N покрытия значительно ниже ta-C покрытия, но, учитывая большую испытательную нагрузку (3 Н), вполне достаточна для обеспечения эффективной защиты кремния в условиях трения. Кроме того, по результатам публикаций при некоторых условиях трибологических испытаний, например в сухой среде, a-C:N покрытия демонстрируют очень низкий (около 0,03) коэффициент трения и высокую износостойкость [7].

Покрытия a-C:N также, как и ta-C оптически прозрачны в ИК-диапазоне длин волн, коэффициент пропускания выше 95 %, что делает перспективным их использование для защиты деталей инфракрасной оптики, а также для изменения их оптических характеристик в нужном направлении, в том числе и для просветления кремния и германия. Электрические, механические и трибологические характеристики a-C:N покрытий позволяют рассматривать их как перспективный материал для точного машиностроения и микроэлектромеханических систем (МЭМС). Например, создан кантилевер (микрозонд) применяемый в сканирующей зондовой микроскопии для токовой нанолитографии с наноразмерным углеродным покрытием, которое состоит из слоев ta-C и a-C:N [8]. По данным представленным в работе [9], легированные азотом углеродные покрытия обладают хорошей гемосовместимостью, что открывает широкие возможности по их применению в биомедицине.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-48-03072 «Закономерности формирования и свойства аморфных углеродных покрытий с легирующими добавками W, N, Ag, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д.** // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 3. С. 146–149.
2. **Галкина М.Е., Колпаков А.Я. Сафронова О.В., Суджанская И.В.** Патент РФ № 2342468. Способ формирования сверхтвердого легированного углеродного покрытия на кремнии в вакууме. 2008.
3. **Ferrari A.C., Libassi A., Tanner B.K. et al.** // Physical Review B. 2000. V. 62. N 15. P. 11089–11103.
4. **Chean L.K., Shi X., Shi J.R. et al.** // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. N 242. P. 40–48.
5. **Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Галкина М.Е. и др.** // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 3–4. С. 43–45.
6. **Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 6. С. 28–36.
7. **Donnet C., Erdemir A.** Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications New York: Springer. 2008. 664 p.
8. **Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В.** Патент РФ № 136563. Кантилевер с наноразмерным алмазоподобным углеродным покрытием для токовой нанолитографии. 2014.
9. **Zhao MengLi, Li DeJun, Zhang YiTeng et al.** // Science China Life Sciences. 2012. V. 55. N 4. P. 343–348.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРИТА

Попов М.Ю.[1–3], Мордкович В.З.[1, 3], Перфилов С.А.[1], Овсянников Д.А.[1], Хохлов Н.В.[1, 3], Прохоров В.М.[1, 3], Кульницкий Б.А.[1, 3], Пережогин И.А.[1, 4], Бланк В.Д.[1–3]

([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[3]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия;
[4]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Недавно открытый нами каталитический синтез ультратвердого фуллерита (3D полимер C_{60}) [1–3] дает возможность широкого промышленного применения как ультратвердого фуллерита, так и материалов на основе его производных. При наличии катализатора давление 3D полимеризации фуллерена при комнатной температуре снижается с 18 до 6 ГПа (в условиях сдвиговых деформаций). С ростом температуры до 1100–1500 K давление синтеза снижается до 0,5–4 ГПа, однако при этом попутно образуются разнообразные фазы, производные от фаз фуллерита. Образование таких фаз понижает механические свойства (в частности, твердость снижается с 250 ГПа для ультратвердого фуллерита до 100 ГПа для образцов, содержащих смесь фаз производных фуллерита), однако при этом появляются новые, важные для практического использования, физико-механические свойства. Так, оказалось возможным синтезировать разнообразные сверхтвердые керамики ($B_4C + C_{60}$, $Si_3N_4 + C_{60}$, c-BN + C_{60} и др.), имеющие твердость 55–60 ГПа и рекордное значение трещиностойкости 15 Мпа $м^{0,5}$. При этом плотность образцов керамики $B_4C + C_{60}$ составляет всего 2,2 $г/см^3$ и образцы стабильны на воздухе до 1700 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0090).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Popov M., Mordkovich V., Perfilov S. et al.** // Carbon. 2014. V. 76. P. 250–256.
2. **Popov M., Alekseev M., Kirichenko A. et al.** // J. Mater. Res. 2015. V. 30. P. 1772–1778.
3. **Popov M., Blank V., Perfilov S. et al.** // MRS Communications. 2015. V. 5. P. 71–75.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Попова Н.А.[1], Степанов Г.В.[1], Драчев А.И.[1], Скворцов И.Ю.[2], Куличихин В.Г.[2], Бучнев Л.М.[3], Эйсмонт З.В.[3], Бейлина Н.Ю.[3]

([1]АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва, Россия;
[2]ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия;
[3]АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: popova-n@yandex.ru

Углеродные волокна (УВ), полученные из полиакрилонитрильных (ПАН) полимеров хорошо зарекомендовали себя как наполнители для получения С/С, а также SiC/C и Si_3N_4/C композиционных материалов (КМ). Существенным недостатком углеродных волокон как армирующего компонента, является плохая совместимость с керамическими матрицами, вследствие чего при эксплуатации происходит хрупкое растрескивание по пограничному слою и проникновение кислорода к поверхности углеродного волокна. Прочностные характеристики и работоспособность УВ в КМ напрямую связаны как с технологией формования ПАН волокон и термохимического превращения в углеродный материал, так и со свойствами исходных полимерных прекурсоров.

С целью уменьшения различий коэффициентов термического расширения УВ и керамической матрицы, а также формирования упорядоченной структуры модифицированного углеродного волокна разработаны методы химической и механической модификации прядильных растворов на основе ПАН. Механическое смешивание растворов ПАН в ДМСО, нефтяных пеков и наночастиц SiC и Si_3N_4 осуществляли с использованием высокоэнергетических планетарных мельниц и ультразвуковых установок. Наночастицы SiC и Si_3N_4 синтезировали методом плазмохимического синтеза.

Путем химической прививочной полимеризации с использованием алкенилзамещенных силанов и силоксанов (Alkenyl = Vin, All) синтезированы образцы полиакрилонитрилов, содержащих гетероатомы кремния, химически связанные с макромолекулами полиакрилонитрила (ПАН-Si). В качестве исходных ПАН использовали двойной (98 % нитрила акриловой кислоты, 2 % метилакрилата) и тройной (93,5 % нитрила акриловой кислоты, 5,7 % метилакрилата и 1,3 % итаконовой кислоты) сополимеры. Содержание кремния в полученных образцах ПАН-Si составляло 0,1–2,5 % масс. Строение и состав синтезированных полимеров было подтверждено методами ИК-Фурье спектроскопии и МАЛДИ.

Испытание образцов в качестве волокнообразующих составов проводили на лабораторном стенде «мокрого» формования.

В рамках проведенного исследования было показано, что метод химической модификации более предпочтителен для введения гетероатомов кремния в состав ПАН по сравнению с методом механической модификации, поскольку позволяет получать однородные, прозрачные, без посторонних примесей прядильные растворы, адоптированные к устойчивому безобрывному формованию с высокой степенью вытяжки. Наилучшие результаты были получены при испытании полимеров синтезированных с использованием двойного сополимера и винилзамещенных

силоксанов. С увеличением содержания кремния в полимере прочность волокон ПАН-Si возрастает, достигая своего максимума при содержании Si = 1,2 % масс., а затем снижается. Введение 1,2 % масс. кремния в составе силоксановых звеньев в состав ПАН позволяет увеличить прочность волокна практически вдвое по сравнению с немодифицированным образцом при формовании полимеров в идентичных условиях.

На рис. 1 и 2 приведены фотографии торцов волокон немодифицированных и модифицированных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

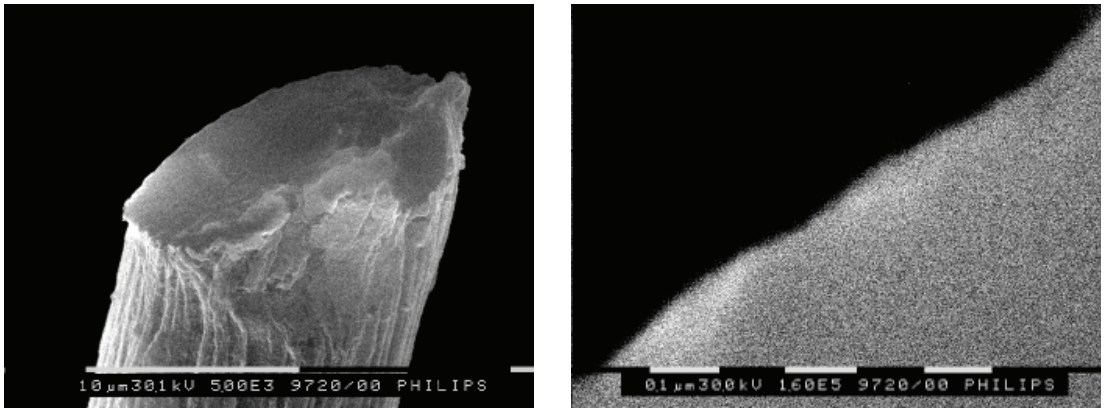
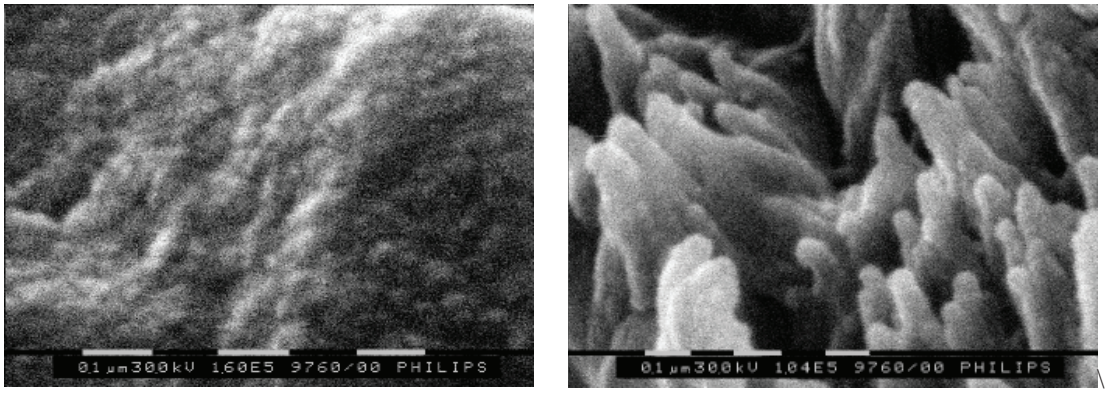


Рис. 1. Электронная микрофотография торца волокна,
полученного из немодифицированного ПАН



а *б*

Рис. 2. Электронная микрофотография торца волокна,
полученного из модифицированного ПАН-Si

Торцевой срез ПАН (рис. 1) представляет собой гладкую, бездефектную плоскость. На торце волокна ПАН-Si (рис. 2*а*) наблюдаются однородные выпуклости размером 20–30 нм, которые могут свидетельствовать об образовании в процессе формования моноразмерных фибрилл, хорошо ориентированных вдоль волокна (рис. 2*б*). Такой эффект, возможно, объясняется действием силоксановых структурных звеньев как эластичных межмолекулярных мостиков, внутренних пластификаторов, способствующих ориентации макромолекул и надмолекулярных образований в направлении вытяжки, что, соответственно, приводит к увеличению механических характеристик волокна.

Модифицированные волокна успешно прошли стадию окисления. Изучение влияния количества гетероатомов кремния и строения межмолекулярных звеньев на характеристики УВ будет предметом дальнейших исследований.

ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 670 К

Прокудин С.В., Решетов В.Н., Усеинов А.С.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: sergei.tisnum@gmail.com

Контроль технологических процессов является одним из важнейших этапов отработки и внедрения новых технологий в реальном секторе экономики. В настоящее время перспективным направлением развития методов измерения физико-механических свойств является их перенос в область высоких и низких температур, тем самым позволяя производить измерения твердости, модуля упругости, износостойкости промышленных образцов в условиях, приближенных к реальной эксплуатации.

В данной работе приведены результаты, полученные с помощью разработанного встраиваемого высокотемпературного модуля для серийного нанотвердомера модели «НаноСкан-4D». Обсуждается математический аппарат, описывающий процессы взаимодействия наконечников из различных материалов с поверхностью образца при испытании на твердость в условиях экстремальных температур.

При создании встраиваемого высокотемпературного модуля в качестве нагревательного элемента выбран металлический нагревательный элемент, который позволяет достигать температуры свыше 1000°С. Геометрические характеристики нагревательного элемента рассчитаны таким образом, чтобы обеспечить максимальную локализацию зоны нагрева в области наконечника индентора.

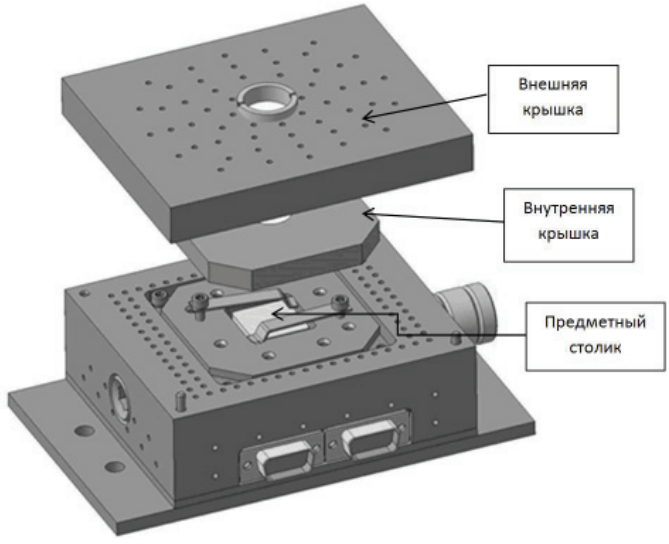


Рис. Общий вид прототипа встраиваемого высокотемпературного модуля

Общий вид встраиваемого высокотемпературного модуля представлен на рис. Особое внимание при разработке конструкции было уделено обеспечению

равномерности нагрева образца, поскольку изменение температуры в процессе измерения физико-механических свойств негативным образом отражается на измеряемых сигналах нагрузки и перемещения.

Обеспечение постоянной температуры самой измерительной системы, представляющей из себя шток, на котором расположены высокочувствительные измерительные датчики и индентор, является определяющим условием применимости стандартных методик измерения физико-механических свойств.

Для предотвращения нагрева корпуса измерительной системы необходимо обеспечить отграничение области нагрева от корпуса высокотемпературного модуля, а также обеспечить постоянный температурный режим корпуса модуля путем его охлаждения. В мировой практике для охлаждения и поддержания стабильной температуры корпуса, используют водяные системы охлаждения. Подобные системы являются сложными техническими сооружениями, включающими в себя хладагент, перемещаемый от источника тепла к холодильнику с помощью помпы.

При создании высокотемпературного модуля была предложена система принудительного воздушного охлаждения. Испытания показали перспективность такого рода теплоизоляции горячей зоны и предотвращения нагрева рабочей части прибора.

Проведенные экспериментальные исследования продемонстрировали работоспособность всех основных узлов создаваемого прибора для измерения механических свойств материалов при повышенных температурах. Получены зависимости механических свойств от температуры образца для ряда модельных материалов, в том числе полимеров и углеродных структур.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Седанова А.В.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: medugli@ihcp.ru

Многие современные сорбенты имеют невысокую сорбционную активность по отношению к токсичным веществам белковой природы, накапливающимся при ряде заболеваний, распространенных в настоящее время (аутоиммунных, инфекционных, онкологических и др.).

Создание широкого спектра сорбентов селективного назначения, позволит целенаправленно корригировать биохимический гомеостаз в любой экстремальной ситуации. Это особенно важно, так как широкое использование химических соединений в производстве и быту сформировало ситуацию, которую по праву можно считать небезопасной по отношению к человеку. Химические вещества, попадая в организм, оказывают токсигенный эффект на организм человека.

Основные недостатки сорбентов, связанные с их текстурой и химической природой поверхности, ограничивают возможности их применения, в частности, для сорбционной медицины, протеомики, медицинской диагностики и других целей. Изменение пористой структуры сорбентов и ее регулирование до недавнего времени чаще всего проводили методом «геометрической» модификации материалов. При этом снижается прочность гранул сорбента, что приводит к их разрушению, возможному пылеотделению в кровеносное русло.

Выбор сорбента с той или иной пористой структурой уже в некоторой степени позволяет влиять на избирательность сорбции тех или иных токсинов и предопределять их терапевтический эффект.

Повысить избирательность сорбции по отношению к белковым соединениям возможно также химическим модифицированием поверхности сорбентов. При этом возрастает их гидрофильность, что является в целом положительным эффектом. Известно, что гидрофобность материала затрудняет сорбцию белков и может повлиять на конформацию белковых молекул.

В Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН) организован серийный выпуск сорбентов медицинского и ветеринарного назначения. Исходным сырьем для их получения служат природный газ и газы переработки нефти, а также нефтяные и каменноугольные смолы. В настоящее время в ИППУ СО РАН разрабатывается комплекс методов химического модифицирования поверхности углеродных гемосорбента и энтеросорбента с закреплением азот- и кислородсодержащих модификаторов с целью придания им биоспецифических свойств (рисунок). Для повышения адсорбционных свойств сорбентов по отношению к токсичным веществам используют различные способы модифицирования углеродной поверхности: окисление, фторирование, функционализация полимерами амино- и гидроксикислот, иммобилизация аминокислот и т. д.

Используемые модификаторы соответствуют требованиям медицины. Они нетоксичны и имеют в своей структуре реакционоспособные функциональные группы (-COOH, NH_2-, -N-CO- и др.), проявляющие биологическую активность при взаимодействии с патологическими белками, с клетками патогенной микрофлоры и т. д. (антибактериальные, противогрибковые свойства и др.).

Предлагаемые методы закрепления модификаторов на углеродной поверхности являются оригинальными: многоцентровая прививка получаемых на углеродной поверхности сорбента полимера позволяет создать материал со специфическими свойствами по отношению к патологическим соединениям.

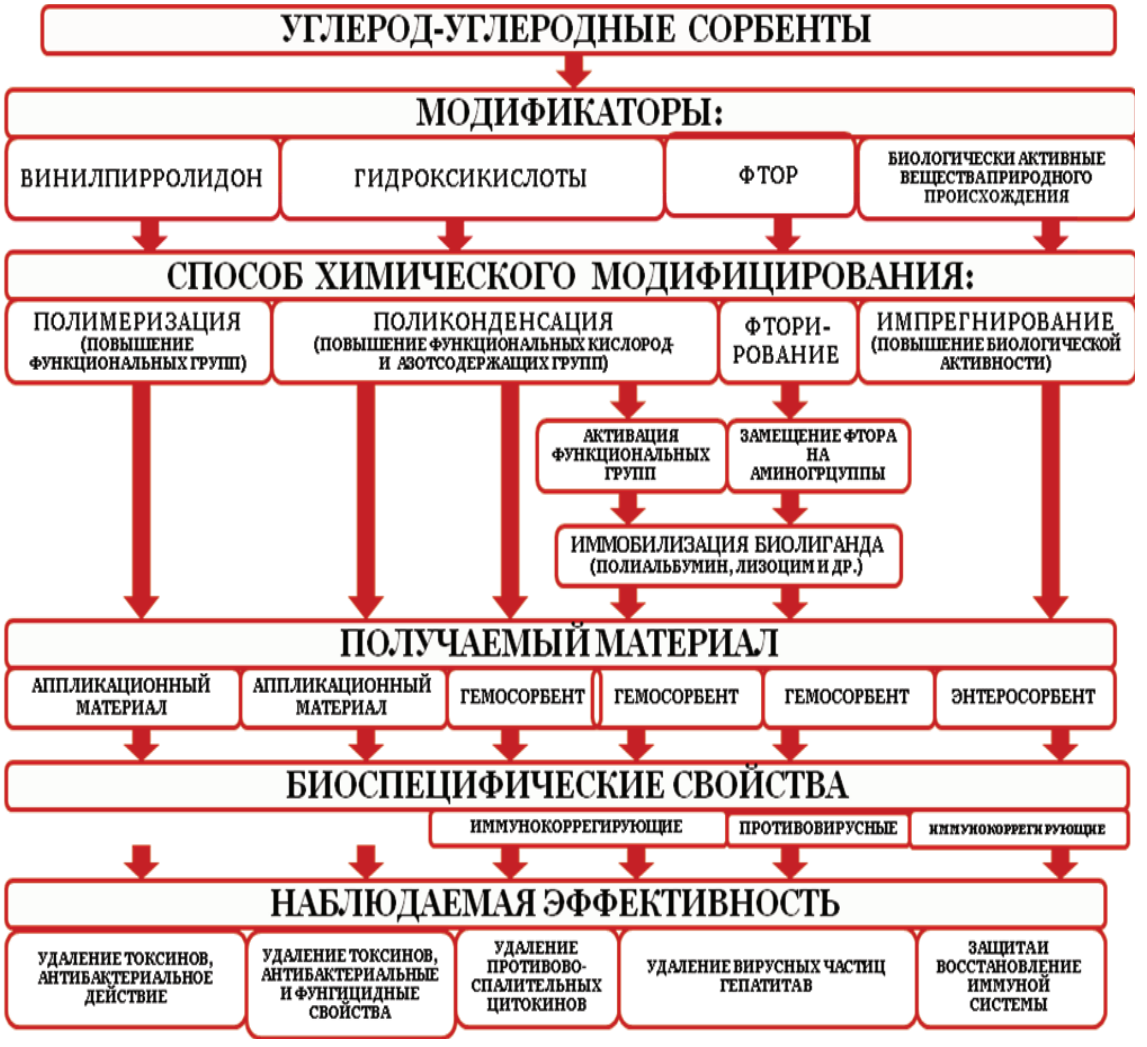


Рисунок. Перспектианые направления разработок углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения ИППУ СО РАН

В последние годы в Институте разработаны полимермодифицированные сорбенты биоспецифического действия для различных целей сорбционной терапии:

- направление I (синтез гемосорбентов избирательного действия): поликонденсация амино- и гидроксикислот с целью повышения содержания

функциональных кислородсодержащих групп на углеродной поверхности; возможна иммобилизация биолиганда-полиальбумина;

- направление II (синтез гемосорбента избирательного действия): фторирование углеродной поверхности с последующим замещением фтора на аминогруппы (повышение содержания азотсодержащих групп на углеродной поверхности) и с иммобилизацией биолиганда-полиальбумина;

- направление III (синтез сорбента аппликационного назначения): полимеризация N-винилпирролидона с целью получения на углеродной поверхности полимера с антибактериальными свойствами.

Разрабатываемые материалы представляют практический интерес, как для медицинского применения, так и для ветеринарии.

Уникальная технология получения гранулированного гемосорбента углеродного ВНИИТУ-1, не имеющей аналогов в мире, была выбрана за основу при создании и разработке нового типа углеродных материалов – формованных сорбентов для аппликационной медицины. Изделия медицинского назначения «Формованный сорбент ВНИИТУ-1» и «Формованный сорбент ВНИИТУ-1ПВП» (формованный сорбент, модифицированный поли-N-винилпирролидоном), представляют особый интерес для медицинской практики в области гинекологии и акушерства. «Формованный сорбент ВНИИТУ-1» (для акушерства) и «Формованный сорбент ВНИИТУ-1ПВП» (для гинекологии) зарегистрированы в Министерстве здравоохранения РФ (регистрационные удостоверения Минздрава РФ № РЗН 2015/2967 и № РЗН 2015/2969 от 14.08.15 г. соответственно).

АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ В ИССЛЕДОВАНИИ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Разживина И.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: irina.razjivina@yandex.ru

Активированный уголь является распространенной подложкой для металлических катализаторов, как лабораторных, так и промышленных, ввиду его высокой удельной поверхности, дешевизны, термической стойкости. В частности, катализаторы на основе палладия, нанесенного на активированный уголь, повсеместно применяются в реакциях гидрогенолиза. В настоящей работе исследовали спилловер водорода, то есть перемещение активированных на катализаторе частиц, протекающий в каталитических системах 5 % Pd – активированный уголь – органическое соединение-акцептор водорода – газообразный водород, используя добавку трития в качестве радиоактивного индикатора распределения водорода в системе и взаимодействия с акцепторами. В качестве последних использовали 4-фенилбензоат натрия (ФБNa) и полимерные пленки полиамида капрона (ПА), полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В работе применяли методы, использующиеся обычно для получения меченных тритием соединений – методы каталитического гидрогенолиза на 5 % Pd/C и термической активации трития.

ФБNa вводили в реакцию, нанося его непосредственно на катализатор 5 % Pd/C (6 мг ФБNa/5 % Pd/C, 1:5) или отделяя пространственно – 0,5 мг вещества распределяли по стенкам реакционного сосуда (площадь около 200 $см^2$), а 5 мг катализатора помещали в стеклянную чашечку на дне реактора, так что расстояние между катализатором и ФБNa составляло от 3 до 15 см. Для введения трития в молекулу ФБNa в систему напускали смесь водорода и трития (9:1) до давления 4,2 Па и нагревали до 335 К с помощью водяного термостата в течение 25 мин. Для получения дополнительной информации о спилловере по поверхности угля 6 мг ФБNa/5 % Pd/C (1:5) также обрабатывали атомами водорода (трития), полученными на вольфрамовой проволоке при температуре 2000 ± 50 К, в течение 10 с. В этом случае в систему напускали смесь водорода и трития до давления 1 Па при температуре 295 К или до давления 0,5 Па при температуре 77 К (такие комбинации давления и температуры обеспечивали равенство потоков атомов водорода с атомизатора к мишени). Продукты реакции смывали метанолом со стеклянных стенок реактора или смесью метанола и воды (1:1) с 5 % Pd/C, при необходимости центрифугировали и фильтровали от остатков катализатора. После удаления лабильной метки упариванием на роторном испарителе продукты реакции подвергали анализу ВЭЖХ. На всех этапах радиоактивность вещества определяли с помощью жидкостного сцинтилляционного счета.

Реакцию с полимерными пленками проводили только при пространственном разделении образца и катализатора 5 % Pd/C. Пленку длиной 12 см располагали вдоль центральной оси реакционного сосуда, а на дно помещали стеклянную чашечку с 5 мг 5 % Pd/C. Активацию водорода проводили нагреванием системы в

атмосфере водорода с добавкой трития (9:1) при давлении 5,9 Па до температуры до 335 К в течение 25 мин. 5 % Pd/C использовали без предварительной обработки (1), а также с предварительной обработкой водородом в условиях: 6 Па, 335 К, 25 мин (2); 3,5 кПа, 335 К, 25 мин (3); 4 кПа, 410 К, 40 мин (4). После введения тритиевой метки оценивали радиоактивность пленок сканированием на приборе БетаХром. Очистку от органических загрязнений проводили кратковременным погружением пленки в ацетон, затем избавлялись от лабильного трития выдерживанием образцов в воде в течение 2–3 недель с контролем радиоактивности промывной воды. Распределение радиоактивности на поверхности пленки фиксировали при помощи цифровой авторадиографии на приборе Cyclone Plus с программным обеспечением OptiQuant.

В результате методом каталитического гидрогенолиза при непосредственном контакте ФБNa с катализатором 5 % Pd/C удалось получить [^{3}H]ФБNa с удельной радиоактивностью 27 Ки/моль, а при пространственном разделении – 0,61 Ки/моль, причем во втором случае помимо [^{3}H]ФБNa также наблюдали образование гидрированного продукта с удельной радиоактивностью 0,85 Ки/моль. В дополнительных экспериментах с активацией водорода на вольфрамовой проволоке получен [^{3}H]ФБNa с удельной радиоактивностью 24 и 29 Ки/моль при 77 и 295 К соответственно. Таким образом, получены свидетельства не только спилловера по поверхности активированного угля, но и через газовую фазу с сохранением активными частицами водорода реакционной способности. Анализ продуктов реакции, протекающей на углеродной подложке, выявил отсутствие продуктов гидрирования, и весь нелабильный тритий содержался в составе изотопно замещенного водорода в ароматических кольцах ФБNa. Это подтверждает электрофильный механизм реакции ФБNa с активным водородом [1], то есть реакционная частица, находящаяся на поверхности угля, существует и перемещается в форме катиона. Наличие продуктов гидрирования при нанесении ФБNa на стеклянные стенки реактора соответствует закономерному предположению о переносе водорода через газовую фазу в радикальной форме.

Реакция активированного на 5 % Pd/C водорода с полимерными пленками явилась аналогичной эксперименту с ФБNa по исследованию спилловера через газовую фазу и подтвердила факт переноса реакционного водорода на расстояние до 13 см. Обнаружено, что степень предварительной подготовки катализатора существенно влияет на его эффективность в образовании и десорбции активного водорода. Так, удельная поверхностная радиоактивность очищенных от лабильных загрязнений пленок изменялась при переходе от степени подготовки катализатора (1) к (4) для ПА от 0,016 до 0,14 мкКи/см^2, для ПЭ от 0,0021 до 0,0050 мкКи/см^2, для ПЭТФ от 0,0048 до 0,015 мкКи/см^2. По-видимому, предварительная подготовка катализатора способствует удалению кислородсодержащих групп с поверхности активированного угля, увеличивая удельную поверхность и доступность адсорбционных центров молекулам водорода. Известно, что наличие функциональных групп значительно увеличивает эффективность углеродных материалов к спилловеру водорода, однако их количество не имеет существенного значения при низком давлении водорода [2], что подтверждается в настоящем исследовании. Различная эффективность активного трития во взаимодействии с пленками ПА, ПЭ и ПЭТФ связана с влиянием строения и функциональных групп полимера на средний энергетический барьер реакции, который составил

21, 30 и 12,5 кДж/моль соответственно. В молекулах ПЭ может происходить лишь изотопное замещение водорода на тритий, которое затруднено в отсутствие облегчающих эту реакцию групп. При реакции с ПЭТФ образуются как продукты изотопного замещения в ароматическом кольце и в алифатическом фрагменте, так и продукты гидрирования, которые, по-видимому, превалируют, что отражается в энергии активации реакции. Наиболее высокая степень замещения водорода на тритий в ПА объясняется наличием амидной группировки, которая способствует протеканию этой реакции.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИМГАН В.П. Шевченко, К.В. Шевченко, И.Ю. Нагаеву за предоставленные материалы и ВЭЖХ анализ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00589).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шевченко В.П., Разживина И.А., Чернышева М.Г. и др.** // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 3. С. 264–271.
2. **Chung T.-Y., Tsao C.-S., Tseng H.-P. et al.** // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 441. P. 98–105.

МОРФОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА

Райская Е.А., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: kanewa@rambler.ru

Углеродные материалы (УМ), характеризующиеся на микроуровне волокнистой или нитевидной морфологией, вызывают значительный интерес в связи с перспективами их использования в качестве основы для получения композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами, устройств для аккумуляции водорода и хранения электрической энергии. В зависимости от условий синтеза удается в широких пределах варьировать как их морфологию, так и функциональные свойства [1–3].

В данной работе рассмотрены возможности получения УМ различной морфологии в ходе разложения метана на фехралевой проволоке, нагреваемой электрическим током до температуры 1100°С. При этом изучено влияние природы инертного газа, используемого для разбавления метана, а также нагрева постоянным или переменным током.

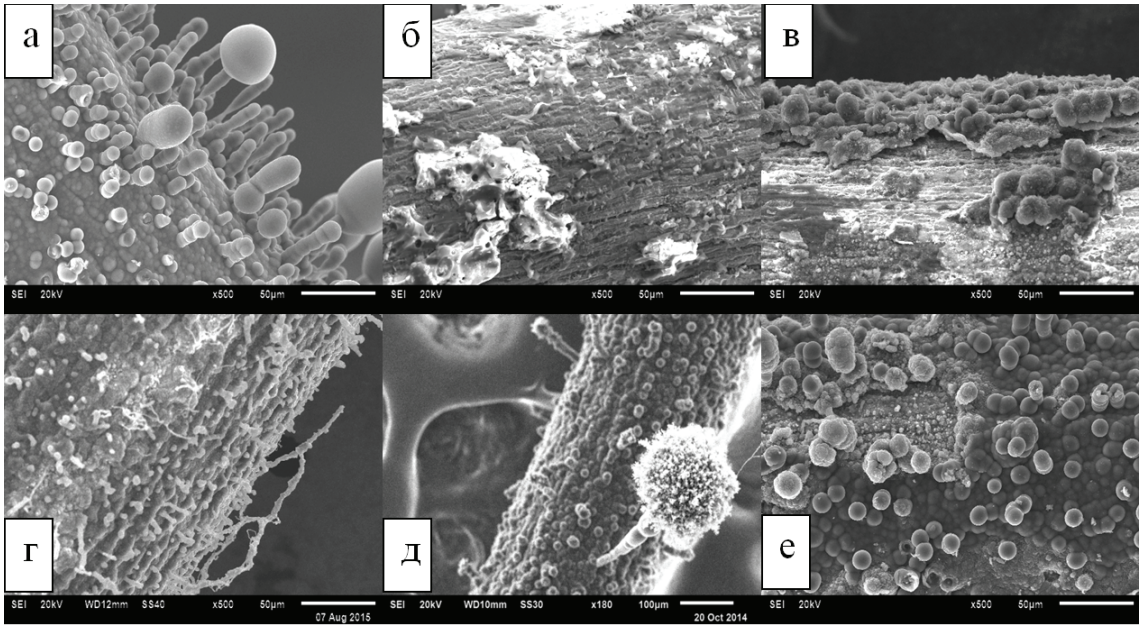


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения углеродных материалов, образующихся на поверхности фехралевой проволоки при ее нагреве постоянным (*а*, *б*, *в*) и переменным (*г*, *д*, *е*) током, при пиролизе метана в смеси с инертным газом (*а*, *г* – азот; *б*, *д* – аргон; *в*, *е* – гелий)

При нагреве переменным током максимальный выход УМ достигается для смеси метан-аргон, а минимальный для смеси метан-гелий. При замене переменного тока на постоянный максимальный выход УМ достигается для смеси метан-азот, а минимальный в среде метан-аргон. По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) за счет варьирования условий пиролиза

метана могут быть получены УМ как минимум трех морфологических видов: индивидуальные нити с неровной внешней поверхностью (рис. 1*а*, *е*); рыхлые «губки» (рис. 1*б*, *в*) и углеродные образования необычной одуванчиковой формы (рис. 1*д*).

ЛИТЕРАТУРА

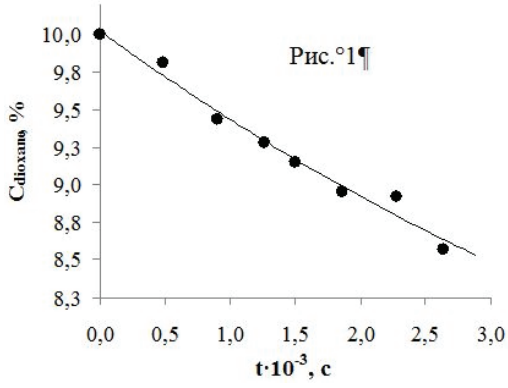
1. **Resasco D.E., Herrera J.E., Balzano L.** // Journal of nanoscience and nanotechnology. 2004. V. 4. N 4. P. 1–10.
2. **Гаврилов Ю.В., Гришин Д.А., Джиан Х. и др.** // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 9. С. 1686–1691.
3. **Chen P., Zhang H.-B., Lin G.-D. et al.** // Carbon. 1997. V. 35. N 10–11. P. 1495–1501.

КОНКУРЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНТЕРКАЛАНТОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ В НИТРАТ ГРАФИТА

Ракша Е.В., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю.
(ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк)
e-mail: m.savoskin@yandex.ru, elenaraksha411@gmail.com

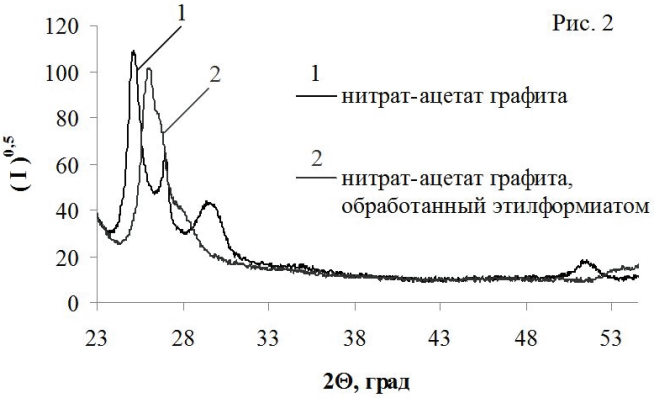
Впервые получены тройные соединения соинтеркалирования графита (ТССГ) с органическими веществами путем внедрения в нитрат графита уксусной кислоты, диоксана, этилформиата, ацетонитрила. Структурные характеристики полученных соинтеркалатов исследованы методом рентгенофазового анализа. Для всех ТССГ определены значения периода идентичности и высота заполненного интеркалантами слоя. Показано, что варьирование природы органических соинтеркалантов позволяет управлять стабильностью/лабильностью соединений такого типа.

Полученные ТССГ обладают высокой способностью к вспучиванию при нагревании в режиме термоудара (900°С). Переход от нитрата графита к бинарным и далее к тройным соединениям интеркалирования ведет к последовательному повышению коэффициента вспучивания. Коэффициент вспучивания полученных ТССГ превышает 350 $см^3/г$, слабо зависит от исходного соотношения органических соинтеркалантов и симбатно возрастает с увеличением высоты заполненного интеркалантом слоя в графитовой матрице.



Методом ЯМР ^1H спектроскопии исследован обмен интеркалантов для бинарных соединений соинтеркалирования с молекулами среды в этаноле, этилформиате и др. Показано, что такие реакции протекают довольно быстро. Так при обработке свежеприготовленного бинарного соединения нитрата графита с ацетонитрилом 10 % раствором диоксана в CH_2Cl_2 по данным ЯМР ^1H спектроскопии уже в течение часа наблюдается заметное уменьшение концентрации диоксана в растворе (рис. 1) при одновременном высвобождении ацетонитрила. При обработке растворителем (например, этанолом, CH_2Cl_2) свежеприготовленных ТССГ, содержащих по данным гравиметрии от 30 % до 50 % внедренных соединений, также происходит частичное высвобождение органических соинтеркалантов в раствор, которое заканчивается уже в течение 1 ч.

В результате выдерживания нитрата-ацетата графита в чистом этилформиате в течение 120 ч помимо высвобождения уксусной кислоты наблюдается структурная реорганизация интеркалата, приводящая, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2), к уменьшению высоты заполненного слоя в образующемся ТССГ, что свидетельствует о проявлении весьма сильных взаимодействий в слое интеркаланта.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рахметулина Л.А., Финаенов А.И., Яковлев А.В., Забудьков С.Л.
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия)
e-mail: lidiyarah@mail.ru

Актуальность создания металл-углеродных композитов обусловлена интенсивным использованием композиционных материалов и расширением области применения. В настоящее время ведутся разработки по упрощению технологического процесса получения таких композитов.

Основные технологические этапы формирования металл-углеродного композита включают следующие технологические операции: активация углеродного материала в растворах, содержащих в своем составе дорогостоящие металлы, такие как платина и палладий, создание медных кластеров, нанесение медного слоя из растворов химического меднения [1–3].

В статье описаны основные технологические принципы формирования металл-углеродных композитов. Наиболее распространенным способом металлизации углеродных материалов, обеспечивающим хорошую адгезию металлического покрытия, является химическое нанесение тонкого (от 1 мкм) слоя металла с последующим гальваническим наращиванием до необходимой толщины. Сравнение общепринятой технологии со способом беспалладиевого меднения диэлектриков действительно показывает, что возможно снижение стадий производственного цикла, исключение дорогостоящих реагентов и снижении себестоимости продукции, при получаемых сопоставимым палладиевой технологии свойств покрытия. Беспалладиевые способы активации углеродного материала являются перспективными и экономически выгодными. На рис. представлены схемы меднения углеродных материалов.

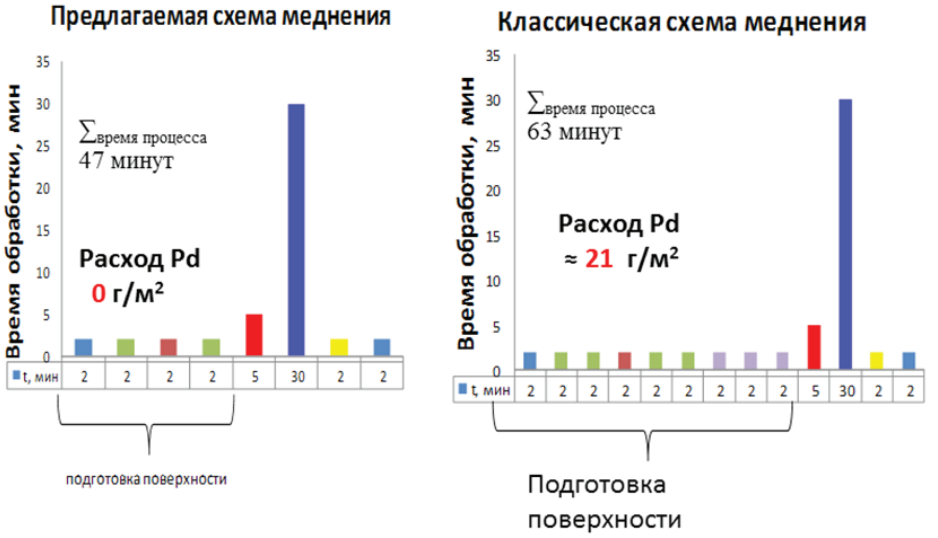


Рис. Предлагаемая и классическая схемы меднения углеродных материалов

Разработан состав раствора активации на основе одновалентной меди позволяющий исключить в традиционных технологиях меднения углеродных материалов и диэлектриков операцию сенсибилизации с одновременной заменой растворов активации на основе

драгоценных металлов (палладий, платина, серебро).

Данный способ является основой принципиально новой технологии металлизации углеродных материалов и диэлектриков, позволяющий сократить стадийность технологического процесса, снизить общий расход вод, сократить производственные площади и время производственного цикла, увеличить производительность линии [4–5].

В работе в качестве объектов исследования были использованы графитовые электроды, изготовленные из графитовой фольги фирмы «Графлекс». Исследованы пористость и микроструктура образцов из углеродного материала после различных этапов обработки. В ходе работы исследованы основные этапы формирования микроструктуры композита. Рассмотрены микрорельефы модифицированной нанослоями меди поверхности углеродного материала по предлагаемой схеме.

Таким образом, наибольшей сплошностью и равномерностью обладают образцы, полученные с помощью активирования в растворе на основе одновалентной меди. Степень кристалличности осадка, количество пор, их глубина возрастают при замене стандартного электролита активации (хлористое олово, нитрат серебра) на раствор одновалентной меди. Эти подложки имеют большее число центров кристаллизации, а технология формирования структуры намного проще и дешевле, чем в случае использования комплексных и кислотных электролитов: использование раствора на основе одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций для подготовки поверхности углеродного материала при химической металлизации.

И как следствие, образцы из углеродного материала марки «Графлекс», обработанные в растворе одновалентной меди, приобретают более развитую поверхность с большим количеством центров кристаллизации, чем при активации поверхности кислым раствором хлорида олова и спиртовым раствором нитрата серебра. При этом использование раствора одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций на этапе подготовки поверхности к химической металлизации. Нанесение химическим способом медного подслоя позволяет получать при последующем электрохимическом наращивании качественные блестящие медные покрытия.

Обработка в разработанных растворах на основе меди, обеспечивает закрепление необходимого количества активатора на поверхности и достаточно высокую адгезию металла покрытия к подложке. Пористость покрытия равнораспределена по всей поверхности и имеет одинаковое значение.

Полученные по предлагаемой технологии медные покрытия сопоставимы по своим свойствам с покрытиями, полученными по традиционной технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рахметулина Л.А., Закирова С.М., Соловьёва Н.Д. и др.** // Дизайн. Материалы. Технология. 2014. № 5 (35). С. 74–78.
2. **Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Пятачкова Т.В., Пятачков А.А.** // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13. № 4. С. 21–31.
3. **Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Финаёнов А.И., Неверная О.Г.** // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение: материалы I Международной научно-практической конференции. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В. 2015. С. 185–186.
4. **Рахметулина Л.А., Гоц И.Ю.** Перспективная технология металлизации углеродного волокна // Участники школы молодых ученых и программы УМНИК: сб. трудов XXVI Междунар. науч. конф.: в 2 ч. Ч. 2. Саратов: СГТУ. 2013. С. 35–37.
5. **Попова С.С., Гоц И.Ю., Закирова С.М., Рахметулина Л.А.** // Вестник Саратовского государственного технического университа. 2012. № 3 (67). С. 86–91.

ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР

Ребров А.К.
(ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: rebrov@itp.nsc.ru

Пути цивилизации существенно определяются созданием новых материалов и методов модификации поверхностей. Современные нанотехнологии имеют в этом первостепенное значение, в частности, основанные на газодинамических методах. Сюда можно отнести молекулярную эпитаксию, газодинамическое напыление, молекулярное газоструйное осаждение, физико-химическое осаждение из высокоскоростного потока. Газоструйное осаждение (ГО) есть типичный молекулярно-газодинамический процесс, в котором определяющая роль принадлежит баро- и термодиффузии, инициированным градиентами в потоке газовой смеси. Информативное описание ГО дано в работах [1, 2].

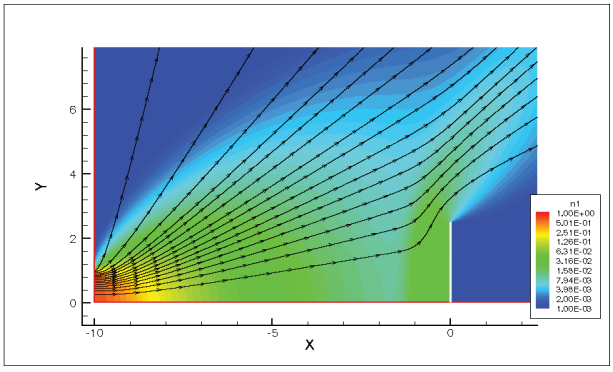


Рис. 1. Результат моделирования струи методом прямого статистического моделирования

Концепция газоструйного осаждения иллюстрируется рис. 1, где показаны линии тока газа, взаимодействующего с подложкой, для частного случая сверхзвукового расширенияв вакуум из звукового сопла. Прямое статистическое моделирование является мощным аппаратом для моделирования течений в свободно-молекулярном и переходном к сплошному режимах течения [3].

В Институте теплофизики СО РАН накоплен богатый опыт исследований газоструйного синтеза тефлоновых полимерных плёнок из потока продуктов термического разложения фторопласта в виде политетрафторэтилена [4]. Идеи и опыт исследования термической активации при многократном столкновении молекул исходных газов с горячими поверхностями были использованы для синтеза алмазных структур. Синтез искусственного алмаза газофазными методами имеет богатую историю. От лабораторных исследований к промышленному применению привели методы синтеза алмазных плёнок при горячепроволочной активации (hot wire chemical vapor deposition), при использовании электродуговой плазмы, использовании плазмы высокочастотных разрядов. Описываемый в данной работе метод является газоструйным по существу, и он обладает рядом неоспоримых преимуществ, из которых главным является уникальная возможность весьма широких вариаций параметров, определяющих технологический процесс: удельного массового потока рабочих газов, их скорости, температуры, теплосодержания, давления. Предложенный метод восходит к экспериментам Спицина Б.В, одного из пионеров химического осаждения алмаза из паров (CVD) [5, 6], конкретнее, к эксперименту с раздельной подачей газов: водорода по вольфрамовому каналу и метана по боковому капилляру. Скорость осаждения на алмазной подложке тогда достигнута величины 1 мкм/ч.

К настоящему времени построены модели химической кинетики синтеза алмазной кристаллической структуры для условий, когда главными «участниками» процесса являются фрагменты CH_3 и H. Возникает вопрос, как может сформироваться метастабильная фаза при умеренной температуре и давлении. Объяснение даёт термодинамическое рассмотрение на нано-масштабах. Рост микрофазы можно обосновать, используя уравнение Лапласа и термодинамическую фазовую диаграмму. Давление в наноразмерном кластере, если такой сформируется, достигает величины, имеющей место при рождении алмаза в природе или в технологиях сверхвысокого давления. Таким путём создаются условия рождения алмазной фазы при окружающем низком давлении.

В наших экспериментах создавались условия синтеза алмазных структур газодинамическим методом. Схема одного из экспериментов показана на рис. 2. Условия следующие: давление в камере осаждения – 2600 Па, температура вольфрамовой спирали 2400 К, температура экрана 1800 К, температура подложки 1100 К, расход водорода 25 см^3/с, концентрация CH_4 1 %. Осаждались кристаллы преимущественно с гранями (111) со средними размерами 2–3 мкм. На рис. 3 показана морфология осаждения кристаллов в упомянутых экспериментах.

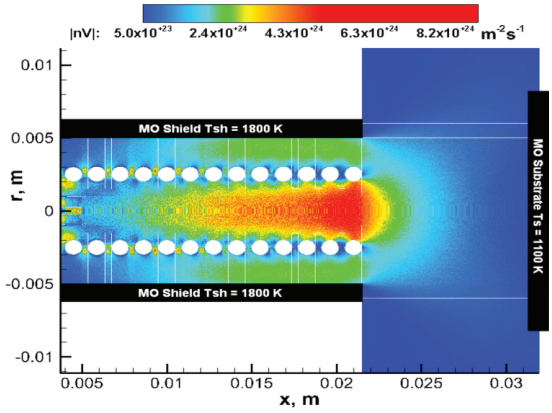


Рис. 2. Вариант схемы реактора с расчётной визуализацией концентрации атомарного водорода

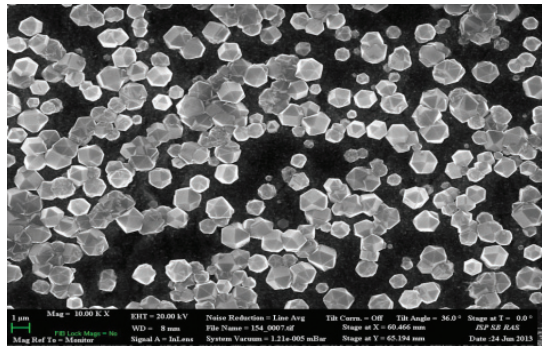


Рис. 3. Фотография выращенной алмазной пленки, полученная со сканирующего электронного микроскопа

Реактор, иллюстрированный на рис. 2, был использован в схеме с подачей водорода по нему в количестве 25 нсм^3/с и отдельной подачей смеси CH_4 + 25 нсм^3/с H_2 по капилляру диаметром 3 мм, установленному под углом около 45°. Скорость роста увеличивалась с увеличением концентрации CH_4: 1,5; 15; 20 мкм/ч для концентраций 0,26; 0,4; 0,53 %.

Последующие серии экспериментов проводились с реакторами, обеспечивающими осесимметричную подачу чистого водорода и смеси CH_4 + 25 нсм^3/с H_2. Серьёзное внимание было уделено сокращению рассеяния тепла в реакторе. Была разработана конструкция энергетически эффективного реактора, в котором активирующая вольфрамовая трубка окружена водоохлаждаемым медным полированным изнутри экраном. Между экраном и активатором предусмотрена полость для подачи изолирующего аргона, имеющего при рабочих температурах активатора коэффициент теплопроводности на два порядка меньший, чем у диссоциированного водорода.

В заключение, следует отметить нерешённые проблемы газодинамического синтеза алмазных структур. Это: коэффициенты взаимодействия активных фрагментов с наноразмерными структурами формирующегося алмаза, создание методов расчёта, объединяющих возможности прямого статистического моделирования и молекулярной динамики, исследование роли кластеров при формировании алмазных структур.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00061).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Halpern B.L., Tamagawa T., Di Y.** Jet vapor deposition for continuous lowcost manufacture of high temperature superconducting tape. In: Second-Generation HTS Conductors. 1999. P. 215–231.
2. **Rebrov A.K.** Review on gas jet deposition // Proc. of the 4th Intern. conf. on coating on glass. Braunschweig, Germany. 2002. P. 131.
3. **Иванов М.С., Рогазинский С.В.** Метод прямого статистического моделирование в динамике разреженного газа. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР. 1988. 117 с.
4. **Rebrov A.K., Schischkin A.V., Timosheenko N.I.** // Plasma Process. Polym. 2005. V. 2. N 6. P. 46.
5. **Spitsin B.V.** In: Handbook of Crystal Growth. Thin films and epitaxy. Part B: Growth Mechanisms and Dynamics. Ed. by D.T.J. Hurle. Amsterdam, Elsevier. 1994. V. 3. P. 401.
6. **Angus J.C., Will H.A., Stanko W.S.** // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 2915-22.

ЛОКАЛЬНО-АЛЛОТРОПНЫЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА

Рудь А.Д., Корниенко Н.Е., Кирьян И.М., Кириченко А.Н., Кучеров А.П.
(Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина;
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина;
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
Институт структурных информационных технологий, г. Киев, Украина)
e-mail: rud@imp.kiev.ua

Для некристаллических, а также наноструктурных состояний вещества в условиях отсутствия строгих требований периодичности в расположении атомов и возможных нарушений дальнего порядка могут реализоваться более широкие возможности квантово-химического взаимодействия атомов и их структурного упорядочения [1, 2]. Эта фундаментальная проблема связана с вопросом повышения прочности и пластичности материалов. Особенно интересным является вопрос о локальном возникновении более прочных химических связей (ХС) по сравнению с кристаллами. На примере углерода как модельного объекта, который имеет широкий спектр аллотропных модификаций в зависимости от типа sp-гибридизации валентных электронов – графит, алмаз, карбин, фуллерены, УНТ, а также может быть получен в аморфном состоянии, – в докладе рассмотрен новый структурный класс материалов, который предлагается характеризовать как локально-аллотропные структуры.

В работе исследована эволюция локального атомного окружения углерода при механоактивационной (МА) обработке графита в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette P6 (400 об/мин, соотношение масс шаров и образца 30:1, энергонапряженность 2,42 Вт/г). По результатам рентгеноструктурных исследований (MoKα) рассчитаны экспериментальные структурные факторы, на основе которых обратным методом Монте-Карло были реконструированы модельные атомные конфигурации материала, полученного после разного времени помола (0,5; 1; 2; 3,5 и 10 ч). Расчеты конфигурации проводились для 4000 атомов углерода с использованием программы RMCPow v.2.4. Показано, что в распределении валентных углов связи уширение пика графита ~ 120° наблюдается после 0,5–1 ч МА с появлением широкого пика ~ 57°, который постепенно усиливается и смещается в сторону больших углов (рис. 1*а*).

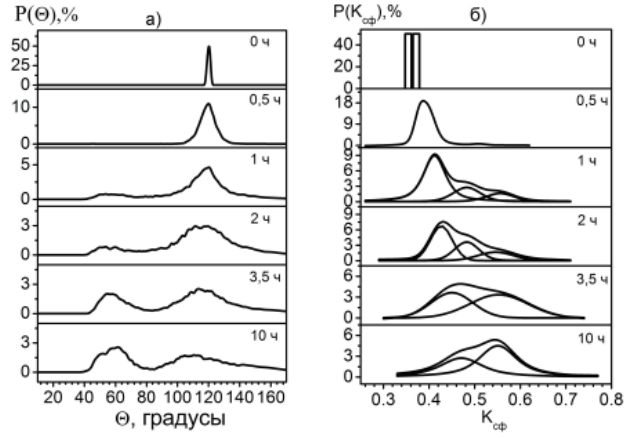


Рис. 1. Распределение валентных углов связи (а) и коэффициента сферичности полиэдров Вороного (б) для МА графита

Локальное атомное окружение в модельных конфигурациях было изучено с помощью анализа полиэдров Вороного (ПВ) с использованием пакета программ, разработанных В.П. Волошиным [3]. Построенные ПВ характери-

зуются широким распределением топологических и метрических характеристик, что указывает на неоднородность атомного строения полученного в процессе МА аморфного материала. Координационные полиэдры имеют неправильную форму и содержат большое число 5-угольных граней. Особый интерес представляет анализ коэффициента сферичности $K_{сф}$ ПВ, эволюция которого от значений, типичных для графита (0,35 и 0,37), до свойственных системе случайных точек (0,57) показана на рис. 1*б*. Заслуживает внимания тримодальный вид распределения $K_{сф}$ для 1 ч и 2 ч помола. При этом наиболее интенсивный субпик находится в положении неупорядоченного графита, второй – неупорядоченной тетраэдрической сетки, соответствующий искаженному алмазу (0,46), а третий – в месте, характерном для случайной системы точек. С увеличением времени помола до 3,5 ч распределение $K_{сф}$ принимает бимодальный характер с преобладанием «алмазной» компоненты, а в дальнейшем происходит перераспределение интенсивности максимумов. Таким образом, $K_{сф}$ ПВ можно рассматривать в качестве параметра топологического ближнего атомного порядка аморфных структур [4, 5].

Анализ $K_{сф}$ позволяет характеризовать изменения локальной структуры углерода при МА: до 1 ч МА материал имеет графитоподобный тип ближнего порядка, после 2 ч появляется алмазоподобная компонента, которая увеличивается до 3,5 ч помола и уменьшается при дальнейшей МА. Поведение $K_{сф}$ коррелирует с положением 2-го максимума в распределении валентных углов (рис. 1*а*), который сдвигается от 120° до 109,47°, типичного для алмаза. Таким образом, в процессе МА возникают пространственно-неоднородные конфигурации, в которых атомы углерода пребывают в различных типах sp-гибридизации, что приводит к формированию локально-алотропных состояний углерода.

Локальное возникновение различных графитоподобных состояний электроразрядного лукообразного углерода (ЛОУ) с множеством графитоподобных оболочек подтверждается дублетной структурой дифракционных рефлексов (002), (101) и (110), а также наблюдением сверхструктурного рефлекса (001), запрещенного в кристаллическом графите. При этом ряд компонент рефлексов (101), (110) и (112) показывают уменьшение межплоскостных расстояний d. Более того, на высокоугловом плече основного рефлекса (002) графитоподобных состояний наблюдается дополнительная компонента, которую можно объяснить гофрировкой графеновых плоскостей, предшествующей образованию локальной алмазоподобной структуры (АПС). Образование АПС при МА графита подтверждается наблюдением между рефлексами (100) и (101) графита нового дополнительного рефлекса в положении рефлекса (111) алмаза (см. рис. 2*а*). Он усиливается с ростом времени МА и достигает максимума при t = 3,5 ч. При этом на дифрактограммах наблюдались также рефлексы, которые можно связать с появлением локальных упаковок ромбоэдрического графита, и слабые сверхструктурные рефлексы, возникающие при возрастании размеров элементарных ячеек в 2 раза. Наблюдался и рефлекс новой углеродной структуры в области $\sin\theta = 0{,}263$, превышающий по интенсивности соседний рефлекс графита (110) (вставка на рис. 2*а*). Отметим, что все эти рефлексы достигают максимальной интенсивности при МА 2–3,5 ч.

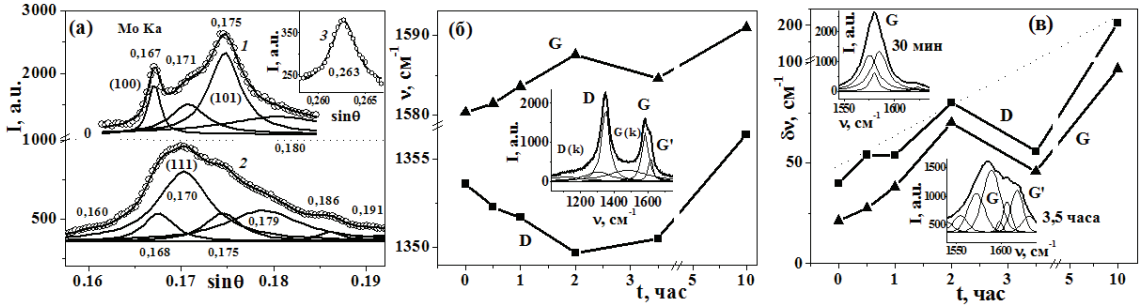


Рис. 2. Результаты численного разложения на отдельные компоненты гауссовой формы максимумов рентгенограмм в области рефлексов (100) и (101) поликристаллического графита (*1*) и после МА 2 ч (*2*) и 3,5 ч (*3*, вставка) (а), а также полос D и G в спектрах КР после МА 3,5 ч (б) и полос G после МА 30 мин. и 3,5 ч (в) (вставка) и зависимости частот (б) и полуширин (в) основных компонент D-и G-полос от времени МА

Возникновение АПС при МА графита подтверждается и спектрами КР (возбуждение 514,5 нм). Обнаружено уменьшение частот ν D- и G-полос, а также их полуширин δν от 70–80 см$^{-1}$ до 45–55 см$^{-1}$ при времени МА 3,5 ч, что иллюстрируется рис. 2*б*, *в*. Это указывает на промежуточное упорядочение вещества, связанное с образованием АПС, что подтверждается возрастанием интенсивности D-полосы примерно в два раза перед последующим сильным ее уширением и ослаблением в процессе аморфизации углерода. На вставках рис. 1*б*, *в* показана также структура D-и G-полос при времени МА 3,5 ч, а также усложнение структуры G-полосы с ростом времени МА, связанное с возникновением разных локальных аллотропных состояний углерода. Возникновение включений АПС согласуется с наблюдением дополнительных полос D(k) 1120–1240 см$^{-1}$ (и полос G(k)), соответствующих колебаниям алмаза (графита) на границе зоны Бриллюэна, а также полос обертонов 2D(k). На измененное состояние графита при его МА указывает также начальное усиление интенсивности G-полосы при мощности возбуждения 0,1 мВт. Характерной особенностью локально-аллотропных структур углерода есть их взаимосвязь с новыми электронными состояниями, которые проявляются в КР- и ИК-спектрах, а также в рентгенограммах МА графита и в ЛОУ.

Локальная структура МА графита была изучена также с помощью электронной микроскопии высокого разрешения с использованием методики, позволяющей непосредственно видеть электронные оболочки атомов [6]. Супердифракционная разрешающая способность получена за счет опорного изображения с двойной дифракцией, которое удаляется из основного сигнала. На изображениях, полученных от МА графита в течение 2 ч, присутствуют гофрированные графеновые слои с несколь-

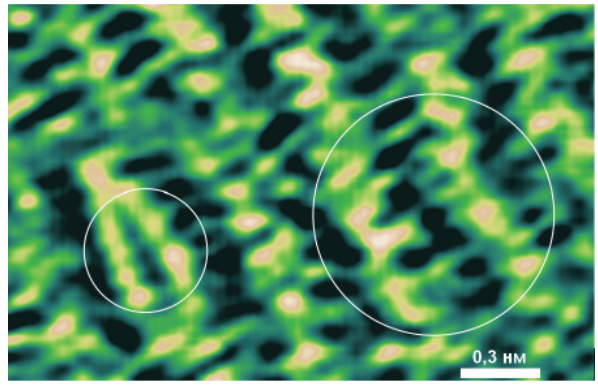


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение локально-неоднородной структуры аморфного материала, полученного МА графита в течение 10 часов

ко увеличенным межплоскостным расстоянием. Дальнейшее увеличение времени МА приводит формированию локально-неоднородной структуры (рис. 3), в которой одновременно присутствуют участки с межплоскостными расстояниями, близкими как к разупорядоченному графиту, так и алмазу. При этом следует отметить, что часть атомов расположена на расстояниях ~ 0,9–1,2 А°, которое существенно меньше свойственного алмазу, графену и карбину (1,28 А°).

Механизмы образования локально-аллотропных структур углерода связаны с возбуждением высоких колебательных состояний при нелинейном резонансном взаимодействии (НРВ) колебательных мод и усилением колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [7]. Эффективность НРВ аномально усиливается из-за интенсивных упруго-пластических деформаций графита при его МА и пространственного накопления эффектов. В целом сильные КЭВ ведут к развитию неустойчивости конденсированных сред с нарушением их пространственной однородности [8], изменению электронных состояний и химических связей. При этом может локально возникать гигантское внутреннее самосжатие, что и ведет к аномальному уменьшению расстояния между атомами углерода. Интересно, что могут образовываться ранее неизвестные состояния углерода, объединяющие квазижидкое и квазитвердое состояния, часто близкие к критическим.

ЛИТЕРАТУРА

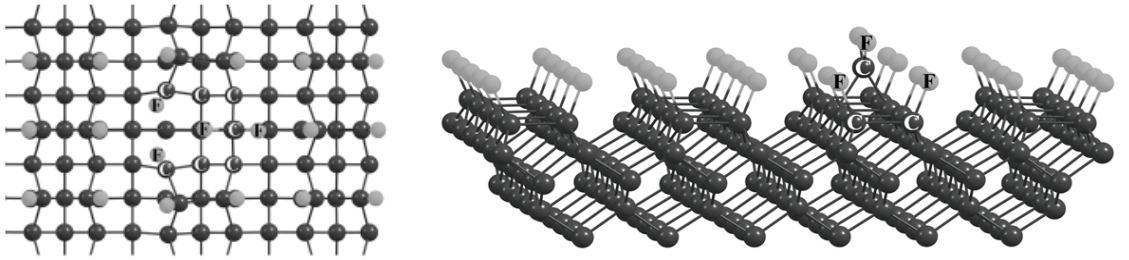
1. **Корниенко Н.Е.** // Вестник Киевского университета, сер. физ.-мат. наук. 2006. № 2. С. 438–451.
2. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** // Сб. докл. Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск. 2011. Т. 1. С. 26–28.
3. **Medvedev N.N., Voloshin V.P., Luchnikov V.A., Gavrilova M.L.** // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1676–1692.
4. **Rud A.D., Kiryan I.M.** // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 38. P. 1–7.
5. **Rud A.D., Kiryan I.M., Lakhnik A.M.** // Materials Science. Mesoscale and Nanoscale Physics. 2014. 15 p. (http://arxiv.org/abs/1412.1982).
6. **Кучеров А.П., Лавровский С.Е.** // Інформаційні технології та спеціальна безпека. 2016. № 1. С. 73–79.
7. **Корниенко Н.Е., Кулиш Н.П., Алексеев С.А. и др.** // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. № 5. С. 803–814.
8. **Корниенко Н.Е., Григорук В.И., Корниенко А.Н.** // Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 953–954.

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ

Рязанова А.И.[1], **Львова Н.А.**[1], **Ананьина О.Ю.**[2]
([1]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]Запорожский национальный университет, г. Запорожье, Украина)
e-mail: ryazanova@phystech.edu, nlvova@tisnum.ru, ananyina@znu.edu.ua

Синтетические монокристаллы алмаза являются важными материалами для многих областей высоких технологий. Необходимым условием надежного функционирования элементов из синтетического алмаза является высокое совершенство поверхности. Кроме того, важной задачей является создание поверхностных рельефных структур с заданными геометрическими характеристиками. В настоящее время перспективным методом подготовки поверхности алмаза является реактивное ионное травление с использованием плазмы различного состава. Авторы работ [1, 2] разработали и исследовали реактивное ионное травление поверхности (100) синтетического монокристаллического алмаза при использовании двухступенчатого процесса. Процесс обработки состоял из чередующихся этапов травления поверхности в среде SF_6 и пассивации в среде CF_4. Активными частицами, участвующими в химическом взаимодействии с поверхностью, в данном случае являются атомарный фтор, а также радикалы CF_2 и CF_3.

В данной работе методами квантовой химии исследовалось химическое взаимодействие F, CF_2 и CF_3 с точечными дефектами на реконструированной поверхности алмаза C(100)-(2×1): моновакансией, дивакансией, адатомом. Моделирование проводилось с использованием полуэмпирических расчетных схем, входящих в программный пакет MOPAC2012 [3]. В качестве модельных объектов использовался кластер $C_{195}H_{112}$, оборванные связи на краях кластера были насыщены атомами водорода. Моделирование точечных дефектов проводилось путем удаления атомов углерода из центральных димеров на поверхности кластера или присоединении к ним дополнительных атомов.



а *б*

Рис. Точечные дефекты на поверхности алмаза C(100)-2×1
с адсорбированными атомами фтора: (*а*) моновакансия, (*б*) адатом

Квантово-химические расчеты последовательной адсорбции атомарного фтора на чистой упорядоченной поверхности C(100)-(2×1) позволяют заключить, что поверхность покрывается монослоем фтора (1 ML), структура 2×1 сохраняется. Однако каждый атом углерода димера находятся в sp^3-гибридном состоянии и связан с одним атомом фтора (монофторидное состояние). Адсорбция дополнительного атома фтора приводит к появлению дифторидного комплекса на одном из поверхностных атомов углерода. Образование дифторидного состояния из монофторидного требует энергии активации 2,9 эВ и приводит к уменьшению полной энергии системы «поверхность 1 ML + F» на 0,20 эВ. Особенностью полученного состояния поверхности является

разрушение поверхностного димера и образование рядом расположенных моно- (CF) и дифторидного (CF_2) комплексов. Расчеты показали, что образование следующих дифторидных комплексов на соседних атомах углерода энергетически не выгодно, поскольку сопровождается увеличением энергии системы «кластер + F» на 0,47–2,65 эВ в зависимости от взаимного положения пар атомов фтора.

В настоящей работе обнаружено, что структура упорядоченного слоя 1,25 ML и более является нестабильной, из-за стерического отталкивания атомов фтора как одного, так и соседних дифторидных комплексов и, как следствие, возникших напряжений и деформаций (растяжений и сжатий) межатомных расстояний на поверхности. Таким образом, дифторидные состояния на упорядоченной поверхности алмаза являются одиночными комплексами в окружении монофторидных состояний. Расчеты показали, что вероятность образования дифторидных комплексов будет определять кинетику травления упорядоченной поверхности C(100)-(2×1). При взаимодействии атомарного фтора с поверхностным дифторидным комплексом CF_2 возможна десорбция в газовую фазу фрагмента CF_3 или молекулы тетрафторида углерода CF_4 согласно реакциям: $CF_2 + F \rightarrow CF_3$ или $CF_2 + 2F \rightarrow CF_4$, проходящим с понижением энергии на 1,00 эВ и 5,66 эВ соответственно. В результате на поверхности остается моновакансия. Согласно предварительным расчетам, наличие в газовой смеси фрагментов CF_2 и CF_3 затрудняет процесс травления упорядоченной поверхности атомарным фтором вследствие их высокой химической активности для преобразования дифторидных состояний атомов углерода в монофторидные.

При исследовании взаимодействия атомарного фтора с моновакансией на поверхности было обнаружено, что десорбция атома углерода от данного дефекта сопровождается уменьшением энергии на 2,97 эВ, на поверхности остается дивакансия. Если же к атомам области вакансии присоединится фрагмент CF_2 из газовой фазы, произойдет восстановление упорядоченной поверхности. Энергия связи фрагмента с кластером равна 3,72 эВ. Таким образом, расчеты методами квантовой химии указывают на возможность выравнивания поверхности алмаза при адсорбции радикалов CF_2 из газовой смеси. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными [4, 5].

Согласно предварительным расчетам, при реактивном травлении алмаза в атмосфере атомарного фтора возможно образование множества вакансий, появление которых инициирует дальнейшее образование линейных дефектов в виде «пустых» димерных рядов.

Взаимодействие свободного фтора с адатомом и связанным с ним дифторидным комплексом может проходить согласно реакциям $C_{M+1}H_NF_{n+2} + F \rightarrow C_MH_NF_n + CF_3$, или $C_{M+1}H_NF_{n+2} + 2F \rightarrow C_MH_NF_n + CF_4$, сопровождающимся понижением энергии на 1,51 эВ и 6,39 эВ соответственно. Таким образом, состояние адатома становится неустойчивым в присутствии свободного фтора в окружающей газовой фазе. Следует отметить, что наличие фрагментов фторида углерода в газовой смеси оказывает слабое влияние на уменьшение эффективности травления фтором участков поверхности, содержащих адатомы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 4.
2. **Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П. и др.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 57.
3. MOPAC2012, J.J.P.Stewart, Stewart Computational Chemistry, Version 12.357W, 14.083W (http://OpenMOPAC.net).
4. **Kunuku S., Sankaran K.J., Tsai C.-Y. et al.** // ACS Appl. Mater. Interfac. 2013. V. 5. P. 7439.
5. **Ando Y., Nishibayashi Y., Kobashi K. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 824.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ

Савватимский А.И., Онуфриев С.В.
(ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия)
e-mail:savva@iht.mpei.ac.ru

Тройная точка углерода (твердое тело-газ-жидкость), в отличие от металлов, имеет давление 120 ± 10 атм [1]. Для получения жидкого состояния углерода необходимо обеспечить создание давления выше указанного. Представлены эксперименты импульсного нагрева анизотропного пиролитического графита марки HAPG. За счет длительного отжига под давлением образцы HAPG содержат значительно меньше дефектов, таких как ступени скола, краевые дислокации и межзеренные границы. По литературным данным из графита HAPG методом отслоения легко получить графен. Микроструктура образцов HAPG изучалась Г.Е. Вальяно (ОИВТ РАН) методом растровой электронной микроскопии по стандартной методике (рис. 1, 2).

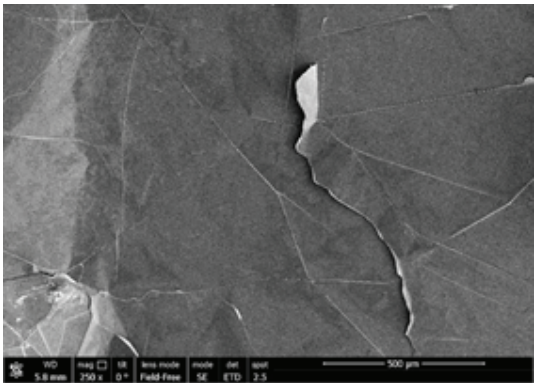


Рис. 1. Вид поверхности графита марки HAPG. Метка внизу – 500 мкм. Иногда наблюдаются обрывы слоев (как на данном фото)

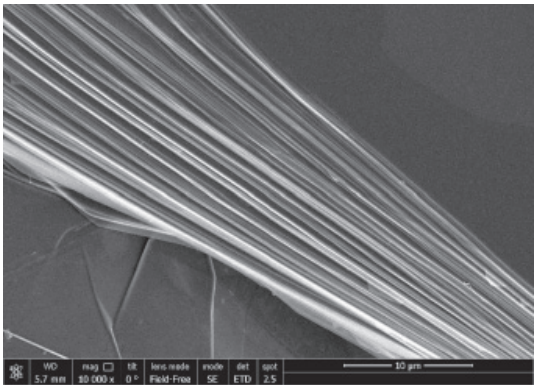


Рис. 2. Вид слоистой боковой поверхности образца, после среза и очистки. Метка внизу – 10 мкм

Образец графита (толщиной 15–30 мкм) зажимали между пластинами сапфира, а затем на боковые грани ячейки наклеивали изоляционные пластинки, толщиной 1,5–2 мм (рис. 3). Ячейку (с торцов) зажимали между двумя электродами. Таким образом, образец оказывался зажатым в замкнутом объеме. Нагрев и расширение образца при пропускании импульса тока приводили к росту давления в ячейке выше 120 атм, что необходимо для получения жидкой фазы углерода [1, 2]. Метод измерений и установка описаны в [8]. Температуру образца измеряли быстродействующим пирометром, описанным в [6], на длине волны 856 нм. Пирометр калибровали по температурной лампе СИ–10–300. Во время опытов перед пирометром помещали нейтральный светофильтр НС–7, пропускание которого измеряли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV–240. Для спектральной излучательной способности а-поверхности HAPG и для жидкого углерода на основании литературных данных было принято значение 0,6.

На рис. 4 сравниваются зависимости температуры HAPG от джоулевой энергии E, полученные в опытах с кварцевым стеклом (1) и сапфировой (2) ячейками. Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 4) говорит о правильности учета поглощения жидкой фазы сапфира.

Температура плавления HAPG для опыта в ячейке из кварцевого стекла составляет 4950 К, для сапфировой ячейки – 4850 К. Различие в $T_{пл}$ находится в пределах погрешности измерений. В обоих случаях удельная джоулева энергия в начале плавления (максимум в начале плато) равна E ≈ 11,5 кДж/г (стрелка на рис. 4). Потери тепла от нагретого графита в сапфир (при такой же скорости нагрева) рассчитывались ранее в [3] и составили ≈ 10 %. Тогда для введенной в образец энергии W к моменту начала плавления получим оценку W ≈ 10,5 кДж/г (в отличие от затраченной джоулевой E = 11,5 кДж/г). Это значение введенной энергии W ≈ 10,5 кДж/г для начала плавления согласуется с данными [3] для не очень высоких давлений (но, конечно, выше 120 бар).

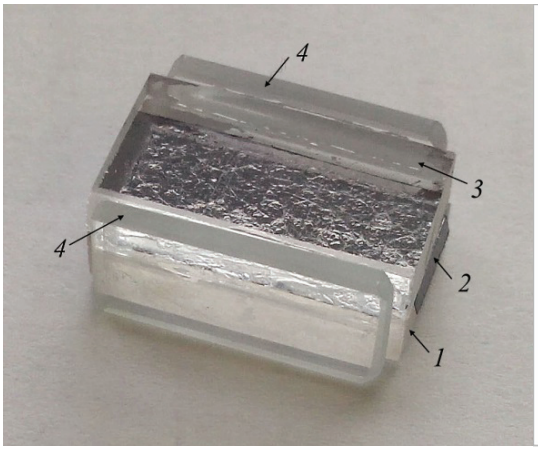


Рис. 3. Сапфировая ячейка с графитовым образцом HAPG (0,03×5×15 мм). Образец графита зажимался между двумя сапфировыми пластинами, толщиной 3,5 мм каждая:
1 – нижняя пластина лейко-сапфира;
2 – отогнутый на 90° кончик графита;
3 – верхняя пластина лейко-сапфира;
4 – приклеенные боковые стеклянные пластинки

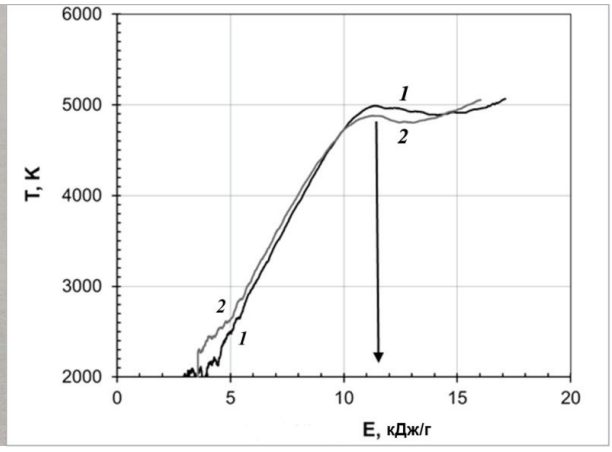


Рис. 4. Зависимости температуры образца HAPG от джоулевой энергии E при импульсном нагреве:
1 – кварцевая ячейка;
2 – сапфировая ячейка.
Стрелкой отмечено начало плавления. Импульсное давление (в начале плавления) оценено как 8 кбар

Первые эксперименты по измерению температуры плавления HAPG были опубликованы в [4]; была получена температура 4800 К. Дальнейшие эксперименты были продолжены при повышенном давлении (≈ 15 кбар), с целью измерения теплоты плавления графита HAPG. Повышение импульсного давления [5] достигалось применением специальной ячейки, обеспечивающей поджатие образца в двух перпендикулярных направлениях (рис. 5, 6).

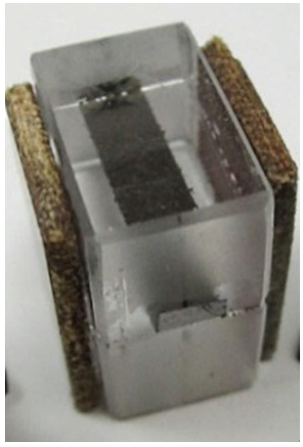


Рис. 5. Плоский зажатый образец графита HAPG (толщина кварцевых пластин 9 мм). Подводящие электроды прижимаются к торцам ячейки через мягкие прокладки индия, которые при плотном поджатии обеспечивают хороший контакт с электродами

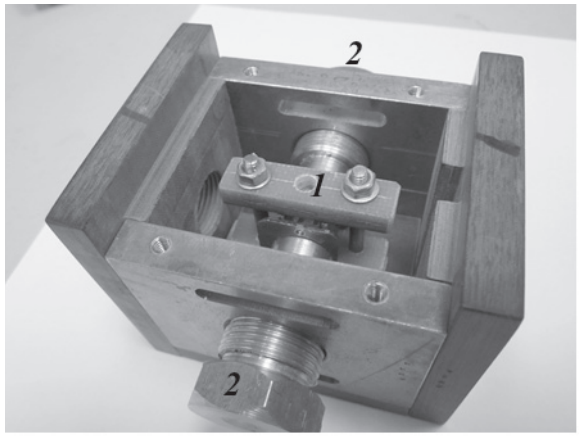


Рис. 6. После склейки образец (показанный на рис. 5) зажат в струбцине винтами (через изолирующие пластины 1), и затем зажат торцевыми винтами 2, служащими электродами. В центре пластины 1 видно отверстие для вывода свечения образца. Верхняя крышка с прозрачным окном (снята), защищает объектив

Окончание плавления не имело ярко выраженной точки перегиба на температурной кривой [5] (рис. 7), поэтому окончание плавления фиксировалось по максимуму на кривой напряжения U (рис. 7), как принято в импульсных экспериментах, не использующих пирометрию. Теплота плавления графита HAPG составляет 18−10,5 ≈ 7,5 кДж/г, меньше, чем для других марок графита (≈ 10 кДж/г). Указанное различие может быть объяснено, в основном, слабой связью между слоями в графите марки HAPG.

Теплоемкость HAPG при микросекундном нагреве графита представлена на рис. 8. Еще до плавления (4850 К) теплоемкость круто растет, начиная от T = 4500 К.

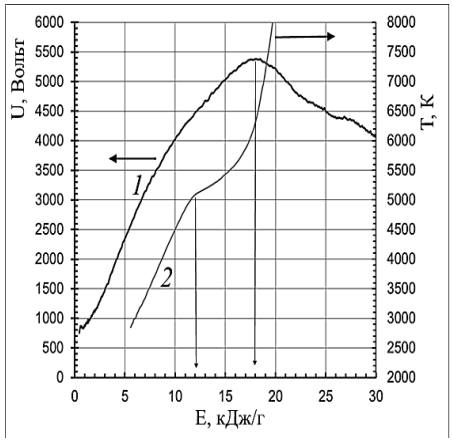


Рис. 7. Зависимость напряжения U на образце (*1*) и температуры T (*2*) от удельной введенной энергии E, для образца (рис. 5). Начало плавления фиксируется пирометром (кривая *2*) – 5000 К. Максимум на кривой U – определяет завершение плавления и начало жидкого состояния (E ≈ 18 кДж/г)

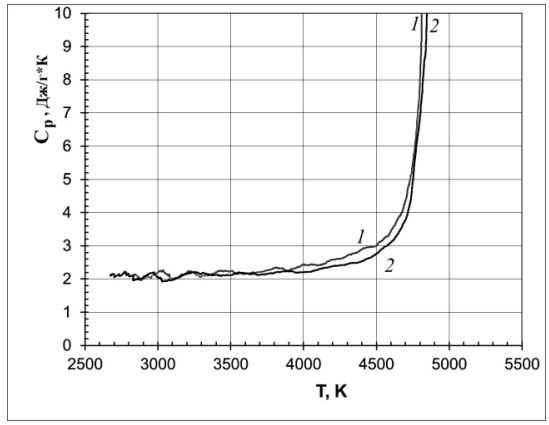


Рис. 8. [4]. Теплоемкость Ср графита HAPG в зависимости от температуры:
1 – сапфировая ячейка;
2 – кварцевая ячейка.
Измеренная температура плавления 4850 К.
Рассчитана для кривых, представленных на рис. 4

Теплоемкость карбида циркония, полученная при импульсном нагреве образцов с повышенным содержанием углерода ZrC + C, также показывает повышенный рост теплоемкости перед линией солидуса [8]. По-видимому, быстрый нагрев соединений приводит к крутому росту теплоемкости вблизи плавления, подтверждая предположение о зарождении парных дефектов Френкеля перед самым плавлением быстро нагреваемых веществ. При погрешности измерения теплоемкости 20–25 % крутой рост теплоемкости не может быть объяснен методическими неточностями.

Обсуждаемая методика импульсного нагрева током прошла многолетнюю экспериментальную проверку. Кроме получения равновесных экспериментальных данных (крайне важных) для длительно работающего оборудования, были получены данные о неравновесных эффектах. Учет последних существенен для кратковременных процессов объемного нагрева и для исследования конкретных научных задач в импульсной энергетике. Обзор основных результатов исследования углерода при импульсном нагреве (как электрическим током, так и лазером), изложен в двух книгах [3, 9].

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), грант № 14-50-00124.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.M., Spencer D.I.** // High Temp. Sci. 1976. V. 8. P. 81.
2. **Савватимский А.И.** Импульсный нагрев углерода // Сб. тр. Всероссийской конференции «Импульсная Сильноточная и Полупроводниковая Электроника – 2015». М.: ФИАН. 2015. С. 14–20.
3. **Савватимский А.И.** Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2014. 257 с.
4. **Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Kondratyev A.M.** // Carbon. 2016. V. 98. P. 534.
5. **Онуфриев С.В., Савватимский А.И.** Особенности высокотемпературных свойств графита HAPG в области плавления. Принято к публикации журналом Теплофизика высоких температур. 2016.
6. **Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M.** // High Temp – High Press. 2014. V. 43. P. 217.
7. **Савватимский А.И., Коробенко В.Н.** Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Издательский дом МЭИ. 2012. 216 с.
8. **Kondratyev A.M., Muboyajan S.A., Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I.** // J. of Alloys and Compounds. 2015. V. 631. P. 52.
9. **Savvatimskiy A.I.** // Carbon at High Temperatures (monograph). Springer Series in Materials Science. 2015. V. 134. P. 1–246.

УПРАВЛЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИОННЫМИ ЭФФЕКТАМИ В СОЕДИНЕНИЯХ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА: НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Ракша Е.В.
(Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк)
e-mail: m.savoskin@yandex.ru

Получен широкий ряд новых акцепторных соединений графита с высокой термической стабильностью путем внедрения в нитрат графита органических веществ – сложных и простых эфиров, кетонов, карбоновых кислот, нитрилов и др. Показано, что варьирование природы и состава органических соинтеркалантов позволяет в широких пределах управлять стабильностью/лабильностью получаемых бинарных и тройных соединений.

Предложена характеристика стабильности данных соединений – сохранение способности к термическому расширению после стандартного термического воздействия (K_{st}). Экспериментально показано, что для соинтеркалантов различной химической природы значение K_{st} варьирует в пределах порядка величины. Обнаружена симбатность показателя стабильности K_{st} с расчетным значением сродства к протону A_H (пакет GAMESS, базис TZV(2df,2p), поправка на электронную корреляцию MP2) для широкого ряда интеркалантов различной химической природы [1]. Предложен теоретический подход к оценке стабильности соединений соинтеркалирования нитрата графита, базирующийся на оценке величины энтальпии первой стадии термического разложения соинтеркалатов нитрата графита квантово-химическими методами [1].

Предложен процесс получения углеродных наносвитков [2] из нитрата графита первой ступени интеркалирования путем обработки его ультразвуком в среде соинтеркаланта. На рис. представлены ПЭМ-микрофотографии полученных наносвитков, диаметр которых составляет 40–200 нм при длине до 750 нм. При этом толщина стенки наносвитков оценена как 10–40 графеновых слоев.

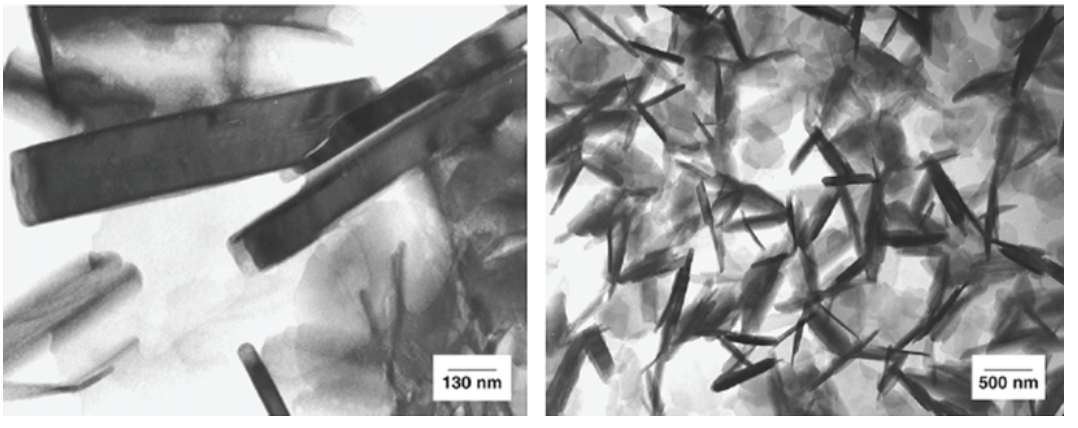


Рис. ПЭМ-микрофотографии наносвитков

Полученные новые бинарные и тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита с органическими веществами при взаимодействии с растворителем способны расслаиваться с образованием графеноподобных частиц. Размеры получаемых частиц составляют несколько микрон, а толщина по данным электронной дифракции – 3–7 атомных слоев.

Представленные подходы могут быть положены в основу пилотных и промышленных технологий получения углеродных наночастиц для создания новых материалов с улучшенными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E. et al.** // Carbon. 2003. V. 41. P. 2757–2760.
2. **Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P. et al.** // Carbon. 2007. V. 45. P. 2797-2800.

ВЛИЯНИЕ ВЫБРАННОГО ТИПА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА НА КАРТИНУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Садовой В.Ю., Терентьев С.А., Тетерук Д.В., Корнилов Н.В.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com

Введение

Известно, что монокристалл алмаза обладает широкой запрещенной зоной и в общем случае является диэлектриком в отсутствии легирующих примесей, к примеру, бора. Однако осаждение на поверхность алмаза атомов водорода и образующаяся при этом связь C-H создает дипольный момент, который в свою очередь ведет к возникновению такого эффекта как отрицательное электронное сродство (ОЭС), когда дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума [1] и электроны могут быть эмитированы в вакуум без потерь полной энергии. Электронное сродство для поверхности алмаза указано в работе [2] и составляет около −1,3 эВ.

Вообще, металлы и узкозонные полупроводники относительно плохи для использования в качестве вторичных эмиттеров, но полупроводники с широкой запрещенной зоной (диэлектрики), наоборот, показывают выдающиеся характеристики в данной области [3]. Углерод как элемент таблицы Менделеева является прекрасной иллюстрацией вышесказанному. К примеру, углерод в графитовой форме один из наихудших вторичных эмиттеров: максимальный коэффициент вторичной эмиссии (КВЭ) в виде графита около 1, а в виде сажи около 0,45 [4]. Но алмаз, являющийся широкозонным полупроводник, показывает необычно высокий КВЭ: например, в работе [5] авторы указывают о достижении КВЭ порядка 20 на ускоряющем напряжении около 1 кВ.

Природные высокочистые и бездефектные кристаллы весьма редки в природе, поэтому дороги и не могут быть использованы как источник сырья для наукоёмких областей исследований, таких как микроэлектроника. Однако в последнее время с развитием технологий роста высококачественных монокристаллов алмаза в лабораторных условиях, данный материал начинает рассматриваться многими исследователями как перспективный для развития элементов электроники с уникальными и выдающимися характеристиками. К примеру, ФГБНУ ТИСНУМ имеет богатый опыт и технологии роста высококачественных монокристаллов алмаза с линейными размерами до 10 мм и весом до 7 карат. Тот факт, что в последние десятилетия цена на промышленные монокристаллы алмаза значительно снизилась, позволяет нам проводить исследования в области создания электроники с выдающимися характеристиками.

Таким образом, эффект вторичной электронной эмиссии исследованный в настоящей работе, а также дальнейшие исследования возможности создание технологии промышленного формирования микроканалов в пластине монокристалла алмаза создают возможность освоения нового этапа развития высокоэффективных микроканальных пластин (МКП), превосходящих по своим выходным характеристикам существующие аналоги.

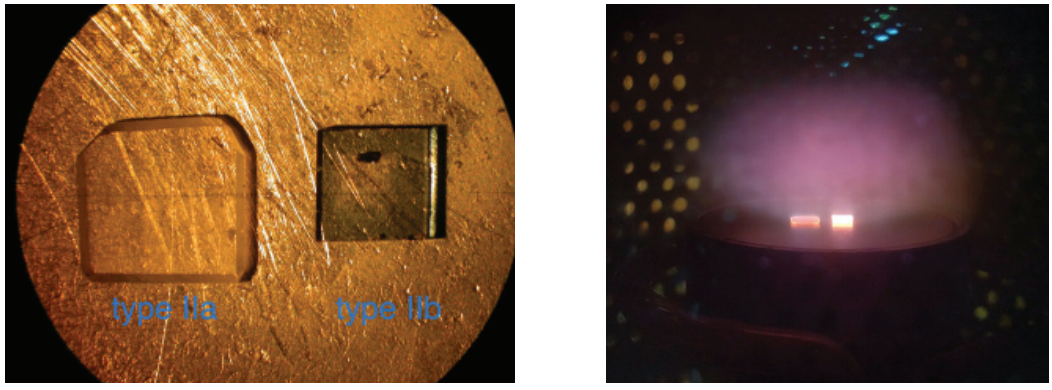
Описание эксперимента

В данной работе были исследованы алмазы различных типов с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Его выбор был обусловлен возможностью варьирования энергий первичного пучка в диапазоне от 200 эВ до

30 кэВ, что обеспечивает перекрытие необходимого диапазона исследований. Кроме того, микроскоп обладает всеми необходимыми вводами и выводами для возможности измерений токов и подвода необходимого напряжения на столик, возможностью позиционирования столика по трем независимым осям, вращением и поворотом с высокой степенью точности и повторяемости. Детектор истинно вторичных электронов позволял проводить визуализацию распределения коэффициента вторичной эмиссии по интенсивности свечения исследуемых образцов.

Известно, что состояние поверхности монокристалла алмаза существенным образом зависит от последовательности и методов её подготовки. Отжиг в атмосфере водорода меняет физические и химические свойства поверхности алмаза. Данный процесс получил название H-терминирование и характеризуется появлением отрицательного электронного сродства, при котором дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума и электроны могут покидать материал без потерь полной энергии. Было показано [3], что такая подготовка поверхности существенным образом улучшает вторичную электронную эмиссию образцов монокристалла алмаза.

Таким образом, все исследуемые образцы были помещены в камеру для газофазного осаждения (CVD камера). Был выбран следующий режим терминирования: медленный нагрев образцов до температуры 800°C, выдержка всех образцов при той же температуре в водородной плазме в течение 30 мин с последующим медленным охлаждением для исключения появления трещин в образцах. Расположение образцов и процесс H-терминирования в CVD установке показан на рис. 1*а* и 1*б* соответственно.



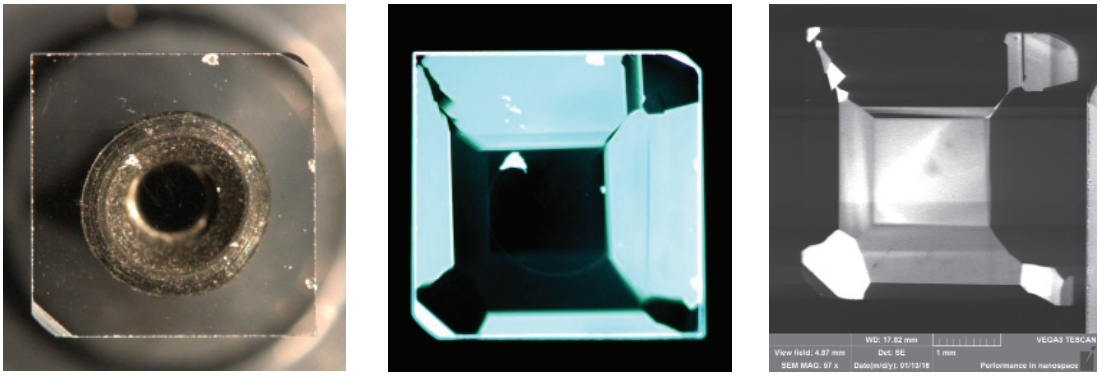
а *б*

Рис. 1. Расположение монокристаллов алмаза в камере CVD установки (*а*). Процесс активации ОЭС на поверхности монокристалла алмаза посредством отжига в водородной плазме (*б*)

Для проведения измерений были выбраны различные типы пластин монокристалла алмаза типов Ia, IIa, IIb с различными концентрациями легирующих примесей. Толщины выбранных образцов лежали в диапазоне от 300 до 700 мкм. Данные толщины существенно превосходили область, и взаимодействия, и проникновения первичного пучка с исследуемым объектом. Все образцы были отполированы, тщательно отмыты в ультразвуковой ванне в поверхностно активных веществах, ацетоне и изопропиловом спирте.

Эксперимент

Были сняты качественные картины люминесценции монокристаллов алмаза типов Ia, IIa, IIb. Полученные данные показали преимущества применения монокристаллов алмаза типа IIb для использования в качестве вторичного электронного эмиттера, такие как высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, высокая доля эффективной площади эмиссии, а также наличие достаточной электронной проводимости. На рис. 2 приведены картины флуоресценции в УФ-лучах и распределения вторичной электронной эмиссии образца монокристалла типа IIb с низким уровнем примеси бора.



а *б* *в*

Рис. 2. Тип алмаза IIb:
а – изображение в видимом диапазоне излучения;
б – картина фотолюминесценции в УФ-лучах;
в – картина распределения интенсивности свечения поверхности алмаза, в растровом электронном микроскопе, характеризующая распределение вторичной электронной эмиссии

Картина сечения в УФ-лучах характеризуется наличием кубического сектора с отсутствием ярко-голубого свечения. Как показывает рис. 2*в*, кубический сектор оказывается наиболее подходящим для данного применения – усиления токов, как сектор с наименьшим количеством примесей, дефектов, соответственно, с наилучшей кристаллической структурой. Также данный сектор характеризуется наибольшей эффективной площадью, что положительным образом скажется на технологическом удобстве формирования микроканальных пластин.

Оставшиеся образцы показывали схожие результаты, но некоторые заряжались ввиду недостаточной проводимости, некоторые не обладали наличием бездефектной кубической области, что сказывалось на коэффициенте вторичной электронной эмиссии.

Таким образом, был сделан вывод о преимущественной применимости монокристалла алмаза типа IIb с низким уровнем примеси бора.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, № Госрегистрации 114112770057, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0118 (Соглашение № 14.577.21.0118).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nemanich R.J., Batman B.K., van der Weider J.** Diamond negative electron affinity surfaces, structures and devices // Applications of diamond films and related materials: Third international conference. Gaithersburg, Maryland. 1995. P. 17–24.
2. **Cui J.B., Ristein J., Ley L.** // Physical Review Letters. 1998. V. 81. N 2. P. 429–432.
3. **Садовой В.Ю., Терентьев С.А., Волков А.П.** // Ежемесячный научный журнал «Prospero». 2014. № 1. С. 34–38.
4. **Shih A., Yater J., Pehrsson P. et al.** // Journal of Applied Physics. 1997. V. 82. N 4. P. 1860–1867.
5. **Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V. et al.** // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. P. 2208–2218.
6. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A. et al.** // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. P. 800–804.
7. **Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G. et al.** // Diamond and Related Materials. 2013. V. 35. P. 19–23.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГРАФИТА: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ И МЕТОДИК

Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.
(ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: saenko@ich.dvo.ru

Степень проявления ряда важных свойств производных графена (например, нанографитов) определяется их латеральными размерами, числом и типом упаковки слоёв, а также геометрией краёв [1, 2]. Поэтому, данные о размерах и структуре таких систем являются базовыми при анализе и интерпретации их свойств. В частности, они необходимы для корректного определения истинных значений размернозависящих спектроскопических характеристик производных графена, правильной интерпретации их происхождения и причин их изменений под влиянием различных внешних факторов.

Для определения размеров и структуры наноразмерных объектов широко используются различные физические методы, в том числе метод рентгеновской дифракциии. Однако при применении этого метода для изучения наноразмерных объектов многие исследователи игнорируют тот факт, что из-за малой длины когерентности в наночастицах и обусловленного этим уширения и смещения рентгеновских отражений общепринятые методики рентгено-структурного анализа порошков непосредственно к ним не применимы. Например, из теоретических расчётов следует [3], что для нанографитов значение коэффициента пропорциональности в известной формуле Шеррера зависит от размеров частиц. В традиционных методиках анализа спектра рентгеновской дифракции порошков пренебрегают и зависимостью межатомных расстояний в наночастице от её размеров. В то же время известно, что среднее межплоскостное и средние межатомные расстояния, например, в нанографите, зависят от среднего числа атомов в образующих их нанографенах (от их средних линейных размеров) [4, 5]. Кроме того, в работах, посвящённых анализу экспериментальных профилей рентгеновской дифракции порошков и агломератов наноразмерных систем, не всегда учитывается возможный вклад в неё рентгеноаморфных фаз. Из всего сказанного, очевидно, что разработка и развитие методик определения средних размеров и структурных характеристик наночастиц из профилей рентгеновской дифракции их порошков и агломератов являются актуальными задачами. В данной работе рассмотрены успехи и проблемы определения размеров и структурных характеристик частиц графита из анализа профилей рентгеновской дифракции их порошков. Обсуждаются также преимущества и недостатки применения для этих целей других известных методов и методик.

В основе предложенной в работе методики анализа профиля рентгеновской дифракции активированных углеродных материалов (АУМ) лежит модель, в которой образец рассматривается как аналог порошка, состоящий из q разновидностей модельных нанографитов, отличающихся друг от друга формой нанографенов (бензолоподобной или феналеноподобной), числом атомов углерода в слое N (линейными размерами нанографена L_a) и числом таких слоёв

M (толщиной нанографита L_c). Интенсивность дифракции такого порошка определяется суммой удельных интенсивностей дифракции $J^i_{tot}(s)$ отдельных порошков нанографитов i-й разновидности с учётом их относительных вкладов w_i, где i принимает значения от 1 до q, $s = 2\sin\theta/\lambda$ (λ – длина волны рентгеновского источника). Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции порошка нанографитов I(s) производится кривой:

$$I(s) = G(s)\sum_{i=1}^{q} w_i J^i_{tot}(s) \qquad (1)$$

путем вариации значений w_i. В выражении (1) функция G(s) учитывает изменения интенсивности дифракции, обусловленные поглощением и поляризацией рентгеновского излучения, а также геометрией эксперимента. Удельная интенсивность дифракции определяется суммой когерентной и некогерентной компонент. Расчёт когерентной компоненты в модельных нанографитах проводится в приближении турбостратной упаковки их слоёв [3, 6, 7]. При этом значения межатомных расстояний $r_{C\text{-}C}$ в модельных нанографенах задаются эмпирическим выражением:

$$r_{C-C} = A + B\eta, \qquad (2)$$

где η – порядок ковалентной связи в углеродном соединении, а A = 0,1653 нм и B = −0,0174 нм – параметры линейной интерполяции значений $r_{C\text{-}C}$ и η, соответствующих бензолу и графиту. Среднее значение η в модельных нанографенах определяется соотношением числа атомов углерода и водорода в них. В дополнение к этому, используя результаты квантово-химических расчётов структур нанографитов с различным числом атомов в нанографене N [8] было предложено аналитическое выражение для определения межслоевого расстояния d:

$$d = d_0 + C\exp(-DN), \qquad (3)$$

где C = 0,101 нм и D = 0,0213 – параметры аппроксимации, а d_0 = 0,3426 нм – значение межслоевого расстояния в графите с турбостратной упаковкой. Некогерентная компонента интенсивности рентгеновской дифракции рассчитывается с помощью известных в литературе выражений [3].

С учётом качественной схожести профилей рентгеновской дифракции рентгеноаморфных и нанокристаллических веществ, до использования на практике предложенной в работе методики аппроксимации профиля рентгеновской дифракции АУМ, их нанокристаллическое строение было подтверждено методами рамановской спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Рамановский спектр изученных АУМ после учета фонового рассеяния можно представить в виде суммы восьми компонент, называемых в литературе T, D, D″, G, D′, G′ (2D), D + G, G″ (2G)-линиями. Полосы D, D′, G, G′, D + G, G″ обычно аппроксимируют лоренцианами, а полосы T, D″ соответственно гаусианами [19]. Меньшая, чем у линии D, интегральная интенсивность линии G и большая, чем в графите, ширина и частота линии G указывают на то, что изученные АУМ состоят из наноразмерных частиц графита [19]. Согласно литературным данным

[19], линии T и D″ отвечают sp^2- и/или sp^3-фрагментам аморфного углерода. Возможность описать G′-полосу с помощью только одного лоренциана, указывает на турбостратную упаковку слоев в нанографитах [10].

На основе данных малоуглового рентгеновского рассеяния АУМ, находящихся в атмосфере, а также же АУМ, поры которых заполнены водой и палладием, были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей D(r) по их размерам r. В ряду изученных АУМ интенсивность характерного максимума зависимости D(r) при $r \approx 1{,}2$ нм коррелирует со значением контраста между нанографитами и веществом пор. Этот результат позволяет соотнести неоднородности указанного размера с микропорами АУМ.

Отметим также, что традиционная методика анализа профиля рентгеновской дифракции в изученных АУМ (рис. 1) указывает на то, что частицы графита в них имеют нанометрические размеры как вдоль, так и перпендикулярно углеродным слоям. Они состоят в среднем из 3–4 нанографенов, расстояние d между которыми заметно больше, чем в макроскопическом упорядоченном графите.

Таким образом, данные рамановской спектроскопии изученных АУМ коррелируют с результатами традиционного анализа профилей их рентгеновской дифракции и вместе с данными малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о наличии в них разупорядоченной системы наноразмерных частиц турбостратно упакованного графита, которые отделены друг от друга микропорами и, возможно, фрагментами аморфного углерода.

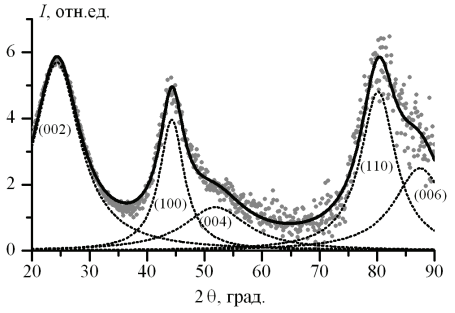


Рис. 1. Традиционное разложение функции интерференции АУМ (серые точки) на пять лоренцианов (пунктирные линии), соответствующих отражениям (002), (100), (004), (110), (006). Сплошная линия – огибающая

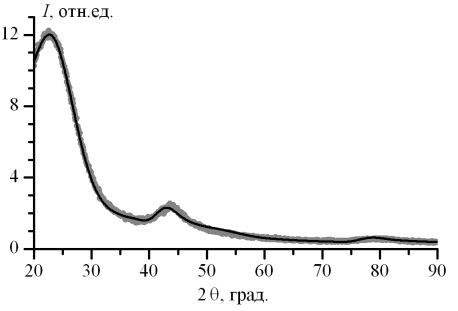


Рис. 2. Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции АУМ набором теоретических профилей. Серые точки – экспериментальные значения, сплошная линия – огибающая

В конкретных расчетах в качестве «затравочных» интервалов изменений N и M в модельных нанографитах были использованы данные традиционного анализа профилей рентгеновской дифракции изученных АУМ (рис. 1), согласно которым $6 \le N \le 541$ и $1 \le M \le 4$. Затем, используя значения wi, найденные из аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции по предложенной в работе методике (рис. 2), были определены наборы средних арифметических взвешенных значений структурных параметров и размеров нанографитов в изученных объектах. Они оказались равны $\langle r_{C\text{-}C} \rangle = 0{,}141$ нм, $\langle d \rangle = 0{,}362$ нм, $\langle L_a \rangle = 2{,}11$ нм и $\langle L_c \rangle = 0{,}721$ нм. Отметим, что предложенная методика позволяет оценить как относительные вклады в интенсивность профиля рентгеновской дифракции

разных наборов порошков нанографитов (в том числе имеющих определённое число слоёв), так и значения вышеупомянутых параметров в каждом наборе. Хорошие аппроксимации профилей рентгеновской дифракции изученных АУМ оказались возможны с нулевым вкладом в рентгеновское рассеяние аморфной фракции углерода. По-видимому, это связано с тем, что профили рентгеновской дифракции от нанографенов и нанографитов малых размеров и от sp^2-фрагментов (кластеров) аморфного углерода схожие, а вклад от sp^3-фрагментов аморфного углерода в рентгеновскую дифракцию незначителен.

Таким образом, в рассмотренной процедуре определения размеров и структурных параметров нанографитов – структурных блоков АУМ, профиль рентгеновской дифракции аппроксимируется как целое. Такая процедура лишена ряда недостатков, присущих традиционному методу анализа экспериментального профиля рентгеновской дифракции. В частности, в ней учитываются зависимость коэффициентов Шеррера от размеров нанографитов, разброс размеров нанографитов, турбостратная упаковка нанографенов в нанографитах, зависимость межатомных и межслоевых расстояний от размеров нанографенов, возможный вклад в отражения аморфной фазы углерода, а также некогерентность рентгеновского рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (проект № 0265-2014-0001) и частичной финансовой поддержке программы «Дальний Восток» (проекты № 0265-2015-0002 и № 0265-2015-0032). Авторы благодарны Теплухиной Л.В. за съемку профилей рентгеновской дифракции, Звереву Г.А. за запись рамановских спектров, Бервено В.П. за данные по малоугловому рентгеновскому рассеянию.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: WILEY-VCH. 2010. 476 p.
2. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
3. **Fujimoto H.** // Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592.
4. **Iwashita N., Inagaki M.** // Carbon. 1993. V. 31. N 7. P. 1107–1113.
5. **Беленков Е.А.** // Изв. Челябинского научного центра. 1999. Т. 2. С. 27–32.
6. **Diamond R.** // Philos. Trans. R. Soc. A. 1960. V. 252. P. 193–223.
7. **Warren B.E., Bodenstein P.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 282–286.
8. **Yanovsky O., Ananina O., Butrimov P.** // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 58. P. 214–217.
9. **Ferrari A., Robertson J.** // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095.
10. **Pimenta M.A., Dresselhaus G.,** Dresselhaus M.S. **et al.** // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 1276–1290.

К ВОПРОСУ О ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ И ПЕКОВЫХ КОКСОВ

Салихов Д.А., Дыскина Б.Ш.
(ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия)
e-mail: salikhovdinislam@mail.ru; arturdyskin@mail.ru

Качество графитированных электродов (ГЭ) генетически определяет морфология наполнителя и технологические особенности изготовления. Эксплуатационные свойства электродов, в частности, коэффициент термического расширения, удельное электросопротивление зависят от микроструктуры кокса линейно [1, 2]. В российском производстве высококачественных электродов используют игольчатые коксы (ИК) с серой не более 0,5 %; рядовых электродов – регулярные коксы с серой не более 1,0 %. Эти коксы импортные. Малосернистые российские коксы (ГОСТ 22898) нормированы серой не более 1,5 % (по факту 1,35–1,50 %). Такие коксы в процессе графитации инициируют трещинообразование в заготовках, и тем больше, чем больше сечение, содержание серы и анизотропия структуры кокса, особенно, при одновременной дестабилизации качества пеков [2]. Причина брака в основном обусловлена вспучиванием, сопровождающим десульфуризацию коксов в области предкристаллизации (1400–1800°С).

Термические превращения углерода в значительной мере обусловлены термоустойчивостью гетеросоединений и эвакуацией газов. Кислород, в основном, покидает кокс в области температур 900–1200°С [3, 4], то есть при прокаливании; азот и сера – в области 1400–1800°С. Наши исследования нефтяных коксов из гудрона и дистиллятных крекинг-остатков (ДКО) с содержанием серы 0,6–4,3 %, пековых и нефтяных игольчатых коксов с серой 0,3 % и 0,5 % выявили ряд особенностей:

- с повышением концентрации гетероэлементов в коксах и увеличением их «игольчатости» сброс серы начинается при стандартном прокаливании (1300°С, 5 ч);

- при 1400°С заметное снижение остаточной серы в коксах происходит после выдержки более 4 ч, через 10 ч в коксах из ДКО с исходной серой 0,4 % и 2,0 % получена одинаковая остаточная сера 0,3 %. Такое же содержание серы в пековых игольчатых коксах. Видимо, в игольчатых коксах часть сераорганических соединений одинакового строения с большей энергией связи не зависит от природы сырья коксования;

- интенсивная десульфуризация прокаленных нефтяных ИК с серой 0,6–1,2 % и регулярных с серой ~ 2 % происходит до 1500°С;

- до 1500°С из пековых игольчатых коксов происходит интенсивное удаление азота, выше 1500°С – замедленное обессеривание малосернистых коксов.

Таблица

Предельно допустимая концентрация серы во фракциях (мм) нефтяных коксов

Фракции	−0,05	0,05–0,08	0,08–0,16	0,16–0,5	0,5–1,0	1,0–4,0
ГФ = 0	0,9	1,2	1,2	0,8	0,4	0,4
Всп. = 0	1,5	1,5	1,2	1,3	1,3	0,7

Наиболее структурно чувствительна углеродная матрица к интенсивности удаления серы до 1500°С. При этом происходит вспучивание (Всп.) частиц коксов и формирование на фоне неупорядоченного углерода графитовой фазы (ГФ). В каждой фракции эти процессы в зависимости от исходного содержания серы протекают неодинаково. Показано, что формирование графитовой фазы (ГФ) заметно при меньшей сере, чем вспучивание частиц. Из таблицы видно, что для тонких фракций коксов допустимо более высокое исходное содержание серы, чем для зерновых фракций с размером частиц более 1,0 мм. Из этих результатов можно заключить, что в технологии рядовых графитированных электродов в тонком помоле могут быть использованы регулярные коксы с исходной серой до 1,7 %, а в зерновых фракциях до 1,0 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Павловски К., Врублевска Я., Мочалов В.В. и др.** // Цветные металлы. 1990. № 3. С. 62–64.
2. **Мордухович Б.Ш.** Научные основы и опыт применения вспучивающихся коксов в технологии производства графитированных электродов. Автореф. дисс. … д.т.н. Уфа. 1999. 48 с.
3. **Красюков А.Ф. и др.** В кн.: Проблемы переработки высокосернистых нефтей. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1966. 137 с.
4. **Красюков А.Ф.** Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 264 с.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗА

Шабин П.А., Сарин В.А., Винс В.Г., Ридер Е.Э.
(Московский технологический университет, г. Москва, Россия)
e-mail: vic.fet@yandex.com

Алмазы находят применение в экспериментальной физике как детекторы ядерных излучений, как дозиметры поглощенной дозы, в электронной промышленности, в квантовой электронике. Однако механизм структурных превращений, происходящих в кристаллах алмаза под воздействием ионизирующих излучений, понят еще недостаточно [1, 2].

Основная задача настоящего исследования заключалась в получении и интерпретации экспериментальных данных об изменении основных параметров структуры кристаллической решетки и окраски монокристаллов алмаза после реакторного облучения и последующего отжига.

Данными структурного эксперимента являлись изменения параметров элементарной ячейки и изменения в интегральных интенсивностях нейтронной дифракции, полученных на монокристаллах алмаза до облучения, после облучения в ядерном реакторе и после отжига.

Облучение проводилось быстрыми нейтронами, медленные нейтроны отсекались путем помещения кварцевых ампул с завернутыми в алюминиевую фольгу кристаллами в кадмиевую оболочку. Такая сборка помещалась в контейнер, который загружался в вертикальный канал ядерного реактора. Канал был заполнен водой, температура облучения при этом составляла 80°С. Облучение проводилось до флюенса 10^{19} н/см^2 включительно.

Отжиг до 900°С осуществлялся в кварцевой ампуле, предварительно откаченной и заполненной газообразным гелием, давление которого поддерживалось постоянным в течение отжига.

Измерение структурных характеристик проводилось на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН, излучение Fe-K$\alpha_{1,2}$ и на нейтронном монокристальном дифрактометре. Оценка изменений в окраске кристаллов проводилась визуально.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных измерений в зависимости от флюенса нейтронов и температуры отжига. С ростом флюенса растет объем элементарной ячейки и увеличивается мозаичность монокристаллов алмаза, что обусловлено накоплением радиационных дефектов. После отжига исходная структура монокристаллов в основном восстанавливается, однако часть радиационных дефектов не отжигается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Винс В.Г., Елисеев А.П., Малоголовец В.Г.** Изучение радиационных дефектов в синтетических алмазах методами оптической спектроскопии. Часть 1 // Сб. тез. докл. Седьмой всесоюзной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига. 1989. С. 115–116.
2. **Lonsdale K., Milledge H.J.** Neutron irradiated diamonds. In Physical Properties of Diamond / Ed. by R. Berman. Clarendon Press. Oxford. 1965. P. 54–60.

СЕЛЕКТИВНЫЙ РОСТ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Седловец Д.М., Князев М.А., Трофимов О.В.
(ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники
и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
e-mail: sedlovets@iptm.ru

После открытия графена технология микроэлектроники столкнулась с задачей разработки эффективных и технологичных методов его получения. При этом интерес исследователей направлен не только на изучение монослоя графена – графеноподобные пленки (ГПП) также представляют ценность для различных практических приложений (под ГПП в данном случае подразумеваются сплошные прозрачные проводящие пленки, состоящие из графеновых зерен со средним размером кристаллита порядка десятков нм).

Особый интерес представляют собой прямые методы синтеза таких пленок на неметаллических поверхностях. Основным преимуществом такого некаталитического процесса является отсутствие необходимости переноса пленок с поверхности металлической фольги на диэлектрическую подложку. Это, во-первых, значительно упрощает технологию, а во-вторых, позволяет исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе. В последние годы в научной литературе появилось немало примеров прямого осаждения ГПП на стекле [1, 2], кварце [1, 3],слюде [4], сапфире [5], а также на основной подложке для микроэлектроники – окисленном кремнии [6–8].

Однако до настоящего времени все работы были посвящены исключительно неселективному осаждению. Следовательно, процесс создания микроструктур на основе синтезированных пленок требует использования литографии, в процессе которой пленка также может получать повреждения. Это явление особенно нежелательно в силу того, что графеновые пленки, полученные на диэлектриках, в основном имеют низкую степень структурного совершенства. О наличии большого количества дефектов говорят характерные для таких материалов КР-спектры, имеющие интенсивный D-, расширенный G- и слабый 2D-пик. Таким образом, поиск способов селективного осаждения ГПП на диэлектриках является на данный момент актуальной задачей.

На рис. 1*а* приведено оптическое изображение ГПП, осажденной на избирательно облученном окисленном кремнии. Дата, надпись «IMT RAS» и сетка внутри квадратов предварительно были «нарисованы» электронным лучом. Следует отметить, что при данных условиях синтеза углеродная пленка осаждается на всей поверхности подложки, однако засвеченные участки имеют более темный цвет, а, следовательно, полученная пленка на экспонированных областях имеет толщину, отличную от толщины пленки, выращенной на остальной площади. Как видно из рис. 1*б*, графеновые зерна (темные точки) покрывают всю поверхность подложки, однако на участках, засвеченных ЭЛ, их концентрация выше. Очевидно, что на облученной поверхности углеродная пленка имеет бóльшую толщину. Этот вывод был подтвержден данными оптических измерений (рис. 2).

В диапазоне 500–600 нм пленки, полученные на засвеченных участках (кривые 1, 2), становятся темнее, чем на остальной поверхности (кривая 0). Это

означает, что толщина пленки увеличивается. Следовательно, скорость роста ГПП на экспонированных и неэкспонированных участках различается. Таким образом, можно предположить, что условия синтеза можно подобрать таким образом, чтобы ГПП осаждались только на экспонированных участках, в то время как на остальной поверхности они не успевали бы образовываться. Для этого существует несколько путей: понижение температуры, уменьшение времени синтеза и разбавление этилового спирта водой. Последний факт обусловлен тем, что добавление воды в реактив приводит к уменьшению толщины получаемой пленки с некоторым улучшением ее качества [8]. Уменьшение температуры не является предпочтительным вариантом, т. к. в таком случае происходит ухудшение ее свойств. Изменения только во времени синтеза приводят к тому, что пленка осаждается либо по всей поверхности подложки, либо не осаждается вовсе. Однако добавление воды в реакционную смесь вместе с одновременным сокращением времени синтеза привели к успешному результату.

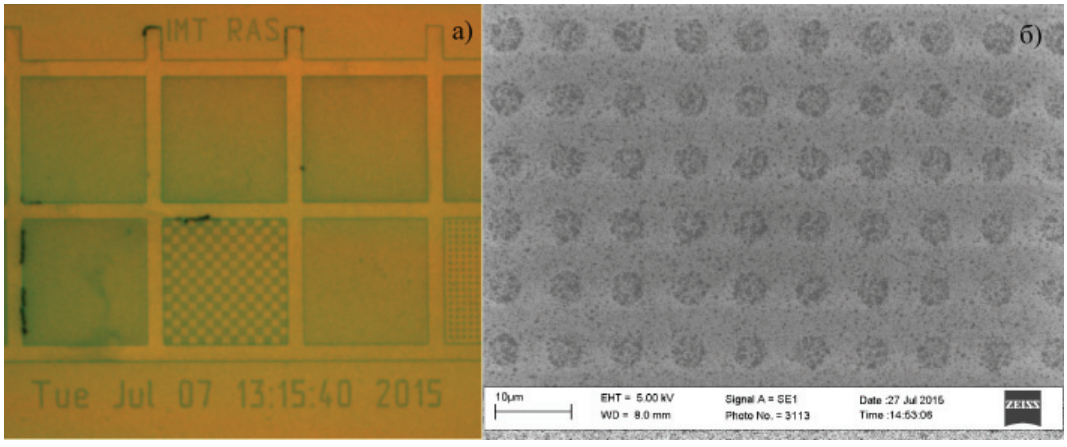


Рис. 1. Изображение графеноподобной пленки, осажденной на избирательно облученном SiO_2/Si, полученное с помощью оптического (а) и электронного (б) микроскопа. Температура синтеза 950°С, время осаждения 30 мин

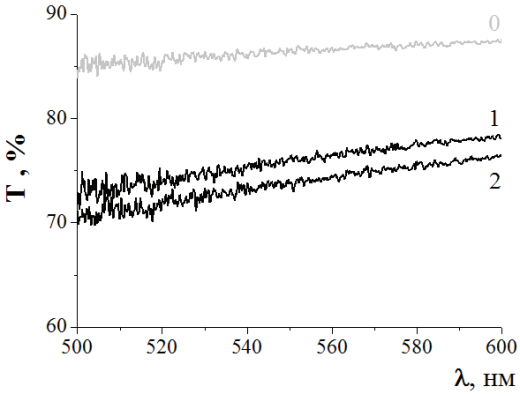


Рис. 2. Оптические спектры образца, полученного на кварце при температуре 950°С. Время осаждения 20 мин, доза экспонирования:
0 – без облучения;
1 – 100 мкКл/см^2;
2 – 10000 мкКл/см^2

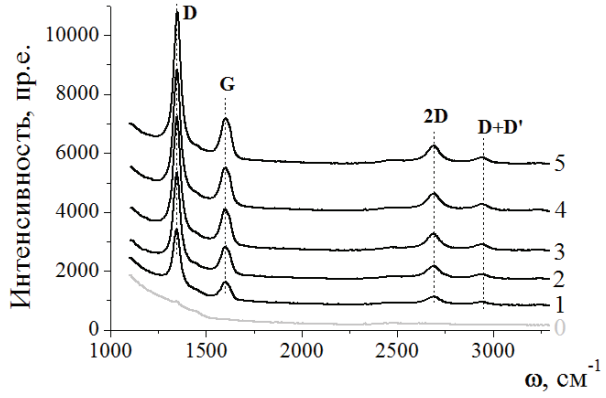


Рис. 3. КР-спектры образцов, полученных на кварце при температуре 950°С из смеси этанола с водой (50 % H_2O). Время осаждения 10 мин, доза экспонирования:
0 – без облучения; 1 – 100 мкКл/см^2;
2 – 250 мкКл/см^2; 3 – 500 мкКл/см^2;
4 – 750 мкКл/см^2; 5 – 10000 мкКл/см^2

Были найдены условия селективного осаждения пленки. На рис. 3 приведены КР-спектры образца, осажденного из смеси этанола с водой (50 % H_2O) при температуре 950°С в течение 10 мин, соответствует спектру пленки, осажденной на необлученной подложке, – спектрам ГПП, Видно, что углеродная пленка присутствует только на участках, предварительно засвеченных ЭЛ с различной дозой экспонирования (кривые 1–5), в то время как необлученные участки подложки остаются чистыми (кривая 0).

Толщина полученной пленки составляет величину ~ 4 нм (рис. 4).

Для электрических измерений ГПП селективно вырастили на кварце между двумя никелевыми электродами (длина осажденной полоски составляла 1 мм, ширина – 0,3 мм). На рис. 5 приведена вольт-амперная характеристика (ВАХ). Удельное сопротивление пленки составляет величину около 10 кОм/кв.

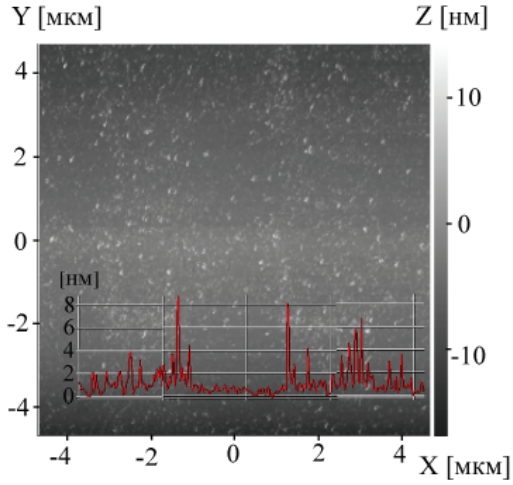


Рис. 4. АСМ-изображение селективно выращенной пленки. Вставка: перепад рельефа на границе пленка/подложка

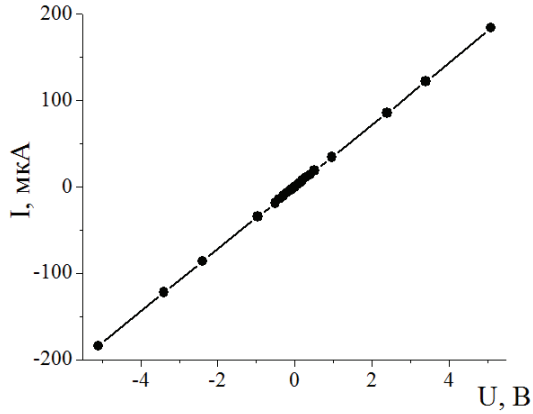


Рис. 5. ВАХ графеноподобной полоски, селективно выращенной на кварце между двумя металлическими контактами

Предполагается несколько механизмов влияния засветки ЭЛ на процесс осаждения углеродной пленки. Во-первых, известно, что в СЭМ возможно загрязнение поверхности углеродными частицами [9], которые во время синтеза могут выступать в качестве центров роста. Другой механизм заключается в возможной модификации поверхности подложки электронным лучом с образованием нанокластеров и дефектов [10], которые также могут играть роль зародышей. И наконец, известно, что при воздействии ЭЛ на диэлектрики заряд может накапливаться и частично сохраняться в поверхностном слое [11–13], оказывая влияние на процесс роста.

Был проведен специальный эксперимент, чтобы исключить влияние поверхностного загрязнения подложки углеродными частицами. Для этого на SiO_2 напылили тонкий слой (20 нм) алюминия, образец подвергли воздействию ЭЛ и затем удалили металл травлением в $FeCl_3$. Данная процедура защитила поверхность подложки от возможного образования углеродных зародышей. Однако даже в этом случае наблюдалась разница в скорости роста пленки на облученных необлученных участках. Полученные образцы затем отожгли на воздухе при температуре 700°С в течение 30 мин. Затем синтез провели вновь. И даже в этом случае влияние засветки ЭЛ на процесс осаждения углерода было очевидно.

Образование нанокластеров и дефектов в результате нарушения структуры SiO_2 под воздействием ЭЛ является маловероятным, т. к. энергия, которую ЭЛ может передать атомам подложки, слишком мала. К тому же при помощи АСМ не определили изменений в топографии подложки, облученной ЭЛ (рис. 6*а*). Не было обнаружено никакого заметного рельефа, который в последующем синтезе мог бы выступать в качестве центров для нуклеации.

Однако при сканировании поверхности в режиме градиента (под градиентом в данном случае понимается расстояние, с которого игла кантилевера АСМ начинает приближаться к образцу) наблюдается контраст между облученными (темные квадраты на рис. 6*б*) и необлученными участками. Таким образом, можно предположить, что именно накопленный в диэлектрическом слое заряд оказывает влияние на скорость роста ГПП. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что облучение ЭЛ проводящих подложек (кремний, медная фольга) не влияет на процесс осаждения.

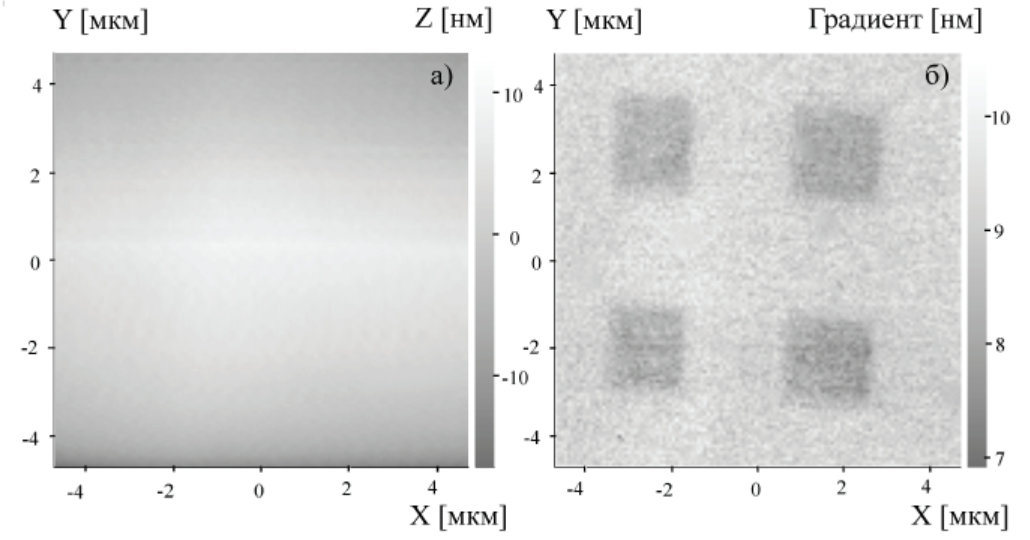


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности окисленного кремния, подвергнутого избирательному воздействию электронного луча. Топография (а) и градиент (б)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ГПП могут быть селективно выращены на окисле кремния за счет влияния предварительного облучения подложки на скорость синтеза. Рассмотрены возможные механизмы такого влияния. Показано, что скорость роста ГПП увеличивается за счет заряда, накопленного в приповерхностном слое подложки в результате воздействия на нее электронного луча.

Полученная предложенным способом ГПП является проводящей и, соответственно, сплошной пленкой. Таким образом, доказана возможность непосредственного микроструктурирования образца на предварительном этапе, что является беспрецедентным примером в науке, а также упрощает технологический процесс, обеспечивая его конкурентоспособность.

Более того, предложенный метод можно использовать для осаждения ГПП на различных диэлектриках (сапфир, нитрид бора, ситалл). Предметом дальнейших исследований является также изучение влияния условий облучения на свойства получаемых пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhang L., Shi Z., Wang Y. et al.** // Nano Research. 2011. V. 4. N 3. P. 315–321.
2. **Muñoz R., Gómez-Aleixandre C.** // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. V. 47. N. 4. P. 045305.
3. **Sedlovets D., Red'kin A., Korepanov V., Trofimov O.** // Inorganic Materials. 2012. V. 48. N 1. P. 34–39.
4. **Lippert G., Dabrowski J., Lemme M. et al.** // Physica Status Solidi B. 2011. V. 248. N 11. P. 2619–2622.
5. **Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y.** // Journal of Applied Physics. 2014. V. 115. N 22. P. 223510.
6. **Sun J., Lindvall N., Cole M.T. et al.** // Journal of Applied Physics. 2012. V. 111. N 4. P. 044103.
7. **Chen J., Wen Y., Guo Y. et al.** // Journal of the American Chemical Society. 2011. V. 133. N 44. P. 17548–17551.
8. **Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V.** // Applied Surface Science. 2013. V. 275. P. 278–281.
9. **Griffiths A., Walther T.** // Journal of Physics: Conference Series. 2010. V. 241. N 1. P. 012017.
10. **Kolesnikova E.V., Sitnikova A.A., Sokolov V.I., Zamoryanskaya M.V.** // Solid State Phenomena. 2005. V. 108–109. P. 729–734.
11. **Barnes J., Hoole A., Murrell M. et al.** // Applied Physics Letters. 1995. V. 67. N 11. P. 1538–1540.
12. **Snow E., Grove A., Fitzgerald D.** // Proceedings of the IEEE. 1967. V. 55. N 7. P. 1168–1185.
13. **Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S. et al.** // Russian Microelectronics. 2013. V. 4. N 2. P. 89–98.

КОМПОЗИЦИОННОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ (УУКМ)

Синицын Д.Ю., Аникин В.Н.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: sindime@list.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию защиты высоконагруженных деталей летательных и космических аппаратов, подвергающихся нагреву и механическим нагрузкам при скоростном полете (более 5 Махов) в атмосфере. В качестве отдельных элементов все большее распространение получают углеродные волокна и изготовленный из них углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ). При всех достоинствах он активно окисляется кислородом [1].

Возникает потребность в защитном покрытии, способном работать при высоких температурах. Именно таким является нано структурированное композиционное покрытие на основе тугоплавкого оксида циркония [2]. Данное композиционное жаростойкое покрытие предложено нанести способом атмосферного плазменного напыления с предварительным нанесением подслоя ионно-плазменным напылением. Данный метод нанесения выбран на основе проведенного литературного обзора публикаций по нанесению покрытий и учета свойств материала подложки.

Компоненты выбраны на основе представления о низком коэффициенте термического расширения, согласованности их друг с другом, термостойкости и высокой отражательной способности [3].

Согласно критерию Кинджери чем выше значение коэффициента k, тем выше термостойкость покрытия:

$$k = (1-\mu)\lambda\sigma_{раст}/\alpha E,$$

где μ – коэффициент Пуассона; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); $\sigma_{раст}$ – коэффициент растягивающего напряжения, Мпа; α – коэффициент термического расширения, 1/°С; Е – модуль Юнга, Мпа.

Состав и строение покрытия 1:

- внешний слой: ZrO_2-La_2O_3 100–150 мкм;
- средний слой: (Ni, Cr, Al, Y) 50–70 мкм;
- подслой: ZrN 20–30 мкм;
- подложка: С/С – композит толщиной 1–5 см.

Состав покрытия 2:

- (Ni, Co, Cr, Al, Y) 100–150 мкм;
- подложка: С/С – композит толщиной 1–5 см.

Примененный в качестве среднего слоя жаростойкий никелевый сплав с температурой плавления выше 1700°С (точная температура плавления не известна)

предложено нанести в качестве основного слоя и проверить его жаростойкость.

В соответствии с тем, что критерий k выше для нижних слоев, а жаростойкость повышается с увеличением толщины покрытия, предложена указанная модель покрытия. Коэффициент термического расширения плавно повышается от подложки к внешнему слою, что соответствует указанным представлениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шульга А.В.** Композиты. Ч. 1. Основы материаловедения композиционных материалов. М.: НИЯУ МИФИ. 2013. 96 с.
2. **Gogta C.** Development of Nano-ZrO_2 reinforced self-flowing low and ultra low cement refractory castables // Theses and dissertations. 2012. V. 51. P. 79–84.
3. **Justin J.F., Jankowiak A.** // Handbook of advanced ceramics. 2011. V. 3. P. 225–244.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ЛОКАЛЬНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФИТА И ГРАФЕНА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Синицына О.В.[1], **Мешков Г.Б.**[2], **Яминский И.В.**[1, 2]
([1]ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: sinitsyna@gmail.com

Новый материал, оксид графена, представляет собой тонкие частицы графита с толщиной в один или несколько атомных слоев, к базальной плоскости которых присоединены гидроксильные и эпоксидные группы, а к его краям – карбоксильные группы. Количество функциональных групп, присоединенных к углеродной матрице, может варьироваться в широких пределах [1]. Оксид графена обладает большой удельной поверхностью и может быть использован для создания компактных, легких и недорогих газовых сенсоров [2]. На его основе был реализован ряд сенсоров для определения паров воды, аммиака, кислорода, ацетона, оксидов азота, этанола и других летучих химических веществ [3]. В результате адсорбции молекул из газовой фазы происходит перенос заряда на углеродную матрицу, что приводит к изменению электрической проводимости оксида графена. Этот принцип лежит в основе работы резистивных газовых сенсоров.

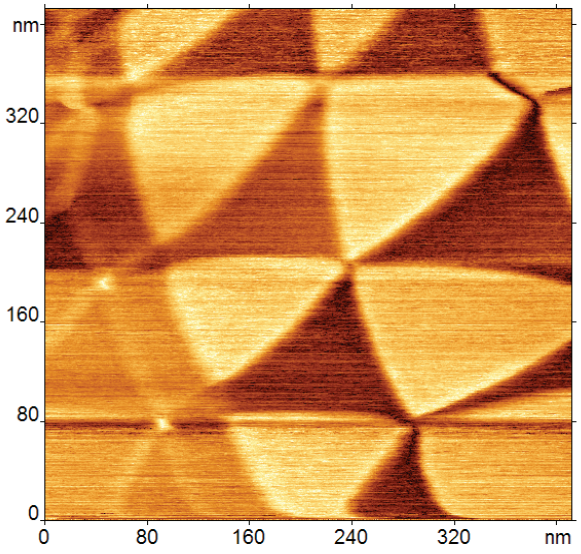


Рис. 1. Карта сопротивления растекания атомно-гладкого участка поверхности графита, содержащего дефекты упаковки. Изображение получено на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан

Для усовершенствования работы резистивных сенсоров на основе оксида графена необходимы фундаментальные знания о влиянии химического строения оксида графена на его электрическое сопротивление, в том числе, с учетом пространственной неоднородности распределения проводящих свойств. Для этих целей в работе использовались методы зондовой микроскопии: атомно-силовой, сканирующей туннельной и сканирующей резистивной микроскопии. Последний метод основан на измерении электрического тока, протекающего через контакт между острием проводящего кантилевера и образцом, по результатам которого строятся карты распределения сопротивление растекания поверхности (рис. 1) [4]. Данные методы позволяют исследовать структуру и локальные свойства поверхности с нанометровой точностью.

В работе исследованы пленки оксида графена с различной степенью

окисления, осажденные из суспензий, а также области оксида графена, созданные на поверхности высокоориентированного пиролитического графита с помощью локального анодного окисления. В последнем случае для получения оксида между поверхностью графита и зондом атомно-силового микроскопа подавалось напряжение, причем потенциал зонда был отрицательным относительно графита. Тонкая адсорбционная пленка воды, всегда присутствующая на зонде при исследованиях на воздухе в зазоре между зондом и поверхностью, выполняла роль электролита. В результате протекания электрохимической реакции поверхность графита частично окислялась с образованием оксида графена (рис. 2). Данный метод позволяет добиваться разрешения около 10 нм при создании наноструктур из оксида графена [5, 6].



Рис. 2. Надпись на поверхности высокоориентированного пиролитического графита производства ООО «Атомграф-Кристалл», выполненная с помощью локального анодного окисления с использованием сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан. Изображение получено в режиме картирования латеральных сил

Применение совокупности методов сканирующей зондовой микроскопии позволило выявить взаимосвязь между микроструктурой оксида графена и его локальной электропроводностью и определить влияние наличия дефектов поверхности графита на процесс его окисления с образованием оксида графена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00866 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dreyer D.R., Park S., Bielawski Ch.W., Ruoff R.S.** // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228–240.
2. **Basu S., Bhattacharyya P.** // Sensors and Actuators B. 2012. V. 173. P. 1–21.
3. **Toda K., Furue R., Hayami S.** // Chimica Acta. 2015. V. 878. P. 43–53.
4. **Швец В.В., Синицына О.В., Мешков Г.Б., Яминский И.В.** // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2010. № 6. С. 70–74.
5. **Мешков Г., Синицына О., Яминский И.** // Наноиндустрия. 2009. № 2. С. 28–31.
6. **Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V.** // Proc. IMechE, Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems. 2009. V. 223. N 3–4. P. 133–138.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ ОКСИДА ГРАФЕНА

Скокан Е.В.[1], Чилингаров Н.С.[1], Хаврель П.А.[1], Кнотько А.В.[1], Леванов А.В.[1], Исайкина О.Я.[1], Медведев А.А.[1], Дейко Г.С.[1], Шульга Ю.М.[2]

([4]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: skokan@mail.ru

Среди графеновых материалов наиболее часто в прикладных исследованиях используются продукты расслоения оксида графита, которые обозначают общим термином «оксид графена». В зависимости от способа расслаивания оксида графита различают различные виды оксида графена. Объектом настоящего исследования является оксид графена, полученный при воздействии микроволнового излучения, MEGO (microwave exfoliated graphite oxide). Этот продукт был изучен в работах [1, 2], в которых было установлено, что он состоит из примерно 10–20 слоёв, количество которых может меняться в зависимости от продолжительности УЗ-обработки водной суспензии. По данным РФЭС, общее отношение C:O для MEGO, в среднем, составляет 8–10. Для восстановления оксида графена, которое предполагает удаление кислорода, помимо «химических» восстановителей, используется термообработка [3]. Механизмы превращений, которыми сопровождается восстановление оксида графена тем или иным способом, окончательно не установлены, в частности, из-за отсутствия надёжных данных о составе продуктов.

Цель настоящей работы заключалась в определении влияния термообработки на состав и структуру оксида графена (MEGO). Термообработка включала ступенчатый нагрев оксида графена в вакууме до конечной температуры (573 или 1073 K) при масс-спектральном контроле состава выделяющихся газов. Изображения поверхности образцов (исходного MEGO, и продуктов термообработки) были получены методами сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) микроскопии. Состав и микроструктура анализировались методами РФЭС, РФА, ИК- и КР-спектроскопии. Комплекс этих методов позволил определить влияние термообработки на различные характеристики оксида графена (MEGO): типы кислород-содержащих групп (ИК); общую дефектность образца (КР); средние размеры графеновых кристаллитов и их слойность (РФА); общую относительную концентрацию кислорода (отношение C:O), изменение относительного содержания углерода в sp^3- и sp^2-электронных состояниях (РФЭС).

Методика синтеза исходного образца MEGO подробно описана в работе [2]. Термообработка проводилась в рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии (KEMS). Никелевая эффузионная ячейка с образцом MEGO устанавливалась в испарителе высокотемпературного ионного источника масс-спектрометра, и ступенчато нагревалась до конечной температуры отжига, T_f = 573 K или T_f = 1073 K. Таким образом, было получено два образца: низкотемпературный MEGO/573 и высокотемпературный MEGO/1073. Первый

формировался в условиях: 2,5 ч при T = 523 K и 8,0 ч при T = 573 K, а второй: 11,7 ч при T = 573 K; 5,0 ч при T = 673 K; 6,3 ч при T = 773 K; 6,0 ч при T = 873 K; 8,5 ч при T = 973 K; 23,0 ч при T = 1073 K. При каждой промежуточной температуре измерялись сигналы на массовых числах m/e = 18 (H_2O^+), 28 (CO^+), 32 (O_2^+) и 44 (CO_2^+). Полученные данные свидетельствуют о выделении в газовую фазу в ходе отжига MEGO молекул H_2O, CO, и CO_2. Формирование образца MEGO/573 происходит в условиях стационарных потоков H_2O, CO, и CO_2, причём источники этих молекул – кислород-содержащие функциональные группы – остаются в продукте по окончании 8-ми часового отжига (T = 573 K). Наиболее интенсивно удаление кислорода в виде окислов CO и CO_2 происходит в ходе высокотемпературного отжига. При температурах 573 K и 673 K потоки CO и CO_2 сопоставимы, однако, начиная с 773 K, происходит заметное увеличение потока CO. Наиболее интенсивное газовыделение происходит в начальные периоды отжига при температурах 873 K, 973 K и 1073 K; затем потоки существенно уменьшаются, и отжиг переходит в стационарный режим. При конечной температуре 1073 K снижение потоков CO и CO_2 достигает величин, при которых сигналы CO^+ и CO_2^+ становятся сопоставимыми с уровнем фона. По данным ИК-спектроскопии только в образце MEGO/1073 интенсивность полос поглощения кислородных фрагментов C=O, C-O и C-O-C, а также полос, связанных с колебаниями колец углеродного скелета сильно уменьшена. Из обзорных спектров РФЭС также следует значительное снижение содержание кислорода в результате высокотемпературного отжига. Минимальная остаточная концентрация кислорода достигается после высокотемпературного отжига до 1073 K.

Интерпретация дифрактограмм образцов MEGO и MEGO/1073 основывалась на разложении (деконволюция) на составляющие широких малоинтенсивных сигналов в интервале углов 2θ от 20° до 35° с использованием функций Лоренца. Предполагалось, что этим рефлексам соответствуют блоки когерентной дифракции (БКД), составляющие исследуемые образцы; блоки рассматривались не как отдельные углеродные частицы, а как кристаллографически различимые части многослойных протяжённых углеродных массивов. Скорее всего, скопления таких массивов и составляют образцы MEGO и MEGO/1073, а внешний вид этих скоплений соответствует изображениям, полученным методом SEM. По положению отдельных рефлексов были рассчитаны межслоевые расстояния (d) в блоках; средние размеры блоков (L); количество графеновых слоёв (N) в блоке; и относительное содержание (n) этих блоков в образцах MEGO и MEGO/1073.

Проведённые исследования показали, что термообработка графенового материала MEGO практически не меняет его микроструктуры, и, в основном, приводит к заметному снижению концентрации кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al.** // Carbon. 2010. V. 48. P. 2118–2122.
2. **Shulga Y.M., Baskakov S.A., Knerelman E.I. et al.** // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 587–592.
3. **Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G. et al.** // Carbon. 2009. V. 47. P. 145–152.

КОМПОЗИТЫ НАНОГРАФИТОВ И ИХ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

Скрыльник П.Г., Зиатдинов А.М.
(ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия)
e-mail: skrylnik@ich.dvo.ru

Полимерные композиционные материалы находят широкое применение в различных областях техники [1]. В ряде экспериментов было показано [2], что нанометрические размеры частиц наполнителя являются причиной проявления у композиционного материала новых свойств, причем во многих случаях необходимое для этого количество наполнителя оказалось всего порядка нескольких процентов (или даже менее) [2]. В последние годы повышенный интерес вызывают композиты с наноразмерными углеродными структурами, в частности, с нанографенами и нанографитами [3–8]. Нанографены и нанографиты с зигзагообразными краями имеют нетривиальное электронное строение [9], что может инициировать появление у их композитов, например, со смолами, новых физических свойств, в том числе, вследствие формирования в подсистеме наполнителя различных перколяционных структур. В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследований набором взаимодополняющих физических методов композитов эпоксидных смол с нанографитами.

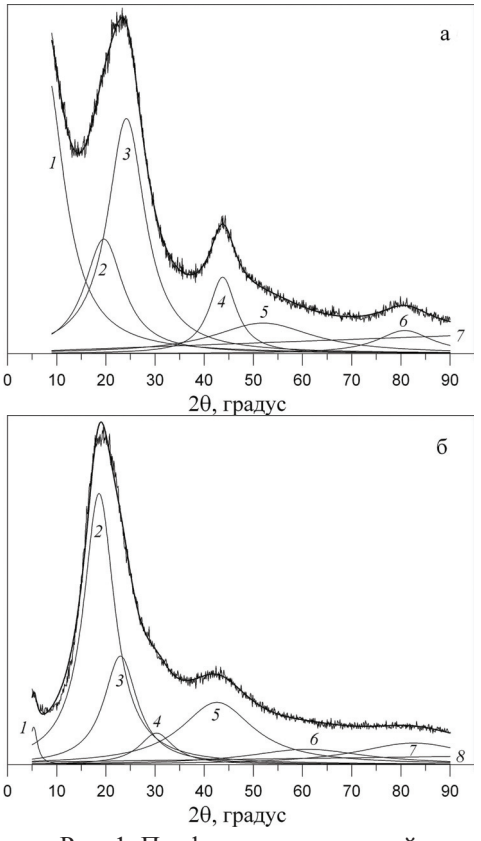


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции порошков нанографитов (а), нанокомпозита с содержанием наполнителя в 1,6 % масс. (б) и их разложения на компоненты

Порошок нанографитов был получен по предложенной нами ранее методике, описанной в [10]. Композиты нанографитов со смолой были приготовлены путем смешивания эпоксидной смолы ЭД-20 (высшего сорта) и отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин) в стандартном соотношении 10:1, с добавлением наночастиц и агломератов наночастиц углеродного наполнителя в количестве от 0,05 до 3 % масс. Изображение исходного наноуглеродного наполнителя и композиционного материала с различным содержанием наполнителя было получено на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM 7700F. Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов были записаны на приборе Bruker D8 Advance (Cu K_α, λ = 1,5418 Å) в установке Брэгга-Брентано. Спектры комбинационного рассеяния были получены на конфокальном микроскопе комбинационного рассеяния WiTec Alpha500 (λ = 532 нм). Измерения намагниченности образцов нанокомпозитов были выполнены на SQUID магнетометре MPMS XL (фирма «Quantum Design», США). Зависимость намагниченности от температуры была изучена при значениях внешнего магнитного поля 0,01; 0,1; 0,5 и 1 Тл. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля была исследована при температурах 2, 50, 150 и 300 К. Спектры ЭПР образцов нанокомпозитов записывались на стандартном приборе X-диапазона марки «EMX-6.1» (фирма «Bruker», ФРГ).

Электропроводность пластинок нанокомпозитов изучалась с применением стандартных приборов и методов. Данные некоторых физических методов представлены на рис. 1 и 2.

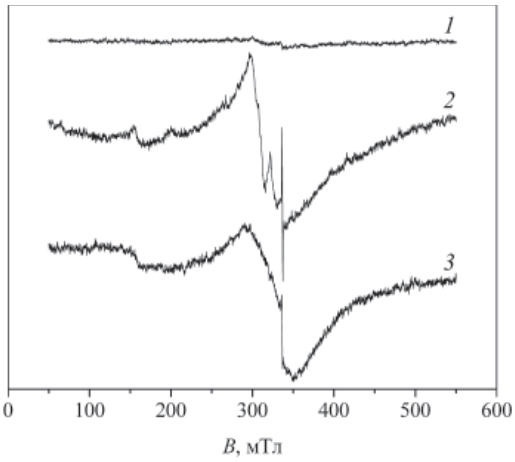


Рис. 2. Спектры ЭПР эпоксидной смолы без наполнителя (*1*), с содержанием наполнителя в 0,16 % масс. (*2*) и 1,6 % масс. (*3*); T = 300 K, X-диапазон

В докладе подробно обсуждаются вопросы структурной организации выращенных нанокомпозитов, возможность формирования в них электрически связанных (перколяционных) структур нанографитов, критические концентрации наполнителя, при которых происходит перколяционный фазовый переход металл-изолятор, и ожидаемые проявления таких структур в данных измерений. Отдельное внимание уделяется выявлению и изучению роли краевых π-электронных состояний нанографитов на свойства перколяционных структур в нанокомпозитах, в том числе на их электропроводность. Рассмотрена также возможность и условия объединения краевых спин-поляризованных состояний нанографитов в магнитно-связанные перколяционные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (проект № 0265-2014-0001) и программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» (проект № 0265-2015-0002). Авторы благодарны Теплухиной Л.В. за измерения профилей рентгеновской дифракции, Звереву Г.А. за запись спектров комбинационного рассеяния, к.х.н. Ткаченко И.А. за данные по магнитной восприимчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Miracle D.B., Donaldson S.L.** ASM Handbook. Composites. Amsterdam: ASM International. 2001. V. 21. 1201 p.
2. Polymer Composites. Volume 2: Nanocomposites / Ed. by Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S.K. et al. Wiley-VCH. 2013. 294 p.
3. Graphite, graphene and their polymer nanocomposites / Ed. by Mukhopadhyay P., Gupta R.K. London, New York: CRC Press. 2012. 631 p.
4. **Karapappas P., Tsotra P., Scobbie K.** Effect of nanofillers on the properties of a state of the art epoxy gelcoat // eXPRESS Polym. Lett. 2011. V. 5. N 3. P. 218–227.
5. **Mo Z., Zhao Y., Zhang J., Xie T.** // Mater. Manuf. Process. 2012. V. 27. N 12. P. 1324–1328.
6. **Vovchenko L., Lazarenko A., Matzui L. Zhuravkov A.** // Physica E. 2012. V. 44. N 6. P. 940–943.
7. **Kilbride M., Pethrick R.A.** // Proc. IMechE Part L: J. Materials: Design and Applications. 2012. V. 226. N 3. P. 252–264.
8. **Zaldivar R.J., Adams P.M., Kim H.I. et al.** // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. N 18. AR 40802. P. 40802/1-40802/7.
9. **Enoki T., Ando T.** Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
10. **Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 36–40.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Смовж Д.В., Зайковский А.В., Новопашин С.А., Федосеев А.В.
(ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: smovzh@itp.nsc.ru

История использования электрической дуги для модификации углеводородов берет свое начало с 19 века (1862 г.), когда французский ученый М. Бертло синтезировал ацетилен, пропуская водород через электрическую дугу между двумя графитовыми электродами. Данный способ синтеза не нашел практического применения в промышленности в связи с разработкой карбидного метода получения ацетилена. Однако позднее, в 1940-х годах, на базе электрической дуги была создана промышленная технология производства ацетилена электрическим крекингом метана (завод г. Хюльс, Германия). Подобные технологии применяются до сих пор, для промышленного синтеза ацетилена. Дальнейшим этапом развития электродуговых технологий было обнаружение в саже, формирующейся при распылении графитовых электродов, фуллеренов (Харольд Крото, Роберт Кёрл и Ричард Смолли, 1985 г.). Фуллерен и его производные привлекли широкое внимание научной общественности, благодаря наличию новых, уникальных свойств, что привело к развитию представлений о кинетике реакций происходящих при электродуговом распылении углеродных электродов. Следующий, важный шаг в истории развития электрической дуги, обнаружение Ииджимой в фуллереновой саже углеродных нанотрубок (1991 г.). В результате последующих исследований были отработаны режимы эффективного электродугового синтеза фуллеренов различной массы, эндоэдральных фуллеренов, многослойных и однослойных углеродных нанотрубок. Кроме вышеперечисленных технологий электродуговой разряд показал свою эффективность для синтеза металлических наночастиц в углеродной матрице для каталитических, биологических и медицинских приложений.

Несмотря на широкую апробацию различных технологий электродугового синтеза в научной литературе, представления о кинетике формирования углеродных наноструктур при охлаждении продуктов, носят преимущественно модельный характер. Особенностью электрической дуги являются высокие градиенты физических параметров системы, что существенно осложняет экспериментальную диагностику. Основным методом анализа является аттестация материалов собранных с различных областей реактора. Существует ряд статей, посвященных моделированию дуговых разрядов для синтеза углеродных материалов. Модели с катодным распылением [1] или модели для плазмы разрядного промежутка были представлены в статьях [2]. Одномерная модель (в аксиальном направлении) синтеза УНТ в анодном дуговом разряде была представлена в [3]. Однако, как было указано в обзорной статье [4], до сих пор нет детальной модели для соотношения между параметрами разряда и синтеза УНТ. Некоторые модели предполагают рост углеродных наночастиц вблизи катода и осаждение материала на катод [5, 6]. Предполагая функцию распределения углерода бимодальной (направленной для ионов углерода и изотропной для

нейтралов), фуллерены формируются благодаря изотропной компоненте скорости углерода, а анизотропная скорость ионов углерода приводит к росту УНТ [6]. Если Ииджима предполагает рост УНТ с открытых концов вследствие присоединения атомов углерода и малых углеродных кластеров к свободным связям атомов УНТ [7], то некоторые модели предполагают рост углеродных нано-частиц на катализаторе [8]. В работе [9] предложена самосогласованная интегральная модель дугового разряда с распыляемым анодом. В модели учитывается связь между параметрами плазмы разряда и электродами, непрерывность тока на электродах, тепловой режим электродов, и скорость эрозии анода. На базе модели [9] была развита двумерная модель анодного дугового разряда, которая учитывает абляцию анода, состоящего из частиц углерода и металлических частиц [10].

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по синтезу металл-углеродных композитов (Al, Ti, Mg, Ni, Cu, Co, Si, Zr, и др). Исследована морфология частиц и функции распределения по размеру для различных металлов в углеродной матрице и оксидов металлов формирующихся при кальцинации металл-углеродных материалов. Синтезированы полые наночастицы и нанотрубки Al_2O_3, наночастицы SiC на графеновых плоскостях (рис.).

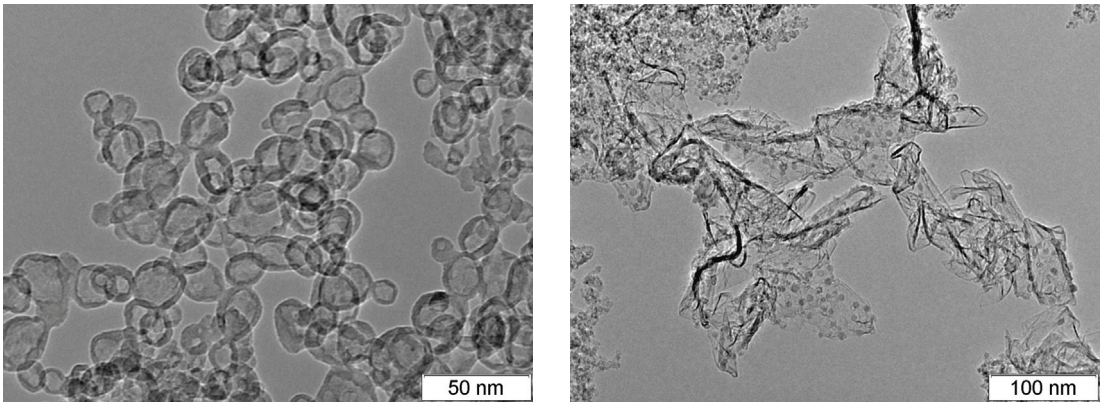


Рис. ПЭМ изображения Al_2O_3 (слева), графен – SiC композит (справа)

И предложена глобальная интегральная модель дугового разряда в среде гелия с распыляемым углеродным анодом, содержащим частицы металла. Основными особенностями теоретической модели являются одновременный учет и связь между плазмой разрядного промежутка, катодного и анодного слоев, перенос тока, тепловой режим электродов и испарение анода. Рассматривается стационарный режим горения дугового разряда. Модель основана на рассмотрении уравнений баланса тепла для разрядного промежутка, катодного и анодного слоев. Баланс тепла разрядного промежутка определяется Джоулевым теплом, выделяемым в разрядном промежутке, которое уходит на нагрев катода и анода, на излучение и на потери энергии электронов на ионизацию атомов и трение о нейтральные частицы. Баланс энергии на поверхности катода определяется потоком тепла из разрядного промежутка, приносимым потоком ионов на катод, и потерей тепла на излучение, теплопроводность и термоэмиссию электронов с катода. Поток тепла, приходящий из плазмы на анод расходуется на нагрев сублимированного материала от начальной температуры до температуры плавления и последующее парообразование расплавленного материала. В свою очередь, параметры

разрядного промежутка определяются параметрами (давлением) испаренных потоков частиц углерода и металла с поверхности анода, взаимодействующих с буферным газом гелием постоянного давления. Состав плазмы и ионизационные компоненты рассчитываются с помощью уравнения Саха в предположение локального термодинамического равновесия разрядного промежутка. Сублимация материала анода рассчитывается в рамках модели испарения Лэнгмюра, а полное давление насыщенных паров находилось по давлению насыщенных паров испаряемых частиц катализатора и углерода, составляющих материал сердечника анода, с учетом их молярной доли.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-38-20454_мол_а_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lefort A. et al.** // Journal of Physics D: Applied Physics. 1993. V. 26(8). P. 1239.
2. **Bilodeau J.-F., Pousse J., Gleizes A.** // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1998. V. 18(2). P. 285–303.
3. **Hinkov I., Farhat S., Scott C.D.** // Carbon. 2005. V. 43(12). P. 2453–2462.
4. **Farhat S., Scott C.D.** // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2006. V. 6(5). P. 1189–1210.
5. **Keidar M., Waas A.M.** // Nanotechnology. 2004. V. 15(11). P. 1571.
6. **Gamaly E.G., Ebbesen T.W.** // Physical Review B. 1995. V. 52(3). P. 2083–2089.
7. **Iijima S., Ajayan P.M., Ichihashi T.** // Physical Review Letters. 1992. V. 69(21). P. 3100–3103.
8. **Ajayan P.M. et al.** // Nature. 1993. V. 362(6420). P. 522–525.
9. **Keidar M., Beilis I.I.** // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106(10). P. 103304.
10. **Kundrapu M., Keidar M.** // Physics of Plasmas. 2012. V. 19(7). P. 073510.

ФРАКТАЛЬНАЯ МИКРОГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК ИСХОДНОГО И НАВОДОРОЖЕННОГО ГРАФЕНА

Смолянский А.С.[1, 2], Рындя С.М.[3], Желтова А.В.[4], Нечаев Ю.С.[5], Zahra Gohari Bajestani[6], Alp Yurum[7], Yuda Yurum[6]

([1]АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия;
3ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия;
[4]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия;
[5]Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия;
[6]Engineering and Natural Sciences, Sabanci University, Istanbul, Turkey;
[7]Nanotechnology Research and Application Centre, Sabanci University, Istanbul, Turkey)
e-mail: assa@nifhi.ru

Повышение эффективности и безопасности применения электрохимических генераторов озона в современных окислительных технологиях очистки природных и сточных вод связано с решением проблемы утилизации водорода, образующегося в результате катодных реакций [1]. Одним из наиболее эффективных методов утилизации водорода может быть поглощение его сорбентами на основе многослойных графеновых плёнок [2]. Как известно [2], поглощение водорода графеном сопровождается комплексом физико-химических процессов, которые приводят к изменению шероховатости поверхности плёнок вследствие образования многочисленных выступов, являющихся микрорезервуарами для хранения адсорбированного водорода [3].

В последнее время для характеристики изменений поверхности материалов, происходящих в результате различных воздействий, всё чаще применяют фрактальный подход [4]. Согласно [4], поверхности различной природы имеют хаотическое строение, которое может обладать свойством самоподобия на разных масштабах, и, следовательно, рассматриваемые поверхности могут быть идентифицированы как фрактальные объекты. Фрактальная размерность этих объектов изменяется в зависимости, как от параметров внешнего воздействия, так и от внутренних характеристик материала.

Цель настоящего исследования состояла в изучении изменений микроструктуры поверхности многослойных плёнок исходного и наводороженного графена (далее – G и GH, соответственно) путём фрактального анализа, с применением метода «нормированного размаха» или метода Херста [4], изображений поверхности этих плёнок, полученных методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 1).

Установлено, что поглощение водорода графеном при комнатной температуре может быть описано с помощью уравнения изотермы сорбции Фрейндлиха:

$$ln[A(H_2)] = lnK + \frac{1}{n} lnP,$$

где $A(H_2)$ обозначает количество поглощённого водорода, %, масс.; значения коэффициентов регрессии: lnK = −6,294 ± 0,157; 1/n = 0,696 ± 0,019; коэффициент корреляции 0,994. Параметры K ~ $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ (% (масс.) H_2/г)$^{1-n}$(% (масс.) H_2/г)^n и n = 1,437 характеризуют величину сорбционной ёмкости по водороду и интенсивность сорбционного процесса. Как известно [3], изотерма сорбции Фрейндлиха соответствует наличию экспоненциального распределения по теплоте адсорбции водорода у поверхности графена, что свидетельствует о сильной дефектности исследованных многослойных плёнок.

Методом РЭМ обнаружено, что плёнки G и GH имеют «сотовую» структуру, образованную многочисленными порами щелевидной формы (рис. 1*а*, *б*). Заметных отличий в морфологии поверхности плёнок G и GH не наблюдалось. В процессе измерений методом РЭМ было проведено изучение элементного состава поверхности плёнок G и GH (табл. 1). Как следует из табл. 1, поглощение водорода приводит к значительному изменению вклада атомов углерода и кислорода: в частности, наблюдается уменьшение концентрации атомов углерода на 5–10 %, и двукратное возрастание поверхностной концентрации атомов кислорода. Можно предполагать, что природа обнаруженных изменений может быть связана с протеканием ряда химических процессов: взаимодействия молекул водорода с двойными/тройными C-C связями, образованием и последующими реакциями радикалов графена с водородом и кислородом воздуха, выделением в окружающую среду низкомолекулярных углеводородных соединений (метан и т. п.).

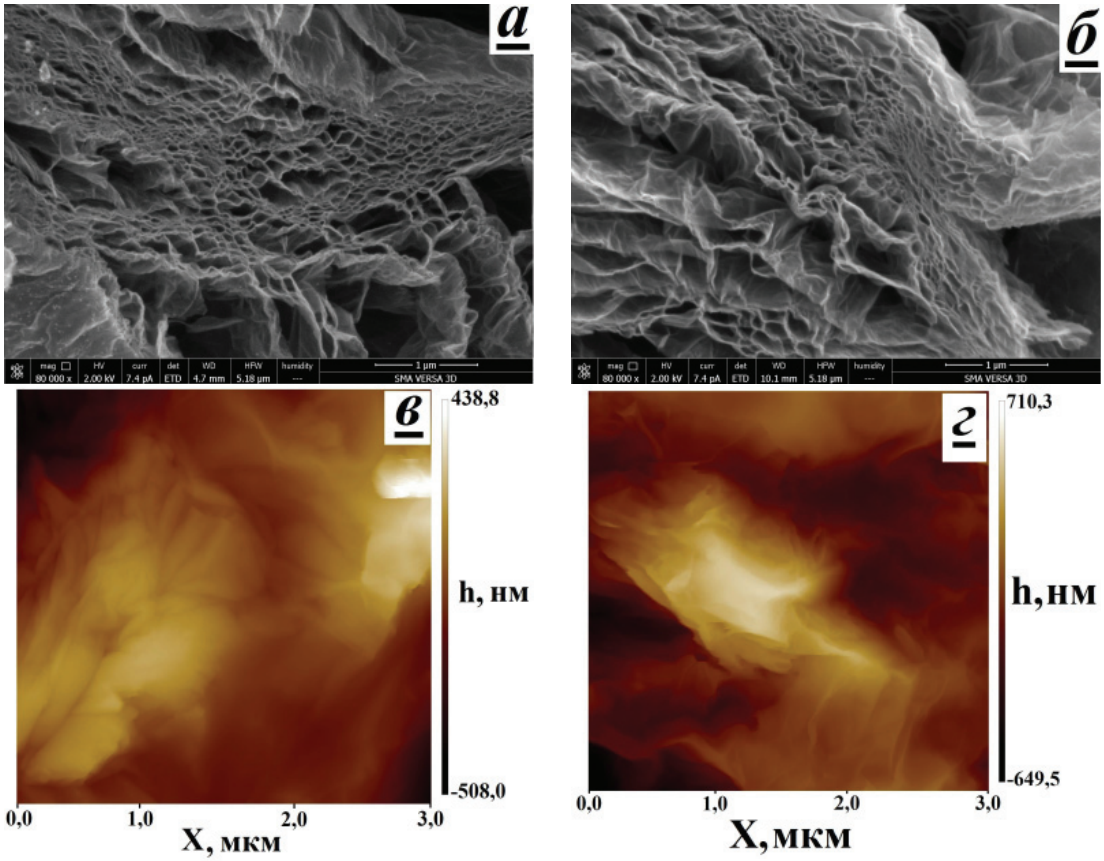


Рис. 1. Электронно-микроскопические (*а, б*) и атомно-силовые изображения (*в, г*) поверхности образцов исходного (*а, в*) и наводороженного (*б, г*) графена

Таблица 1

Элементный состав поверхности исходного и наводороженного графена

Элемент	Исходный графен		Наводороженный графен	
	% (ат.)	% (масс.)	% (ат.)	% (масс.)
Углерод	95,61	94,23	89,74	86,79
Кислород	4,39	5,77	10,26	13,21

Компьютерный анализ изображений АСМ поверхности плёнок G и GH (рис. 1*в*, *г*), проведённый с применением программ Gwyddion2.43, ImageJ 1.49, FRACTAN, позволил определить статистические и фрактальные характеристики поверхности графена до и после поглощения водорода (табл. 2). Как следует из рис. 1*в*, *г* и табл. 2, наблюдается значительное изменение морфологии поверхности графена: увеличиваются почти в два раза значения средней и среднеквадратичной шероховатости поверхности, происходит изменение знака коэффициентов асимметрии и эксцесса, что свидетельствует о том, что поверхность наводороженного графена содержит больше «выступов», чем «впадин». Это вывод согласуется с результатами наблюдений [3]. В то же время рассчитанные значения показателя Херста и фрактальной размерности профиля поверхности плёнок G и GH (табл. 2) не сильно отличаются друг от друга.

Таблица 2

Параметры шероховатости поверхности исходного и наводороженного графена, установленные методом атомно-силовой микроскопии

№	Наименование характеристики, размерность	Исходный графен	Наводороженный графен
1	Среднее значение h_{ave}, нм	220,37	315,25
2	Минимальное значение h_{min}, нм	11,56	29,97
3	Максимальное значение h_{max}, нм	425,59	627,42
4	Средняя шероховатость Ra, нм	49,24	88,76
5	Среднеквадратичная шероховатость R_{ms}, нм	62,24	113,34
6	Коэффициент асимметрии K_{as}	−0,181	0,4621
7	Коэффициент эксцесса K_e	0,4221	−0,03837
8	Показатель Херста H	1,0612 ± 0,1244	1,0359 ± 0,0402
9	Фрактальная размерность D	0,9388 ± 0,1244	0,9641 ± 0,0402

Таким образом, адсорбция водорода оказывает сильное влияние на морфологию поверхности многослойных плёнок графена. Несмотря на увеличение шероховатости, поверхность образцов становится более пологой, и на ней появляются выступы, в которых содержится поглощённый водород. Отсутствие заметных изменений в величине фрактальных параметров, характеризующих профиль поверхности образца, свидетельствует о малой чувствительности рассматриваемых критериев

к изменениям поверхности графена, обусловленными поглощением водорода. Возможно, в рассматриваемом случае для выявления изменений поверхности более эффективно применение метода фликкер-шумовой спектроскопии [5].

Настоящее исследование было проведено при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Субсидия от «20» октября 2014 г. № 14.576.21.0053, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57614X0053).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С.** // Композиты и наноструктуры. 2013. Т. 5. № 4. С. 23–32.
2. **Нечаев Ю.С., Филиппова В.П.** // Наносистемы. 2015. Т. 7. № 2. С. 141–148.
3. **Spyrou K., Gournis D., Rudolf P.** // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. V. 2. N 10. P. M3160–M3169.
4. **Филяк М.М., Каныгина О.Н.** // Материаловедение: научно-технический и производственный журнал. 2013. № 2. С. 21–24.
5. **Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г., Мисуркин П.Г. и др.** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 3. С. 26–38.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ТОКАМАКЕ Т-10

Соколина Г.А.[1], Архипов И.И.[1], Грашин С.А.[2]
([1]ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия; [2]НИЦ «Курчатовский Институт», г. Москва, Россия)
e-mail: gasokolina@gmail.com

Потребности техники в более совершенных материалах инициируют проведение работ по изучению электрических и оптических свойств новых углеродных соединений. Среди таких соединений можно выделить углеводородные пленки, обнаруженные на стенках вакуумной камеры и системы откачки термоядерной установки токамак Т-10 (НИЦ «Курчатовский Институт»).

Источником углерода в токамаке являются графитовые диафрагмы, которые пространственно ограничивают водородную плазму во время рабочих импульсов (омического газового разряда в сильном магнитном поле) длительностью ≈1 секунда. Графитовый материал при этом подвергается облучению потоками высокоэнергетических заряженных частиц. Образование углеводородных пленок происходит в результате соосаждения атомов водорода или дейтерия с продуктами физико-химической эрозии графита (атомами углерода и углеводородных радикалов) [1].

Осаждение углеводородных пленок приводит к загрязнению стенок вакуумной камеры и деградации оптических элементов систем диагностики плазмы токамака. Поэтому после рабочих разрядов проводится очистка камеры от углеводородных пленок длительностью 4–6 часов. В камере зажигается индукционный низкочастотный разряд Тейлоровского типа в водороде, дейтерии или гелии, а стенки камеры прогреваются до 500–550 К. Взаимодействие плазмы и пленок приводит к эрозии пленок. Образовавшиеся углеводородные молекулы и радикалы попадают в плазму, ионизируются и разносятся по всей вакуумной камере, переосаждаясь в системе откачки и технологических патрубках.

С помощью специального ввода в камеру токамака Т-10, на кремниевых и металлических подложках были получены углеводородные пленки в режимах рабочих импульсов и чистящего разряда. Установлено, что скорости осаждения пленок составляют 0,08–0,5 нм·с$^{-1}$ для рабочего и 0,008 нм·с$^{-1}$ для чистящего разрядов.

Оптические характеристики пленок на кремниевых подложках были измерены с помощью методов эллипсометрии и спектрофотометрии. Спектры отражения получены на спектрофотометре Lambda 35 в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Анализ этих спектров позволил определить толщины пленок, которые потом использовались при вычислении оптических параметров в методе эллипсометрии.

Для определения толщины d, а также коэффициентов преломления n и поглощения k пленок использовался эллипсометр Gaertner L119XUV с длиной волны λ = 632,8 нм. Многоугловые измерения проводились методом полного гашения отраженного поляризованного света. Оптические параметры пленок, использованные в данной работе, были вычислены с использованием однослойной

модели и имели следующие значения: n = 2,3; k = 0,8; d = 150 нм для пленок, полученных в рабочих разрядах и n = 1,54; k = 0,001; d = 840 нм для пленок, полученных в чистящих разрядах.

В работах [2, 3] по результатам исследования большого количества аморфных углеводородных пленок была установлена зависимость между коэффициентом преломления и плотностью, а также содержанием водорода в пленках. В соответствии с этими данными, углеводородные пленки, полученные в рабочих разрядах, были отнесены к твердым, а в чистящем разряде – к мягким аморфным углеводородным a-(C:H;D) пленкам с большим содержанием водорода (H;D/C≈1). Кроме того, в работе [4], по результатам анализа спектров Оже-электронов углерода C KLL, была дана оценка соотношения между sp^2 и sp^3 состояниями атомов углерода в таких пленках. Доля sp^3 состояний в твердых пленках оказалась больше, чем в мягких пленках (83 % и 75 %, соответственно). Эти данные указывают на то, что пленки, полученные в рабочих импульсах, являются более алмазоподобными по сравнению с пленками, полученными в чистящем разряде.

Для твердых и мягких пленок на кремниевых подложках проведено измерение проводимости G и их вольтамперных характеристик (ВАХ) в диапазоне температур 293–550 К. Измерения G и I(V) пленок выполнены по двухэлектродной схеме для образцов с контактами из аквадага в сэндвич структуре: кремниевая подложка-пленка с использованием электрометрического усилителя с пределами измерения по току 10^{-4}–10^{-15} А. Для устранения токов утечки все измерения проведены в вакууме ~10^{-3} Торр при нагреве образцов галогенными лампами.

Установлено, что ВАХ для твердых и мягких пленок характеризуются зависимостью типичной для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) при монополярной инжекции носителей заряда в диэлектрике с ловушками [5]. При малых напряжениях ток линейно зависит от напряжения I~V (омический участок), с ростом V омический участок ВАХ сменяется квадратичной зависимостью $I \sim V^2$. Показано, что смена полярности напряжения на образце не меняет характера зависимостей I от V. Однако предсказанного теорией ТОПЗ почти вертикального роста тока при напряжении предельного заполнения ловушек $V_{пзл}$ для исследованных пленок не наблюдалось вплоть до значений V, определяющих величину пробивного напряжения порядка 10^5 В·см$^{-1}$. Определенные величины удельных сопротивлений при 293 К составили: 10^{11}–10^{12} Ом·см для твердых и 10^7–10^8 Ом·см для мягких пленок.

На основании данных по температурной зависимости темновой статической проводимости пленок G, измеренной на омическом участке ВАХ, определены величины энергий активации проводимости E_a. Они получены из зависимостей lgG от 1/T, спрямляемых в Аррениусовских координатах. Во всем исследованном диапазоне температур G(T) носит активационный характер. В интервале температур 293–400 К энергия активации E_a равна 0,11 ± 0,02 эВ и одинакова для мягких и твердых пленок. В области температур 400–550 К E_a различны и составляют 0,97 ± 0,02 и 0,33 ± 0,02 эВ для твердых и мягких пленок, соответственно.

Из сопоставления полученных значений E_a с величинами энергий запрещенных зон E_g, полученных в [4] с помощью метода фотоэмиссионной спектроскопии для аналогичных твердых и мягких пленок (3,16 и 2,60 эВ,

соответственно), сделан вывод о том, что энергетические уровни электронов в исследованных пленках находятся в запрещенной зоне.

Данные по электрическим свойствам углеводородных пленок анализируются в рамках представлений об электронной структуре аморфных углеродных материалов и роли sp^2 и sp^3 состояний атомов углерода и примесей разного типа в ее формировании.

Обнаруженная зависимость свойств углеводородных пленок (показателя преломления, сопротивления при 293 К и энергии активации проводимости) от типа и параметров разряда позволяет использовать такие пленки в качестве диагностических реперов в токамаках.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N. et al.** // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. S1160–S1163.
2. **Schwarz-Selinger T., A. von Keudell, Jacob W.** // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 3988.
3. **Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A.C. et al.** // Diamond Rel. Mater. 2005. V. 14. P. 1098.
4. **Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Архипов И.И. и др.** // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2012. Вып. 3. С. 3–18.
5. **Ламперт М., Марк П.** Инжекционные токи в твердых телах. М.: Изд-во «Мир». 1973. 416 с.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИПОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Озолин А.В.
(ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»,
г. Краснодар, Россия)
e-mail: e_sokolov.07@mail.ru

Алмазосодержащие композиты с металлической связкой находят применение в производстве алмазно-абразивных инструментов и при получении износостойких покрытий на стальных деталях. Наиболее рациональным методом получения алмазосодержащих деталей простой формы является порошковая металлургия. При изготовлении фасонных алмазно-абразивных инструментов и износостойких деталей существует проблема формирования алмазосодержащих слоев на сложных фасонных поверхностях, в том числе с радиусными элементами и острыми кромками.

В настоящее время алмазосодержащие покрытия на таких поверхностях формируют методами гальванического осаждения и пайкой твердыми припоями в вакууме. При гальваническом осаждении используют никелевые и хромовые связки. При вакуумной пайке в качестве связок в основном применяют сплавы на никелевой основе, содержащие добавки металлов, адгезионно-активных к алмазу, таких как Ti, V, Mn, Si, Zr, Cr [1, 2]. Связки, формирующиеся при гальваническом осаждении и вакуумной пайке, не всегда обладают достаточной стойкостью к абразивному износу. Кроме того, пайка твердыми припоями не позволяет получать алмазосодержащие покрытия на острых кромках инструментов и деталей и формировать многослойные алмазосодержащие покрытия. Пайка никелевыми припоями осуществляется при высоких температурах, составляющих около 1000°С, что приводит к графитизации и карбидизации алмазов и ухудшению свойств алмазосодержащих композитов.

Проблема получения алмазосодержащих слоев на сложных фасонных поверхностях может быть решена при использовании композиционных припоев, содержащих металлические порошки тугоплавкого наполнителя и легкоплавкой матрицы [3]. Наличие легкоплавкой матрицы обеспечивает снижение температуры пайки. Тугоплавкий наполнитель повышает вязкость припоя, препятствует его стеканию с покрываемых поверхностей, что позволяет получать алмазосодержащие слои на инструментах и деталях сложной формы. Взаимная диффузия компонентов легкоплавкой матрицы и тугоплавкого наполнителя при пайке приводит к формированию металлической связки, состоящей из тугоплавких структурных составляющих. Влияние тугоплавких наполнителей на вязкость припоев, а также на твердость получаемых связок описано в работах [4, 5].

Цель настоящей работы – выбрать оптимальные компоненты припоя, обеспечивающие хорошее смачивание алмазов и прочное их закрепление в металлической связке.

С этой целью были проведены следующие исследования. Пастообразные смеси композиционных припоев и алмазов наносили слоем толщиной 2 мм на ролики диаметром 20 мм из стали Ст3. Припои содержали порошки технически чистых металлов в следующем соотношении, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 25–30 Co, 7–12 W. В смесь металлических порошков вводили алмазы АС150 с размером зерна

315–400 мкм из расчета получения 25 %-ного их содержания по объему. В качестве связующего вещества в припои добавляли водный раствор поливинилового спирта в количестве 12 % от массы металлических порошков. Образцы с нанесенной алмазосодержащей смесью высушивали и затем отжигали в вакууме при температуре 820°С с выдержкой 40 мин.

Структуру полученных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа AxioObserver.A1m (фирмы Carl Zeiss). Микрорентгеноспектральный анализ проводили с помощью растрового электронного микроскопа EVO HD15 MA (Carl Zeiss). Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS). Для оценки прочности закрепления алмазов в металлической связке изучали изломы алмазосодержащих слоев и проводили испытания путем шлифования поверхности образцов корундовым кругом.

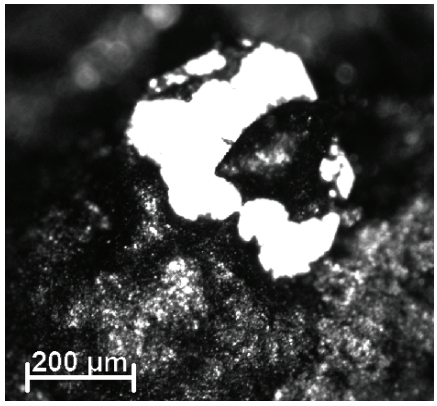


Рис. 1. Участок внешней поверхности образца с кристаллом алмаза, подвергнутым смачиванию композиционным припоем Sn-Cu-Co-W (оптическое изображение, ×50)

На рис. 1 показан участок внешней необработанной поверхности образца с кристаллом алмаза, находящимся в металлической связке, содержащей, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W. Видно, что припой в жидком состоянии смачивал поверхность алмаза.

Структура металлических связок, формирующихся из исследованных припоев, состоит из следующих составляющих: твердый раствор олова и кобальта в меди, содержащий, % (масс.): 16 Sn, 2 Co; интерметаллид Cu_3Sn, содержащий, % (масс.): 34 Sn, 2 Co; не растворившиеся частицы кобальтового и вольфрамового порошков. При этом частицы вольфрама сохраняют свою первоначальную форму и размеры и, по-видимому, не растворяются в легкоплавкой матрице при пайке.

Известно, что алмаз смачивают расплавы тех металлов, которые образуют с его поверхностью химические связи [6]. Компоненты рассматриваемых припоев взаимодействуют с алмазом следующим образом. Расплавы олова, меди и оловянной бронзы не образуют химических связей с алмазом и не смачивают его [7].

Вольфрам является активным карбидообразователем [6], однако при пайке он не растворялся в жидкой фазе, следовательно, не мог влиять на смачивание алмаза. Частицы вольфрама играли роль инертного наполнителя, повышающего вязкость композиционного припоя.

По данным микрорентгеноспектрального анализа кобальт присутствует во всём объеме металлической связки, за исключением частиц вольфрама. Это свидетельствует о растворении кобальта в легкоплавкой матрице при пайке. Согласно диаграмме состояния системы C-Co, кобальт может образовывать с углеродом метастабильные карбиды Co_3C и Co_2C [8]. Очевидно, смачивание алмазов происходило за счет наличия в расплаве кобальта.

Карбидные фазы на границе между металлической связкой и алмазами не обнаружены.

Прочность соединения алмазов с исследуемой связкой можно оценить по характеру излома алмазосодержащего слоя (рис. 2). На изломе видно, что алмазы хорошо охвачены металлической связкой за счет их смачивания в процессе пайки. Поры и другие дефекты на границе «припой-алмаз» не наблюдаются. Наличие остатков припоя на поверхности алмаза свидетельствует высокой прочности связи на границе «припой-алмаз»: разрушение происходило не только по поверхности раздела, но и по самой металлической связке.

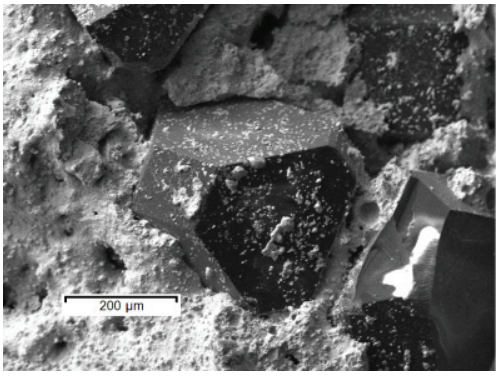


Рис. 2. Поверхность излома алмазосодержащего слоя со связкой, содержащей, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W (электронное изображение)

О прочной связи алмазов со сплавом Sn-Cu-Co-W свидетельствуют также результаты шлифования поверхности образцов корундовым кругом. С образцов удаляли шлифованием слой толщиной 0,7 мм. При этом наиболее интенсивно изнашивалась металлическая связка, находящаяся между зернами алмаза. По мере износа выкрашивались алмазные зерна, выступившие из поверхности связки на 0,3–0,4 их поперечного размера. Это свидетельствует о прочном закреплении алмазов в металлической связке.

Прочная связь алмазов с металлической связкой, предположительно, объясняется тем, что на границе раздела «припой – алмаз» при пайке образуется наноразмерная прослойка карбида кобальта, не наблюдаемая с помощью использованных методов исследования.

Таким образом, введение кобальтового порошка в состав композиционного припоя обеспечивает хорошее смачивание алмазных зерен при пайке и их прочное закрепление в формирующейся из припоя металлической связке.

ЛИТЕРАТУРА

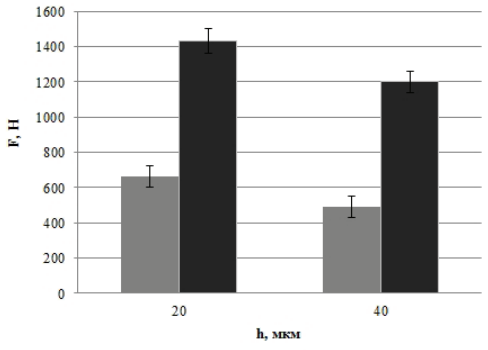
1. **Trenker A., Seidemann H.** // Industrial Diamond Review. 2002. V. 62(1). P. 49–51.
2. **Lee C.H., Ham J.O., Song M.S., Lee C.H.** // Materials transactions. 2007. V. 48(4). P. 889–891.
3. **Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.** Патент РФ № 2457935. Способ получения абразивного инструмента из сверхтвердых материалов. 2012.
4. **Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Козаченко А.Д.** // Технология металлов. 2012. № 12. С. 35–37.
5. **Соколов Е.Г.** // Технология металлов. 2015. № 6. С. 28–32.
6. **Rabinkin A., Shapiro A.E., Boretius M.** Brazing of diamonds and cubic boron nitride, in: Advances in Brazing: Science, Technology and Applications. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. P. 160–193.
7. **Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.** Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка. 1977. 188 с.
8. Диаграммы двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЦЕПЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ, К АЛМАЗНЫМ ПОЛИКРИСТАЛЛАМ МАРКИ АСПК

Соколова М.О., Полушин Н.И., Маслов А.Л.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: sokolova.mfh@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам алмазный инструмент получил широкое распространение в различных отраслях промышленности. К одному из видов алмазного инструмента относят выглаживатели, которые представляют собой металлический корпус, к которому припаян поликристалл алмаза, работающий в условиях высоких нагрузок. Одной из причин выхода из строя такого инструмента является выкрашивание рабочей части (поликристалла алмаза).

Для увеличения сцепления поликристалла алмаза к припою используют предварительное нанесение металлического слоя (никеля) методом электрохимического осаждения на поликристалл алмаза [1]. Наряду с электрохимическим методом, одним из перспективных методов нанесения никелевого покрытия на поликристаллы алмаза является карбонильный метод, преимущество которого заключается в образовании квазикорневой системы внутри открытых пор подложки [2, 3], которая, по нашему мнению, должна способствовать лучшему сцеплению никелевого покрытия с поликристаллом алмаза.



– электрохимическое покрытие;
– карбонильное покрытие;
F – усилие отрыва образца, Н;
h – расчетная толщина покрытия, мкм

Рис. Зависимость усилия отрыва поликристалла алмаза от штока при различной толщине покрытия и метода его нанесения

В настоящей работе проведено исследование сцепления алмазных поликристаллов марки АСПК с припоем (ПОС-40 с использованием паяльной кислоты марки ЗИЛ-2) и никелевым покрытием. В эксперименте была смоделирована ситуация выкрашивания рабочей части инструмента: на разрывной машине «Instron 5966» проводились испытания на растяжение стальной заготовки диаметром 5 мм, к которой припаивался металлизированный поликристалл марки АСПК. Результаты испытаний образцов на растяжение приведены на рис.

Поверхности отрыва образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе («JEOL JSM-6610LV» и «VEGA 3 TESCAN»).

Результаты исследований показали, что для образцов, покрытых

карбонильным методом, отрыв происходит по поверхности алмазный поликристалл–покрытие (никелевое). Это говорит о высокой адгезии припоя к никелевому покрытию. В случае с образцами, покрытыми электрохимическим методом, разрыв произошел по границе покрытие – припой, это подтверждается более низким усилием отрыва. Из-за этого не было достигнуто усилие, при котором происходил бы отрыв никелевого покрытия от поликристалла алмаза. Однако уже, исходя из полученных данных, можно говорить о том, что поликристаллы алмаза с никелевым покрытием, полученным карбонильным методом, значительно лучше (в 2,1–2,4 раза при сравнении усилия на разрыв), чем с электрохимическим покрытием. Планируется провести дальнейшие исследования свойств карбонильного покрытия, а также выяснить причины низкой адгезии электрохимического покрытия на границе покрытие–припой.

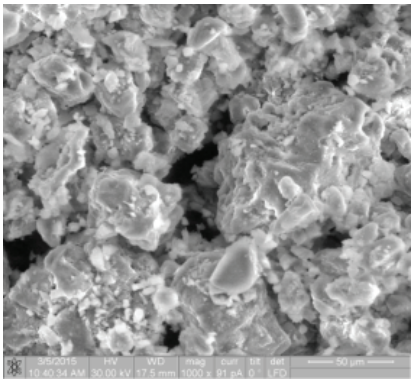
ЛИТЕРАТУРА

1. **Березков Б.Н., Архипов А.В.** Защитные, декоративные и специальные покрытия деталей РЭС: Метод. указания. Самара: СГАУ. 2001. 40 с.
2. **Ермилов А.Г.** Металлизация термоциклированием. Саранск: Красный Октябрь. 2006. 255 с.
3. **Соколова М.О, Полушин Н.И.** Исследование микроструктуры никелевого покрытия, полученного методом карбонильной металлизации в условиях термоциклирования подложки // Сб. тр. Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. С. 191–192.

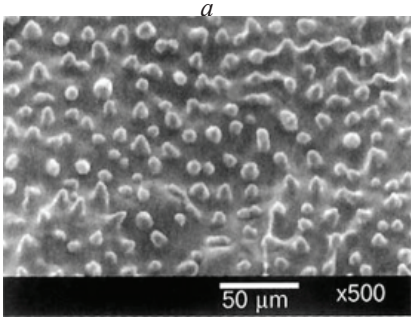
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ ФАСАДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Соколова Е.В.[1], Закревская Л.В.[1], Ваганов В.Е.[1, 2]
([1]ФГБОУ ВПО Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия;
[2]ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
e-mail: Sokolova.kv@yandex.ru

Цель исследования заключается в создании кроющего, гидрофобного материла с эффектом самоочищения за счет эффекта «лотоса» и фотокатализа – превращения атмосферного кислорода под воздействием ультрафиолетового излучения, в более активный синглетный кислород. В результате фотокатализа происходит окисление жировых отложений, сопровождающееся уменьшением их адгезии к поверхности и, как следствие, смывание их атмосферными осадками.



а



б

Рис. Электронно-микроскопическое изображения:
(*а*) структуры доломита;
(*б*) поверхности композиционного материала

В качестве вяжущего материала использовались обожженные отходы доломита, позволяющие снизить себестоимость композита по сравнению с цементными и гипсовыми составами.

Проведенные исследования с применением сканирующей электронной микроскопии доломитовых отходов показали наличие в их структуре значительного количества наноразмерных частиц, которые в сочетании с многослойными углеродными нанотрубками, функционализированными соединениями титана обеспечили реализацию выше указанных эффектов (рис.).

Одной из причин проявления гидрофобных свойств может являться адсорбция углеводородных загрязнений поверхности материала. Соединения углеводорода также обладают гидрофобными свойствами, а дополнительное введение углеродных нанотрубок приводит к уменьшению поверхностной энергии и увеличению угла краевого смачивания (более 90 %).

Таким образом, предлагаемый композит позволит сохранить фасады в чистом виде продолжительное время, а также снизить нагрузку на экологию связанную с производством цемента и переработкой отходов доломитовых производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Объедков А.М., Каверин Б.С., Гусев С.А. и др.** // Поверхность, рентгеновские и нейтронные исследования. 2009. № 7. С. 67–72.
2. **Eder D.** // Chemical reviews. 2010. V. 110. N 3. P. 1348–1385.
3. Электронный ресурс: http://davaiknam.ru/text/nikeleshparg-evelina-ileinichna-effekt-lotosa.

ОКИСЛЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА: СИНТЕЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Соловьев М.Е.[1], Раухваргер А.Б.[1], Савинский Н.Г.[2], Иржак В.И.[3]
([1]ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет»,
г. Ярославль, Россия;
[2]Ярославский филиал ФГБУН Физико-технологического института РАН,
г. Ярославль, Россия;
[3]ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
e-mail: soloviev56@gmail.com

Интеркалированный графит (ИГ) – соединение графита, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов определенных веществ (интеркалантов). Путем термической обработки ИГ получают терморасширенный графит (ТРГ), который находит широкое применение вследствие уникального сочетания свойств. В последние годы интерес к нему особенно возрос в связи с использованием его в качестве полупродукта для получения оксида графена и графена. Несмотря на то, что процесс получения ТРГ реализован в промышленности, до настоящего времени его теоретическое обоснование носит качественный характер.

Целью настоящей работы явилось создание достаточно простой статистико-термодинамической модели, позволяющей обосновать механизм превращения ИГ в ТРГ. В качестве элемента статистического ансамбля рассмотрена отдельная молекула интеркалята, которая, находясь в одном из двух электронных состояний, различающихся энергией E_0, будет либо связана двумя упругими связями одинаковой жесткости g с графеновыми плоскостями, либо обладать возможностью свободного движения между плоскостями, упруго соударяясь с ними. Термодинамическое состояние системы с учетом возможности переходов молекул между двумя состояниями будет описываться свободной энергией со статсуммами z_1 и z_2, отвечающих каждому из состояний. Вероятности данных состояний при предположении о реализации ансамбля Гиббса в слое интеркалята будут, соответственно, определять доли молекул интеркалированного слоя в первом и во втором состоянии. Выражения для данных распределений получены из условия максимума информационной энтропии при заданных средних энергиях состояний. Оценки параметров, входящих в полученные выражения, проведены на основании экспериментальных данных и квантово-химического моделирования. В результате расчетов показано, что имеется истинно равновесное состояние и псевдоравновесное, при возникновении которого начнется необратимый процесс безграничного роста расстояния между графеновыми плоскостями. На практике этот процесс приводит к макроскопическим размерам полостей, что соответствует образованию ТРГ.

Рассмотренный теоретический подход был использован при разработке технологии получения ТРГ под воздействием микроволнового излучения. Данный метод полностью соответствует предложенной теоретической модели, поскольку переход в возбужденное состояние молекулы интеркалята происходит в результате поглощения микроволнового излучения, в отличие от традиционного способа, основанного на нагревании ИГ.

Исследование процессов терморасширения интеркалированного графита и

дальнейшее окисление до оксида графита проводилось с использованием электронной растровой микроскопии, рентгеновского фазового анализа и энергодисперсионного анализа. В качестве исходного материала использовался промышленный образец ИГ Graft EG-35 (КНР). Данный материал представляет собой пластинчатую структуру с латеральным размером более 0,5 мм. В результате проведенных экспериментов отработаны условия микроволнового излучения, обеспечивающие увеличение объема ИГ в 230–250 раз. ИГ по данным РФА, представляет собой дефектный графит и набор фаз высших ступеней интеркаляции. В структуре ИГ сохраняются плоские, хотя и дефектные гексагональные углеродные сетки, межплоскостное расстояние между которыми составляет 3,41–3,37 Å.

Механизм образования окиси графита исследован явно недостаточно. Имеющиеся данные позволяют сформулировать лишь некоторые качественные выводы о маршрутах реакций. Полагают, что образованию окиси графита всегда предшествует стадия образования с анионами кислот A^-, солей графита в брутто реакции. Обязательными условиями синтеза окиси графита является наличие окислителей в обеих стадиях реакции и присутствие в системе воды, необходимой для образования кислородных, прежде всего гидроксильных, групп за счет реакций гидролиза солей графита.

В настоящей работе окисление ТРГ осуществлялось модифицированным методом Хаммерса. Для приготовления оксида графена готовили суспензию оксида графита нужной концентрации в воде и затем в течение 1–2 часов обрабатывали в УЗ диспергаторе. Оксид графита охарактеризован различными физико-химическими методами.

Рефлексы дифрактограммы оксида графита демонстрируют широкий пик 9,0820, соответствующий постоянной решетки в базальной плоскости d 001 = 0,961 нм. Расчетный показатель 0,961 нм соответствует дифракционному пику 2θ = 9,090. Отметим, что рефлекс соответствующий кристаллическому ТРГ 26,40 с постоянной решетки 0,334 нм практически отсутствует. Существенное размывание пика 9,0820 так же косвенно указывает на дефектность и аморфизацию кристаллической структуры ОГ. Состав функциональных групп ИГ также зависит от степени окисления ТРГ. По мере окисления графитового образца интенсивность полос –ОН (3400 $см^{-1}$) сильно уменьшается, а полос –О–О– (1180 $см^{-1}$) увеличивается, полосы 600 $см^{-1}$ и 450 $см^{-1}$ смещаются в дальноволновую область, что вызвано появлением персульфат-ионов $S_2O_8^{2-}$. Для наиболее окисленных образцов ОГ, полученных гидролизом переокисленной ступени ТРГ, можно отметить появление полос –ОН, связанных, вероятно с углеродной сеткой (смещение в коротковолновую область и перегиб при 3600 $см^{-1}$), кроме того, весьма интенсивна полоса при 1207 $см^{-1}$, вероятно, обусловленная наличием оксирановых групп. Полученные данные однозначно подтверждают присутствие в ОГ различных поверхностных функциональных групп, природа которых определяется условиями окисления.

Синтезированные дисперсии оксида графена были использованы для модификации эластомерных адгезивов на основе полихлоропрена. Было показано, что применение оксида графена позволяет существенно повысить адгезионную прочность, теплостойкость адгезионных соединений, исключить гелеобразование адгезива при хранении.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Солодовниченко В.С.[1, 2], Кряжев Ю.Г.[1, 2], Арбузов А.Б.[2], Павлюченко Е.П.[2], Запевалова Е.С.[2], Лихолобов В.А.[1, 2]
([1]ФГБУН Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия;
[2]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: vsolodovnichenko@gmail.com

Ранее [1, 2] был описан «низкотемпературный» синтез углеродных материалов на основе карбоцепных хлорполимеров с содержанием Cl выше 60 масс. % (хлорированный поливинилхлорид, полимеры винилиденхлорида). Дегидрохлорирование указанных полимеров в присутствии щелочей приводит к образованию реакционноспособных полимеров с системой сопряжения (ПСС)-полихлорвиниленов, которые образуют углеродные структуры уже при температурах 200–400°C, что объясняется межцепной конденсацией макромолекул, содержащих подвижные атомы Cl при цепи сопряжения.

Настоящая работа посвящена развитию указанного подхода («химическое» дегидрохлорирование хлорполимера и последующие термопревращения образующихся ПСС с целью получения углеродных материалов) применительно к переработке поливинилхлорида (ПВХ), который является одним из наиболее доступных в крупнотоннажном масштабе полимерных материалов, но обладает пониженными реакционной способностью и растворимостью по сравнению с указанными выше «избыточно» хлорированными полимерами.

Были использованы следующие приемы для интенсификации процесса дегидрохлорирования ПВХ:

- использование ультразвуковой обработки для гомогенизации растворов ПВХ в полярных (сольватирующих) средах, например, в диметилсульфоксиде (ДМСО) или тетрагидрофуране, с последующим дегидрохлорированием ПВХ в полученном растворе в присутствии щелочи;

- механообработка ПВХ в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (ускорение шаров 60g, мощность, вводимая шарами 100 Вт/г) с последующим дегидрохлорированием в присутствии щелочи в среде органического растворителя;

- дегидрохлорирование ПВХ непосредственно в процессе механоактивации путем совместной механообработки ПВХ и щелочи;

- дегидрохлорирование ПВХ в процессе совместной обработки ПВХ и щелочи с использованием технологии магнитокипящего слоя (аппарат ЭМА-1Р, напряженность магнитного поля в зоне измельчения: 60 кА/м).

В качестве исходного полимерного материала в использовали суспензионный ПВХ, не содержащий термостабилизаторов, красителей и наполнителей, со средней молекулярной массой 47000.

Во всех указанных случаях образование ПСС (поливиниленов) при дегидрохлорировании ПВХ было подтверждено данными спектроскопии ИК, КРС, УФ и ЯМР ^{13}C. Согласно результатам элементного анализа содержание хлора в

полученных поливиниленах не превышает 2 % масс.

Существенная интенсификация дегидрохлорирования ПВХ достигалась при его обработке в присутствии щелочи в центробежно-планетарной мельнице или по технологии магнитокипящего слоя. Так, механообработка ПВХ в течение 20 с в присутствии КОН (1:1 масс.) позволила получить продукт, аналогичный по результатам спектрального анализа продукту дегидрохлорирования ПВХ в среде ДМСО в присутствии КОН в течение 1 ч.

Было установлено, что для карбонизации поливиниленов, образующихся при дегидрохлорировании ПВХ с использованием указанных выше приемов, достаточна термообработка в инертной среде до 400°С. Это иллюстрируется результатами спектроскопии КРС (рис. 1). В спектре продукта термообработки поливинилена при 400°С отсутствуют характерные для полиеновых цепей интенсивные узкие полосы рассеяния при 1125 и 1501 $см^{-1}$, наблюдавшиеся в спектре КРС продукта дегидрохлорирования ПВХ (рис. 1, спектр 1), однако регистрируются полосы рассеяния при 1230; 1353 и 1590 $см^{-1}$ (рис. 1, спектр 3), которые типичны для углеродных материалов. Так, полосу рассеяния при 1590 $см^{-1}$, относят к валентным колебаниям связей С=С в ароматических структурах, полосы рассеяния при 1353 $см^{-1}$ и 1230 $см^{-1}$ связывают с дефектной структурой углеродного материала и наличием кислорода в углеродном материале, соответственно.

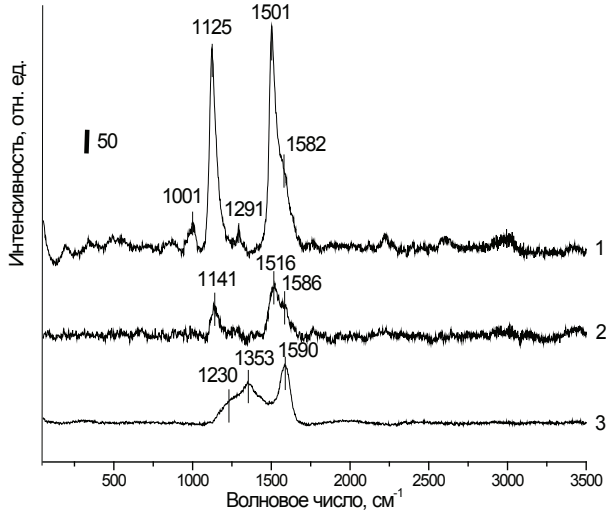


Рис. 1. Результаты спектроскопии КРС:
1 – поливинилен, полученный дегидрохлорированием ПВХ в ДМСО;
2 – после термообработки при 200°С – 2 ч;
3 – после термообработки при 200°С – 2 ч, 400°С – 2 ч

Представленные на рис. 2 результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показывают, что материал, полученный карбонизацией при 400°С продукта совместной механообработки ПВХ и КОН приводит к образованию разупорядоченного углеродного материала с содержанием С более 95 % масс.

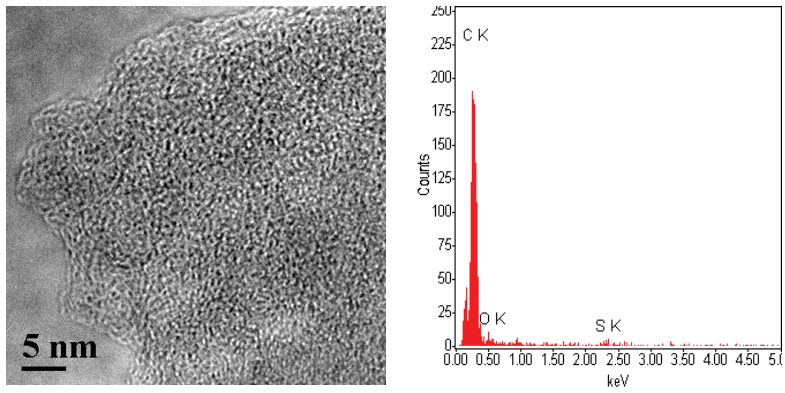


Рис. 2. Результаты ПЭМ материала, полученного термообработкой при 400°С поливинилена (совместная механообработка ПВХ с КОН 1:1 масс., планетарная мельница АГО-2)

Показана возможность развития пористой структуры в углеродных материалах – продуктах карбонизации поливиниленов, образующихся при использовании указанных выше приемов интенсификации дегидрохлорирования ПВХ. Традиционная активация при 850–900°С в среде H_2O или CO_2 позволила получить микро-, мезопористые адсорбенты с удельной поверхностью до 1200 м^2/г. Такие пористые углеродные материалы могут представить интерес для использования в качестве доступных адсорбентов и носителей катализаторов, электродных материалов для топливных элементов и устройств хранения электрической энергии.

Полученные в данной работе результаты могут послужить основой для создания технологий бездиоксиновой утилизации ПВХ и его отходов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00018).

Исследование материалов методами физико-химического анализа выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

Авторы выражают благодарность В.А. Полубоярову и А.А. Жданку (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) за проведение экспериментов по механоактивации ПВХ, а также В.Н. Калиниченко и В.П. Мельникову (ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, г. Москва) за активирующую обработку ПВХ с использованием технологии магнитокипящего слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С.** // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 54–61.
2. **Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др.** Низкотемпературное формирование углеродных структур из реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк. 2014. С. 261–264.

ТЕРМОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Спицын Б.В., Жевненко С.Н.
(ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия;
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: spitsyn@phyche.ac.ru

Фазовые превращения и устойчивость малых частиц, размером менее 10 нм в значительной степени определяются избыточной поверхностной энергией. При этом зависимость общей энергии малых кристаллов от размера должна иметь локальный минимум. Общая энергия наночастиц складывается из объемной и поверхностной частей.

В литературе широко обсуждается изменение фазового состояния углерода в связи с уменьшением размера частиц – может ли быть устойчивым углерод в виде алмаза вместо графита? Основная трудность заключается в большой поверхностной энергии алмаза, которая, с одной стороны, вынуждает систему нанокристаллов снижать общую энергию путем, например, коагуляции, с другой дает энергетическую возможность для перехода графит-алмаз, так как приведенная на моль объемных атомов величина поверхностной энергии составляет несколько сотен кДж/моль. Такая энергия способна повлиять на фазовое состояние углерода.

В работе проанализирована поверхностная энергия алмаза, известная в литературе по первопринципным расчетам, а также из экспериментов по скалыванию и смачиванию. Один из наиболее интересных результатов первопринципных расчетов касается гидрированных и окисленных поверхностей алмаза. А именно, поверхностная энергия таких поверхностей может становиться отрицательной. С другой стороны, эксперименты по смачиванию в различных атмосферах не указывают на какие-либо существенные изменения поверхностной энергии алмаза в сравнении с графитом в инертной атмосфере и атмосфере водорода.

Хотя энергия когезии кристаллов считается слабо зависящей от размера, эти данные также могут быть привлечены для определения общей энергии. В докладе будет оценена термохимическими и термодинамическими методами энергетика нанокристаллов алмаза различного габитуса с гидрированной и окисленной поверхностью.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Степашкин А.А.[1], Калошкин С.Д.[1], Чуков Д.И.[1], Пятов И.С.[2], Дениев М.Я.[3]
([1]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[2]ООО «РЕАМ-РТИ», г. Балашиха, Россия;
[3]ООО «Градэр», г. Зубцов, Россия)
e-mail: a.stepashkin@misis.ru

Композиционные материалы на основе термопластичных и термореактивных полимеров, обладающие высокими удельными физико-механическими, теплофизическими и другими свойствами широко применяются в современной технике. На сегодняшний день одной из существенных проблем, ограничивающих использование полимеров и композиционных материалов на их основе, является их низкая теплостойкость.

Новое поколение термопластичных полимеров представленных на рынке, таких как полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон, полисульфон, полиэфирэфиримид и композиционные материалы на их основе имеют температуры эксплуатации 180–220°С, при высокой химической стойкости и сохранении остаточной прочности на уровне 10–15 % от исходной.

Для использования в области рабочих температур от 250°С до 400°С выбор композиционных материалов весьма ограничен. Композиционные материалы с керамическими матрицами и углерод-углеродные композиционные материалы предназначены для работы при высоких температурах, вплоть до 3000°С и, как правило, используются в изделиях, работающих при температурах выше 1000°С. К недостаткам таких материалов относится высокая стоимость, длительность цикла производства, сложность и высокая стоимость их механической обработки.

В настоящий момент, для изготовления деталей нефтедобывающего оборудования, работающего в условиях осложненного фонда скважин, требуются новые материалы, сочетающие малую массу с высокими механическими характеристиками, способные заменить дорогостоящие композиты с керамическими матрицами в узлах, работающих при температурах 250°С до 300°С.

Для решения такой задачи ведется разработка композиционных материалов на основе высоконаполненных эластомерных смесей, подвергнутых низкотемпературной карбонизации. В качестве наполнителей используются технический углерод (ТУ), дискретные углеродные волокна (УВ), измельченные отходы графитового производства и углеродные нанотрубки (УНТ).

Использование эластомерных смесей в качестве прекурсоров таких композитов, позволяет изготавливать изделия сложной формы по хорошо зарекомендовавшим себя практически безотходным технологиям, что позволяет значительно снизить себестоимость продукции. Выбор режима карбонизации позволяет получать материалы с повышенными физико-механическими характеристиками и со значительно более высокой теплостойкостью и размерной стабильностью по сравнению с известными полимерными материалами (полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон), при уменьшении себестоимости изделий.

В настоящий момент изготовлены первые опытные образцы композиционных

материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащие до 300 масс. частей наполнителей на 100 масс. частей каучука и наполненных измельченными углеродными волокнами производства ЗУКМ, техническим углеродом и углеродными нанотрубками в различных соотношениях.

Проведенные термогравиметрические исследования (табл. 1) показали, что интенсивная потеря массы, связанная с термодеструкцией эластомерной матрицы начинается при температурах выше 414°С. Как видно из представленных результатов, при нагреве в динамической воздушной среде потеря массы при температуре 300°С не превышает 1,5 %, а при температуре 400°С – 2,5 %. Изменение массы и формоизменения при повторных нагревах до 300°С и длительных изотермических выдержках материалов, прошедших обработку при температуре 350–400°С практически отсутствуют. Стабильные размеры образцов сложной формы позволяют для многих изделий исключить размерную механическую обработку и уменьшить их стоимость.

Таблица 1

Обобщение результатов термогравиметрического анализа четырех экспериментальных образцов высоконаполненных эластомерных композиций

Наполнитель	Δm при 300°С, %	Δm при 400°С, %	$T_н$, °С	Δm при $T_н$, %	$T_к$, °С	Остаток, %
ТУ	1,39	2,31	414,5	2,54	762,2	68,3
ТУ + 6 масс. % УВ	1,31	2,16	414,1	2,31	856,1	62,6
ТУ + 12 масс. % УВ	1,16	2,1	414,3	2,22	857,1	56,6
ТУ + УНТ	1,46	2,79	416,3	2,97	762,1	62,6

Характерный вид термогравиметрической кривой представлен на рис. 1.

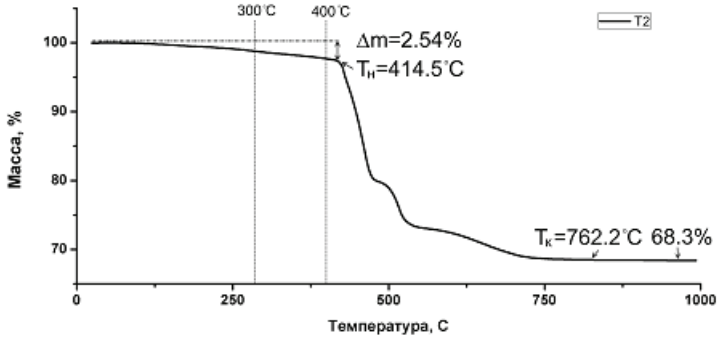


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая высоконаполненной смеси на основе технического углерода и бутадиен-нитрильного каучука в соотношении 300:100 массовых частей

Для разрабатываемых материалов к моменту завершения карбонизации при температурах 760–860°С углеродный остаток составляет 56,5–68,3 %, что существенно превышает такой показатель для большинства других полимеров и смол, и находится на уровне каменноугольных и нефтяных пеков.

Микроструктура эластомерных смесей и композиционных материалов на их основе представлена на рис. 2.

В процессе смешения на вальцах технический углерод практически полностью входит внутрь каучука (рис. 2*а*) и распадается на первичные углеродные частицы, размер которых зависит от выбранной марки ТУ.

Вводимые в состав эластомерной смеси углеродные волокна после смешения на вальцах имеют размеры порядка 150–300 мкм. В диапазоне степеней наполнения до 12 масс. % обеспечивается равномерное распределение углеродных волокон в каучуке (рис. 2*б*, *в*), наблюдается хорошее адгезионное взаимодействие между каучуком и поверхностью углеродного волокна.

В результате карбонизации получается однородная структура с преобладающими размерами зерен в матрице менее 5 мкм, равномерным распределением углеродных волокон (рис. 2*г*, *д*).

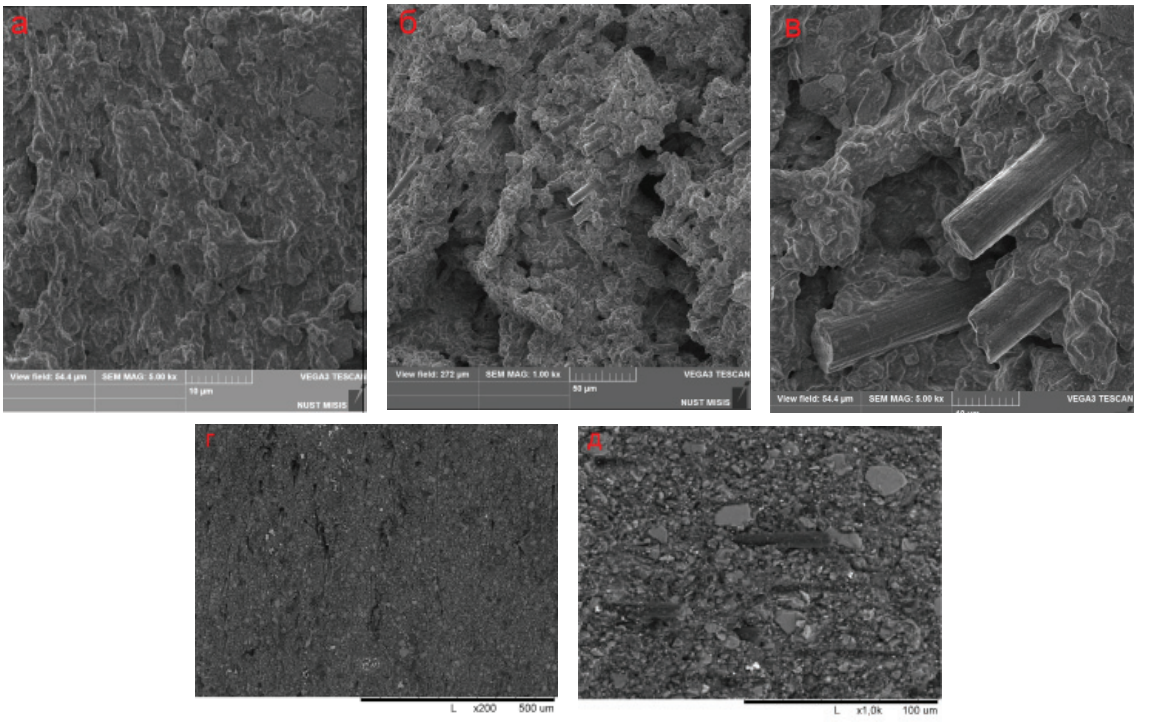


Рис. 2. Микроструктура эластомерных прекурсоров и композиционных материалов:
эластомерная смесь на основе ТУ (*а*),
эластомерная смесь ТУ + 6 масс. % УВ (*б*, *в*),
карбонизованный материал ТУ + 6 масс. % УВ (*г*, *д*)

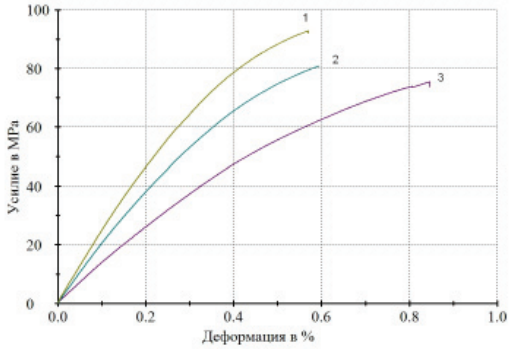


Рис. 3. Диаграммы «нагрузка – деформация» карбонизованных образцов:
12 масс. % УВ (1),
6 масс. % УВ (2),
6 масс. % УНТ (3)

В процессе разрушения композиционных материалов происходит преимущественное разрушение волокон на пути движения фронта трещины, доля выдернутых из матрицы волокон не превышает 10–15 % от их общего количества.

Характерный вид диаграммы «нагрузка – деформация» при растяжении представлен на рис. 3.

Физико-механические испытания карбонизованных образцов включали испытания на растяжение, сжатие, изгиб, определение ударной вязкости. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе карбонизованных эластомерных матриц

Карбонизованные образцы	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	a, кДж/м^2	d, г/см^3
ТУ	65–70	85–110	100–110	7,4–7,6	1,78–1,85
ТУ + 6 масс. % УВ	70–80	120–130	135–150	7,7–7,9	1,8–1,83
ТУ + 12 масс. % УВ	80–90	130–140	170–190	8,0–8,2	1,8–1,83
ТУ + УНТ	70–75	100–120	110–125	7,7–7,9	1,78–1,85

Диаграммы деформирования композиционных материалов не линейны, деформация разрушения при растяжении составляет 0,6–0,9 %. Модуль упругости при введении углеродного волокна возрастает с 12 до 23 ГПа. Углеродные нанотрубки введенные в прекурсоры в количествах до 6 масс. % не меняют предела прочности, модуля упругости и деформации разрушения при растяжении.

В отличие от классических дисперсионно-упрочненных углеродных материалов, в новых углеродных композициях на основе эластомерных матриц удается получить высокие значения прочности при растяжении при высоких уровнях прочности при сжатии, изгибе и приемлемых значениях ударной вязкости.

Одной из возможных областей использования разрабатываемых композиционных материалов являются детали и узлы насосов для нефтяной и химической промышленности, опытные образцы изделий представлены на рис. 4.

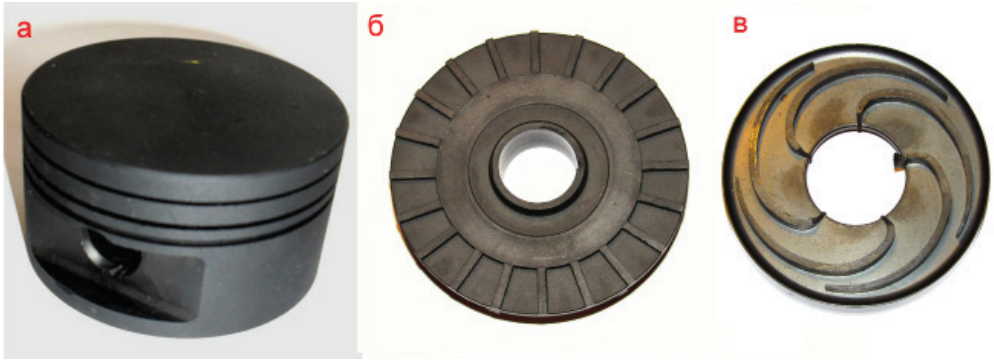


Рис. 4. Образцы изделий изготовленных из композиционных материалов на основе карбонизованных эластомерных смесей

Работа выполняется при поддержке федеральной целевой программы исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы, идентификатор ПНИЭР RFMEFI57815X0133.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШИХТОЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ

Судник Л.В.[1], Дубкова В.И.[1], Корженевский А.П.[2]
([1]НИИ импульсных процессов НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь;
[2]НП ЗАО «Синта», г. Минск, Беларусь)
e-mail: lsudnik@tut.by, sinta92@mail.ru

Введение неорганических наполнителей наноразмерного уровня в полимеры привело к появлению нового класса материалов, так называемым нанокомпозитам. Особое место занимают нанонаполнители на основе различных видов ультрадисперсных углеродных материалов – алмазной шихты, нанотрубок и нановолокон, которые рассматриваются как наиболее перспективные при создании нанокомпозитов с улучшенными эксплуатационными и функциональными свойствами [1, 2].

Целью работы является исследование влияния щихты аламазосодержащей на структуру и свойства полиэтиленовых композиций. Для исследований использовали порошок полиэтилена высокого давления (ПЭВД), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) производства РФ со средней молекулярной массой > 4,2 млн. ед. и шихту алмазосодержащую (продукт ША), полученную детонационным синтезом, с массовой долей алмазного углерода 30–75 %. 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. %. Для корректной оценки вклада модифицирующей добавки в структуру и свойства композиций в тех же условиях подготовки порошковых смесей с использованием механических воздействий и их переработки изготавливали монолитизированные образцы СВМПЭ и ПЭВД ненаполненные. Для изучения структуры и свойств композитов применяли акустические и электрофизические измерения, рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию и стандартные методы исследований физико-механических свойств полимерных материалов.

Результаты исследований показали, что уже на стадии подготовки порошковых композиций механические воздействия как на полимеры ненаполненные, так и включающие шихту алмазосодержащую приводят к изменениям кристаллических параметров полимерной матрицы. При последующей монолитизации механоактивированных порошков ПЭВД и СВМПЭ и их сухих смесевых составов с продуктом ША наблюдаются дальнейшие изменения в соотношении кристаллических сингоний, рентгеновской степени кристалличности, размерах кристаллитов и микронапряжений в элементарной ячейке (табл.). При этом имеются различия для полимеров в отношении влияния шихты на интенсивность в повышении рентгеновской степени кристалличности, на размер областей когерентного рассеяния кристаллитов.

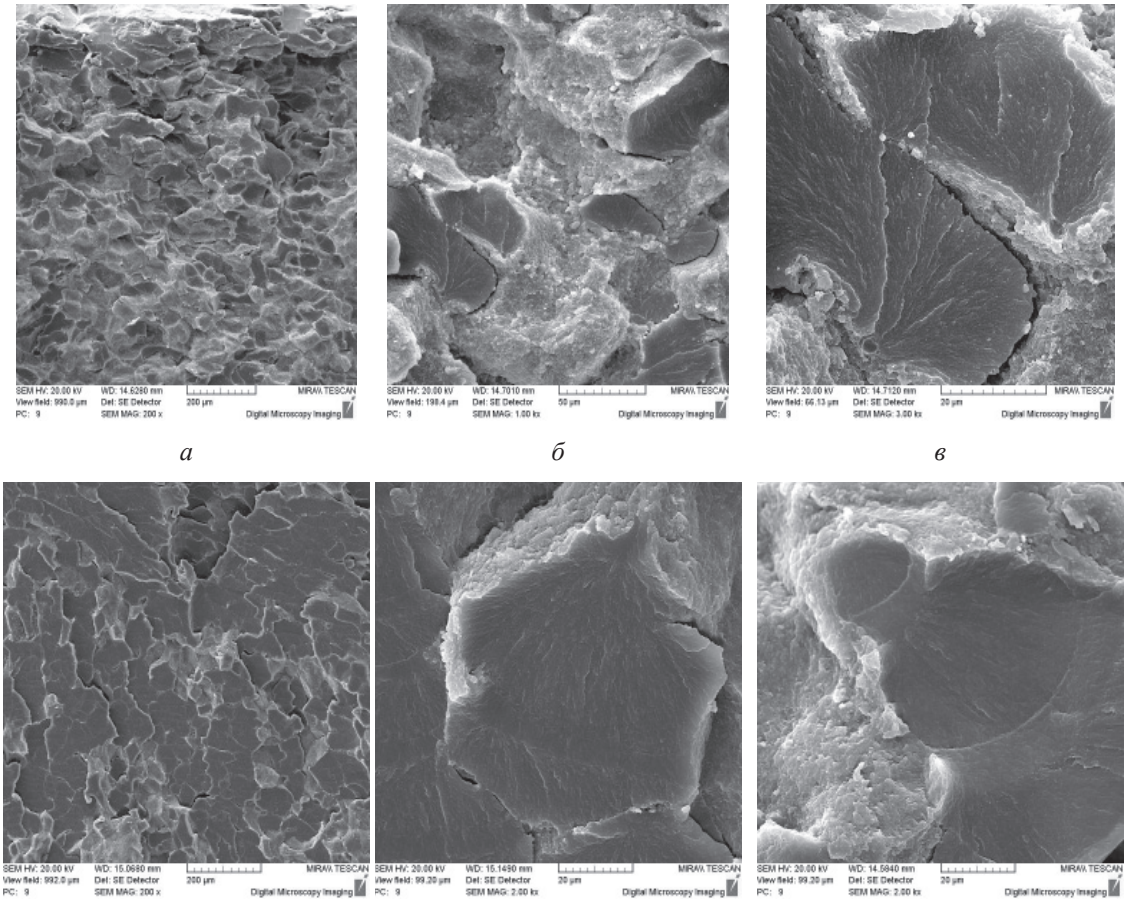
Подтверждением структурной реорганизации СВМПЭ на надмолекулярном уровне при кристаллизации его из расплава в присутствии активного нанонаполнителя служат электронно-микроскопические снимки полимера ненаполненного СВМПЭ и его композита с шихтой алмазосодержащей, представленные на рис 1. Если на поверхностях 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. 1*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. 1*г–е*).

Таблица

Кристаллографические данные полимеров ненаполненных и содержащих шихту алмазосодержащую

Образец	Содержание кристаллографических сингоний, %		χ, %	Размеры ОКР, А°, сингонии		Δd/d 10^{-3}, кг/мм^2, 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	–



а *б* *в*

г *д* *е*

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности сколов прессованного СВМПЭ без наполнителя (*а*, *б*, *в*)
и композиционного материала СВМПЭ с шихтой алмазосодержащей (*г*, *д*, *е*)

Наблюдаемая существенная перестройка морфологии кристаллов СВМПЭ и образование различных их типов под влиянием ША характеризует вводимый наполнитель

как структурно-активный. Механизм действия таких активных добавок заключается в том, что в результате интенсивного адсорбционного взаимодействия на поверхностях раздела фаз наполнитель-полимер возникают напряженные участки, способствующие началу кристаллизации. На сколах композита СВМПЭ с шихтой алмазосодержащей на формирующихся структурах эдритного типа не обнаруживаются зародыши сноповидной формы, которые наблюдаются в СВМПЭ ненаполненном. В то же время видно, что образование ламелей и радиальный их рост исходит от одной из вершин эдрита (рис. 1*д*). Обусловливая появление большого числа гетерогенных зародышей кристаллизации дополнительно к гомогенными, образующимся в объёме, шихта алмазосодержащая способствует образованию сложной кристаллической структуры полимера, сосуществованию различных по типам и размерам надмолекулярных образований и различной степени их упорядоченности. Это находит своё отражение в электрофизических свойствах прессованных композитов, которые резко изменяются в модифицированных нанонаполнителем композициях.

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. Затем наблюдается постепенное повышение удельного электрического сопротивления, подвижность элементов структур уменьшается вследствие образования более жестко связанной структуры, что подтверждается повышением 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 частоте1 кГц и 10 кГц соответственно. При этом удельное объёмное 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.

Исследовали триботехнические характеристики нанокомпозитов СВМПЭ с шихтой алмазосодержащей со степенью наполнения 0,5–5,0 мас. %. Испытания проводили на цилиндрических образцах диаметром 10 мм в режиме сухого трения на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения исследуемого образца по контртелу (90×30×3 мм) и оснащенном устройством для регистрации коэффициента трения в процессе испытаний. В качестве контртела использовалась пластина, изготовленная из закаленной углеродистой стали 65Г, с твердостью HV = 8100 МПа. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела в процессе трибоиспытаний составляла 0,1 м/с. Номинальное контактное давление испытаний составляло 10 МПа, путь трения – 1228 м. Результаты испытаний показали, что полученные полимерные композиты обладают высокой износостойкостью (интенсивность изнашивания составляет $1\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-5}$ 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.** Перспективные нанофазные материалы на основе ультрадисперсных алмазов // Сб. Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения. Новополоцк. 2001. С. 4–8.
2. **Гаврилов А.С., Возняковский А.С.** // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 6. С. 984–988.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Суровикин Ю.В.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: suruv@ihcp.ru

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН) является лидером в области синтеза нанодисперсных глобулярных углеродных материалов (технический углерод, carbon black) и нанокомпозитов на их основе. На сегодняшний день технологические процессы и оборудование, созданные в институте (ранее ВНИИТУ, КТИТУ СО РАН), составляют основу практически всех заводов по производству технического углерода (ТУ) на территории РФ и стран СНГ [1, 2]. ИППУ СО РАН располагает опытным производством по синтезу специальных марок ТУ, в том числе с улучшенными электропроводными свойствами для химических источников тока. В институте разработаны основы матричного синтеза и создана уникальная, не имеющая мировых аналогов опытно-промышленная технология получения гранулированных углерод-углеродных (С/С) нанокомпозитов на основе технического и пиролитического углерода [3]. Высокие эксплуатационные качества нового класса высокопористых углеродных материалов обусловили успешное их применение (Техносорб, Сибунит) в различных адсорбционных технологиях, а также в ряде процессов гетерогенного катализа как в качестве носителей, так и катализаторов. В настоящее время матричный синтез гранулированных С/С нанокомпозитов (рис.) является одним из перспективных направлений в создании новых функциональных углеродных материалов [4, 5].

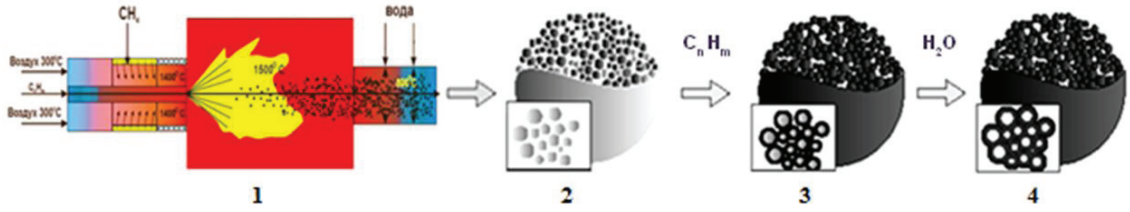


Рис. Матричный синтез С/С нанокомпозитов на основе ТУ и пиролитического углерода:
1 – генерирование ТУ; 2 – формирование нанопористых гранул ТУ;
3 – формирование пироуглеродной матрицы;
4 – термоокислительная и термическая обработка С/С нанокомпозита

Направленный синтез наноуглеродных материалов для создания наиболее эффективных автономных электрохимических систем получения и хранения электрической энергии различного принципа действия и конструктивного оформления (батареи, аккумуляторы, топливные элементы, суперконденсаторы и пр.) является одним из приоритетных направлений деятельности института. На сегодняшний день исследования сосредоточены на разработке наноуглеродных компонентов электродов для создания: симметричных суперконденсаторов (СК) идеального типа на основе неводных электролитов, а так же ассиметричных (гибридных) конденсаторов нового поколения.

В мировой практике среди различных разновидностей СК наибольшее

распространение получили конструкции на основе неводных электролитов [6, 7]. Сравнительные удельные энергетические характеристики систем накопления энергии, которые возможно достичь при использовании различных электролитов, приведены в таблице. В Европе, США и Японии выпуск СК с наилучшими эксплуатационными характеристиками реализован при сочетании органических электролитов и электродов на основе специальных марок высокопористых углеродных материалов, и спрос на такие устройства растет высокими темпами. В то же время в РФ существующий промышленный спрос на более высокоэнергетическую продукцию может быть удовлетворен отечественными производителями. В частности, в ОАО «ВСКБ РИКОН» разработаны технология и оборудование для производства идеального типа СК, которые не имеют аналогов в РФ и соответствуют мировым показателям (Maxwell Technologies (США), Matsuchita Electric Industrial (Япония), SAFT (Франция), EPCOS (Германия) и др.) как по эффективности производства, так и по техническому уровню производимой продукции.

Таблица

Сравнительные характеристики суперконденсаторов на основе различных электролитов

Наименование характеристик	Водный электролит (H_2SO_4, NaOH)	Неводные электролиты	
		традиционный ($TEABF_4/CH_3CN$)	нового поколения ($1Me3BuImBF_4$)
Удельная мощность, кВт/кг	≤ 5	≤ 10	≤ 20
Удельная энергия, кДж/кг	≤ 2,5	≤ 6	≤ 40
Номинальное напряжение, В	≤ 1,2	≤ 2,7	≤ 6

Однако, несмотря на существующие разработки высокоэнергетических СК идеального типа на основе неводных электролитов, в РФ до сих пор отсутствует промышленная основа для выпуска этих устройств – производство специальных высокопористых углеродных материалов. Наилучшие опытные образцы СК получены на основе зарубежных активных углей. Ликвидация зависимости от зарубежных поставщиков при разработке стратегической продукции является весьма важной и актуальной задачей.

В этой связи существует задача разработки специальных наноуглеродных материалов с заданными пористой структурой и химией поверхности путем их целенаправленного синтеза по алгоритмам, разработанным на основе молекулярно-динамического моделирования двойного электрического слоя. При этом свойства специальных материалов должны быть оптимизированы для использования с различными высокоэнергетическими электролитами (например, ионные жидкости) и получения максимальной величины поверхности двойного электрического слоя.

Показано, что технология матричного синтеза позволяет получить микро-мезопористые наноуглеродные материалы специального назначения (с удельной поверхностью не менее 1000 $м^2/г$ и оптимальным соотношением пор в диапазоне

размеров от 0,7 до 6,0 нм). При этом универсальные возможности этой технологии допускают тонкую настройку параметров пористой структуры на каждой из стадий технологического процесса и позволяют конструировать необходимые нанокомпозиты с размерами пор, адаптированными к размерам катионов и анионов электролита. Рассмотрены основные принципы конструирования С/С нанокомпозитов. Показана перспективность применения С/С нанокомпозитов в качестве основы электродов СК с неводными электролитами.

В настоящее время технический углерод с повышенными электропроводными свойствами применяют в промышленных масштабах в качестве электропроводящего компонента электродной массы практически во всех конструкциях и типах электрохимических накопителей энергии как отечественных, так и зарубежных производителей. В этой связи применение наноглобулярного углерода при организации отечественного производства основного активного компонента электрода и, соответственно, на его основе высокоэффективных СК является наиболее перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Суровикин В.Ф.** // Российский химический журнал. 2007. № 41. С. 92–97.
2. **Шайтанов А.Г., Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А.** // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 3–11.
3. **Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С.** // Российский химический журнал. 2007. № 41. С. 111–119.
4. **Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А.** // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 12–26.
5. **Surovikin Yu.V.** // Procedia Engineering. 2015. V. 113. P. 511–518.
6. **Деньщиков К.К., Щербина Б.В.** Состояние техники и рынка суперконденсаторов. М.: Изд-во МГУ. 2004. 100 с.
7. **Деньщиков К.К.** Суперконденсаторы: принцип построения, техника и применения [Электронный ресурс]. URL: http://www.jiht.ru/science/science_council/presentations/denshchikov /Ученый совет 2013 финал.pdf.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Суровикин Ю.В., Резанов И.В., Сырьева А.В.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: suruv@ihcp.ru

Среди существующих разновидностей нанодисперсного глобулярного углерода (технический углерод, carbonblack), определяемых назначением, способами и условиями его получения, важное место занимает технический углерод, обладающий повышенными электропроводными свойствами. На сегодняшний день в РФ существующий ассортимент электропроводного технического углерода (ТУ) в основном составляют марки, полученные печным способом [1–3].

Повышенная электропроводность печного технического углерода, по сравнению с обычными марками, определяется технологией его получения и прежде всего наличием в реакционной камере реактора зоны термоокислительной обработки частиц образовавшегося углерода. Почти все известные марки печного электропроводного технического углерода отличаются высокими величинами удельной поверхности, пористости и абсорбции дибутилфталата. Однако данный способ позволяет получать конечный продукт со свойствами, отвечающими требованиям далеко не всех потребителей, например, при разработке нового поколения автономных электрохимических систем для получения и хранения электроэнергии (литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы и др.) или при разработке компонентов систем радиоэлектронной борьбы (EMI/EMC экранирующие материалы), а существующие специальные марки высокоэлектропроводного техуглерода выпускаются только зарубежными производителями. Кроме того, наряду с уже известными технологическими закономерностями получения и применения электропроводного технического углерода отсутствует четкое понимание происходящих изменений тепло- и электропроводных свойств под влиянием активных воздействий в условиях синтеза, а так же в другом важном прикладном вопросе – придании композитам сверхвысоких электропроводящих свойств. При этом большинство приемов получения таких продуктов являются предметом ноу-хау фирм-разработчиков.

В этой связи исследования возможности целенаправленного регулирования свойств электропроводного ТУ в процессе его получения, а также в результате последующей его обработки являются важной практической задачей, решение которой, прежде всего, будет направлено на расширение номенклатуры данного вида продукции и выпуск импортозамещающих материалов, имеющих стратегическое значение.

В настоящей работе было выполнено модельное исследование изменения свойств ТУ в результате термической (ТМ) и термоокислительной (ТОМ) модификации, которое являлось одним из этапов исследований, направленных на установление закономерностей взаимосвязи «структура – свойства» при синтезе ТУ с повышенной электропроводностью [4–8]. ТОМ различных марок ТУ проводили водяным паром в подвижном слое образца при температуре 900°С и различных временах контакта. ТМ осуществляли в печи электросопротивления Таммана в диапазоне температур от 800°С до 2800°С в среде N_2. Для установления взаимосвязи микроструктуры и текстуры с электропроводностью полученных порошков были использованы современные прецизионные методы анализа: дифракция рентгеновского излучения (РСА), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), а также низкотемпературная адсорбция

азота. Для измерения электросопротивления использовали метод объемного измерения наноразмерных порошков при сжатии под давлением до 200 атм.

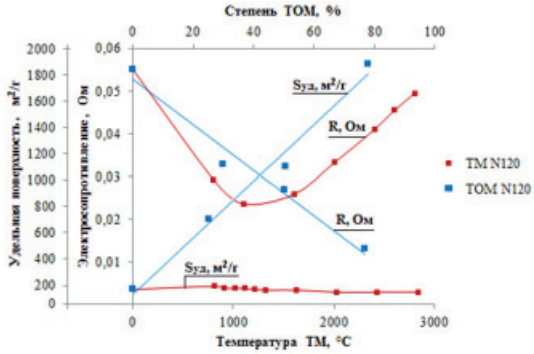


Рис. Изменение электросопротивления и удельной адсорбционной поверхности ТУ N120 при ТОМ и ТМ

Результаты модификации свойств различных марок технического углерода на примере ТУ N120 приведены на рис. Если при ТОМ происходит монотонное снижение величины электрического сопротивления (R) до минимальных значений, характерных для сверхэлектропроводных марок ТУ (Printex XE 2B и Ketjen EC) и наблюдается сильный рост удельной адсорбционной поверхности ($S_{уд}$), то при ТМ с повышением температуры изменение R имеет немонотонный характер, а $S_{уд}$ практически не изменяется. В результате ТМ для всех исследуемых объектов: до диапазона температур 1100–1600°С наблюдается снижение электросопротивления и при дальнейшем повышении температуры до 2800°С R начинает возрастать и достигает величин, превышающих электросопротивление образцов до ТМ. При этом установлены особенности поведения различных объектов исследования в условиях ТМ и ТОМ.

Отсутствие ожидаемого падения электросопротивления (аналогичного падению при ТОМ) во всем рассматриваемом температурном диапазоне ТМ., а так же выяснение причин особенности наблюдаемого поведения других свойств ТУ в зависимости от условий ТМ и ТОМ явилось предметом исследований, представленных в настоящей работе.

Для оценки влияния условий модифицирования и установления корреляций между электросопротивлением порошков и различными параметрами микроструктуры в качестве последних рассматривались параметры ОКР РСА: межплоскостное расстояние d_{002}, размеры L_c и L_a; параметры полос КР спектров G, D, 2D: их положение, FWHM и отношение интенсивностей полос; а также параметры ЭПР сигналов: форма, интенсивность и ширина сигнала, величина g-фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение и свойства электропроводящего технического углерода / Под ред. В.Ф. Суровикина. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 137 с.
2. **Kinoshita K.** Carbon: electrochemical and physicochemical properties. N.Y.: Wiley Int. 1988. 560 p.
3. **Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J.** Carbon black: science and technology. N.Y.: Marcel Dekker. 1993. 461 p.
4. **Суровикин В.Ф., Шайтанов А.Г., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А.** // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 61–72.
5. **Шайтанов А.Г., Суровикин Ю.В., Морозов А.Д., Резанов И.В.** // Каучук и резина. 2013. № 3. С. 32–35.
6. **Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Дроздов В.А. и др.** // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 67–78.
7. **Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Дроздов В.А. и др.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 6. С. 577–583.
8. **Surovikin Yu.V., Shaitanov A.G., Rezanov I.V., Syr`eva A.V.** // Procedia Engineering. 2015. V. 113. P. 519–524.

ТОНКИЕ АЛМАЗНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ДИОДОВ ШОТТКИ ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОТЩЕПЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Волков А.П., Трощиев С.Ю., Тетерук Д.В., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Приходько Д.Д., Буга С.Г.

(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия;

ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)

e-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

В данный момент большой объем исследований направлен на создание высоковольтных силовых диодов Шоттки на основе алмаза. В последнее время несколько групп опубликовали ряд работ с многообещающими результатами по высокому обратному напряжению [1, 2] или высокой плотности прямого тока и низким сопротивлением открытия [3]. Однако только некоторые созданные приборы демонстрируют данные высокие, но конкурирующие характеристики одновременно, т. е. на одном диоде [4].

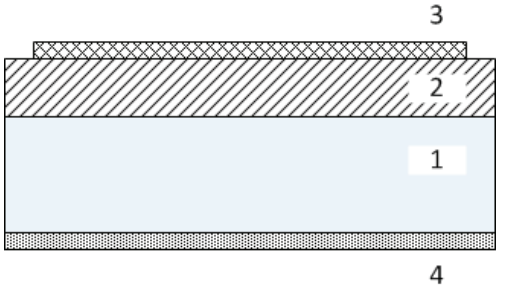


Рис. Классическая схема истинно-вертикального алмазного диода с контактом Шоттки:

1 – алмазная высоколегированная p+ монокристаллическая HPHT подложка (200–300 мкм); 2 – дрейфовый слой (p−) алмаза выращенного методом осаждения из газовой фазы (10–30 мкм); 3 – контакт Шоттки (металлизация 100 нм Pt); 4 – омический контакт (100 нм Ti/Pt/Au)

Как известно, только диоды Шоттки с истинно вертикальной геометрией позволяют получать высокие значения интегрального прямого тока в сочетании с высоким обратным напряжением (схема диода приведена на рис.). В данной геометрии низкое сопротивление в открытом состоянии достигается за счет малого пути протекания тока практически по всей площади кристалла.

Недавно наша группа представляла результаты по созданию линейки корпусированных диодов Шоттки с истинно вертикальной геометрией (рис.) с площадью кристалла до 25 мм^2. Диоды демонстрируют прямой ток до 5 А и сопротивление в открытом состоянии менее 0,2 Ω [5]. Высоких характеристик удалось достичь за счет использования в качестве подложек высокосовершенных алмазных пластин легированных бором выращенных методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (HPHT IIb diamonds) [6]. Данные подложки за счет низкой концентрации ростовых дефектов позволяют выращивать дрейфовый алмазный гомоэпитаксиальный слой высокого совершенства с хорошей кристаллической структурой и высоким полем пробоя. Также следует отметить, что алмазные диоды достигают оптимальных характеристик при температуре кристалла 150–200°C. Данная температура достигается за счет эффекта саморазогрева кристалла в режиме высокого прямого тока.

Дальнейшее увеличение прямого тока свыше 10 А было достигнуто [7, 8] за счет оптимизации параметров диодной структуры. Сопротивление в открытом состоянии составило 0,05 Ω. В ходе данных исследований было обнаружено, что для вертикальной геометрии Шоттки диода (рис.) сопротивление HPHT подложки существенно ограничивает прямой ток и составляет более 90 % общего сопротивления диода в

открытом состоянии. Кроме того большие высокосовершенные борсодержащие IIb пластины большой площади очень дороги по причине низкого выхода годного материала при синтезе больших алмазных кристаллов. Данный факт существенно ограничивает возможность промышленного использования алмазных диодов.

В данной работе была реализована концепция отщепления тонких алмазных слоев от HPHT подложки с помощью создания заглубленного графитизированного слоя путем имплантации в алмаз ускоренных ионов. Это позволяет отщеплять выращенный гомоэпитаксиальный дрейфовый слой (№ 2, на рис.) от дорогостоящей HPHT подложки, которая может затем быть использована повторно.

Была использована методика электрохимического отщепления алмазной пленки после имплантации ионами [9]. Для имплантации были выбраны высококачественные IIb подложки со средним содержанием бора и относительно низким удельным сопротивлением 10 Ωcm. Подложки были проимплантированы ионами He+ с энергией 500 кэВ. Далее пластины были подвергнуты высокотемпературному вакуумному отжигу для преобразования заглубленного слоя в sp^2-фазу и восстановления менее поврежденного поверхностного алмазного слоя. Далее на пластинах были выращены низколегированные CVD слои толщиной около 20 мкм. Затем заглубленный sp^2-слой был протравлен электрохимически с использованием высокорезистивного электролита с низкой концентрацией. Таким образом, был отделен CVD слой с остаточным 1 мкм слоем IIb подложки. На каждом этапе исследований состояние образцов контролировалось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и поглощения света в видимом и ИК диапазонах.

Таким образом, удается получить заготовку для диода как на рис. с тем лишь отличием, что толщина HPHT подложки (№ 1, на рис.) составляет 1 мкм вместо 200 мкм в классической схеме диода. Наличие тонкого слоя от среднелегированной HPHT подложки позволяет применять стандартную Ti/Pt/Au схему для изготовления омического контакта. Контакт Шоттки был изготовлен путем магнетронного напыления Pt на поверхность, предварительно подвергнутую терминации в кислородсодержащей плазме для повышения барьера Шоттки.

Детальные электрические характеристики изготовленных диодов будут приведены в презентации.

Работа выполнена в рамках соглашения № 14.574.21.0074 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0074) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Butler J.E. et al.** // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. N 3. P. S67–S71.
2. **Twitchen D.J. et al.** // IEEE Trans. Electron Devices. 2004. V. 51. N 5. P. 826–828.
3. **Chen Y. et al.** // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. N 12. P. 1203–1206.
4. **Umezawa H., Kato Y., Shikata S.** // Appl. Phys. Express. 2013. V. 6. N 1. P. 011302.
5. **Blank V.D. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2015. V. 57. P. 32–36.
6. **Bormashov V.S. et al.** // Diam. Relat. Mater. 2013. V. 35. P. 19–23.
7. **Tarelkin S. et al.** // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. N 11. P. 2621.
8. **Bormashov V.S. et al.** // Hasselt Diamond workshop 2015 – SBDD XX Proceedings. Hasselt. 2015. P. 56.
9. **Marchywka M. et al.** // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 25. P. 3521.

УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ САПРОПЕЛЯ

Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И.
(ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия)
e-mail: m.lena.n@mail.ru

Термическая карбонизация сапропелей позволяет получать макропористые углерод-минеральные материалы (УММ) с удельной поверхностью до 100 $м^2/г$ и суммарным объемом пор до 1,2 $см^3/г$ [1]. Данные материалы представляют интерес как сорбенты, эффективные для очистки воды и почвы от тяжелых металлов и нефтепродуктов [2]. Кроме того, они могут рассматриваться в качестве простых и доступных носителей катализаторов (Fe, Ni, Co, Mo) для особо актуальных на сегодняшний день процессов гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

Для получения эффективных нанесенных металлических катализаторов важное значение имеет возможность варьирования текстурных характеристик и химического состояния поверхности носителя, поскольку именно они во многом определяют дисперсность и, соответственно, активность нанесенного катализатора. В данной работе с целью варьирования текстурных характеристик углерод-минеральные материалы, полученные карбонизацией сапропелей Омской области высокозольного (оз. Горькое) и органического (оз. Горчаковское) типов, подвергали кислотной обработке раствором азотной кислоты, щелочной обработке раствором гидроксида натрия, а также активации водяным паром.

На формирование текстурных характеристик УММ, получаемых в результате различных обработок предварительно карбонизованного сапропеля, наибольшее влияние оказывает соотношение органической и минеральной частей в исходной массе сапропеля (табл.). Для образцов УММ, полученных на основе органического сапропеля (зольность 30,2 % масс.), наблюдается значительное увеличение доли микропор (до 26 % от общего объема пор) и уменьшение доли макропор, что особенно заметно при обработке водяным паром (с 44 % до 14 % от общего объема пор). В результате все образцы имеют смешанную микро-мезопористую текстуру. Для образцов УММ-2, полученных на основе высокозольного сапропеля (зольность 64,3 % масс.), происходят незначительные изменения доли микропор, а наблюдается в основном перераспределение долей мезо- и макропор. Все образцы данной серии имеют смешанную мезо-макропористую текстуру с преобладанием мезопор, вплоть до 78 % от общего объема пор.

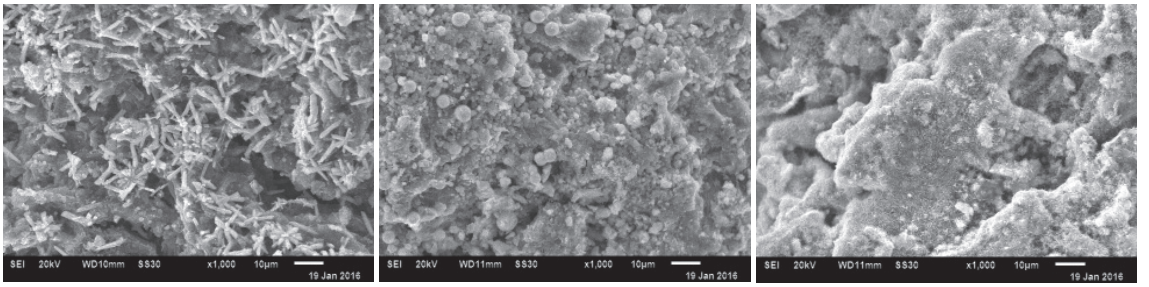
Таблица

Текстурные характеристики образцов УММ

Образец	$V_{адс}$, $см^3/г$	Доля пор, %			$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
		Микро- (D < 2 нм)	Мезо- (50 > D > 2 нм	Макро-(600 > D > 50 нм)	
УМ из сапропеля оз. Горчаковское					
УММ	0,19	6	50	44	123 ± 6
УММ-HNO_3	0,17	21	40	39	174 ± 9
УММ-NaOH	0,25	15	59	26	214 ± 11
УММ-H_2O	0,22	26	60	14	312 ± 16
УМ из сапропеля оз. Горькое					
УММ-2	0,16	–	63	37	62 ± 3
УММ-2-HNO_3	0,25	12	60	28	232 ± 12
УММ-2-NaOH	0,22	5	73	22	129 ± 7
УММ-2-H_2O	0,14	1	78	21	62 ± 3

Полученные УММ были использованы для приготовления CoMo-катализаторов путем однократной пропитки растворами парамолибдата аммония и нитрата кобальта с последующими стадиями сушки на воздухе (120–300°C) и прокаливания в среде аргона (650°C).

Методом сканирующей электронной микроскопии на поверхности образцов обнаружены отдельные образования в виде игл (рис. 1*а*), шариков (рис. 1*б*) или мелких «щетинок» (рис. 1*в*).



а *б* *в*

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения CoMo катализаторов, полученных на образцах носителей серии УММ: *а* – HNO_3, *б* – NaOH; *в* – H_2O

Оценка активности приготовленных катализаторов в модельных реакциях гидропревращения 2,4-дибензотиофена и α-метилнафталина позволяет предполагать перспективность их использования в процессе гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Коваленко Т.А., Адеева Л.Н.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 189–195.
2. **Плаксин Г.В., Кривонос О.И.** // Российский химический журнал. 2007. № 4. С. 140–147.

ПОДАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА НА ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Тетерук Д.В., Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Корнилов Н.В., Трощиев С.Ю., Лупарев Н.В., Волков А.П., Голованов А.В.
(ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: teterukd@gmail.com

Алмаз, выращенный методом газофазного осаждения (CVD алмаз), представляет большой интерес в современной технике, так как имеет уникальные свойства, недостижимые иными методами синтеза алмаза. Использование данного метода осаждения алмаза позволяет получать уникальные материалы, как например монокристалл алмаза, состоящий из нескольких слоев с различным примесным составом (концентрацией и типом примеси). Сочетая различные свойства, можно получать диодные и транзисторные структуры на основе алмаза [1, 5]. Основное применение такие многослойные структуры на данный момент получили в электронике.

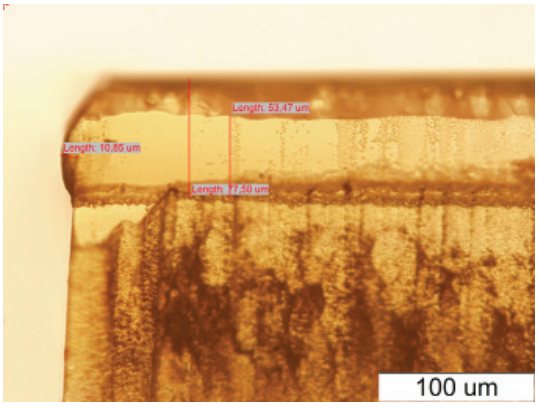
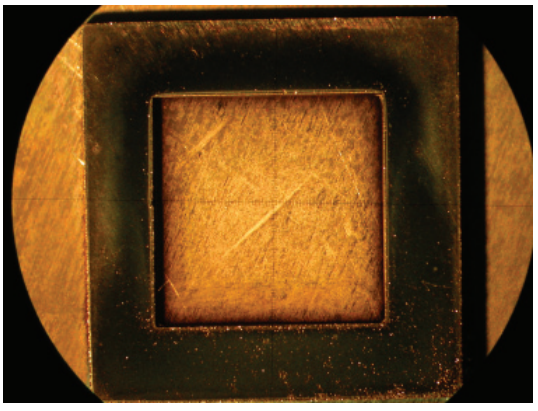


Рис. 1. Подложка с CVD алмазом и паразитным слоем на торцах

Однако существенной трудностью в процессе осаждения алмаза из газовой фазы является тот факт, что наращиваемый слой осаждается на всех доступных поверхностях, то есть не только на верхней поверхности алмаза, но и на торцах (рис. 1). Данный эффект существенно усложняет работу с пленками. Так как на настоящий момент стоит задача отработки технологии отделения CVD слоя алмаза с тонким слоем подложки, что достигается путем предварительного облучения ускоренными ионами легких элементов для создания под поверхностью подложки заглубленного нарушенного sp^2-слоя [2, 3]. И в случае образования CVD алмаза на торцах подложки, графитоподобный слой оказывается, изолирован внутри алмаза, и начать процесс отделения CVD слоя путем жидкостного электрохимического травления [4] невозможно, так как для этого имплантированный слой должен выходить на торец образца для обеспечения электрического транспорта.


Рис. 2. Подложка с CVD алмазом в колодце

Основной причиной возникновения паразитного слоя на торцах образца является то, что периметр образца имеет острую грань, которая становится концентратором электромагнитного поля. Из-за чего плазма как будто «садится» на образец, и по периметру образца плотность плазмы выше, чем на остальной поверхности. Вследствие чего по периметру образца и на торцах осаждение CVD слоя идет более интенсивно.

Самым простым способом решения данной проблемы является обрезка

(профилирование) образцов после их осаждения. Однако, очевидно, что при таком методе теряется полезная площадь подложки. А использовать такую подложку многократно становится невозможно, так как после 2–3 процессов профилирования её площадь уменьшится примерно в 2 раза.

В качестве решения данной проблемы был предложен метод осаждения CVD алмаза в специальном колодце (рис. 2). Данный колодец должен иметь толщину на 200–400 мкм больше толщины образца. А зазор между образцом и колодцем не должен превышать 30 мкм.

В случае использования колодца, плазма «садится» на грани колодца. Вследствие чего, концентраторами поля становятся именно ребра колодца. Таким образом, ребра образца остаются изолированными от сильного поля, и в результате на них не растет паразитный слой алмаза. Наоборот, образуется явная граница между подложкой и выросшим CVD слоем, заметная в оптический микроскоп (рис. 3, 4).

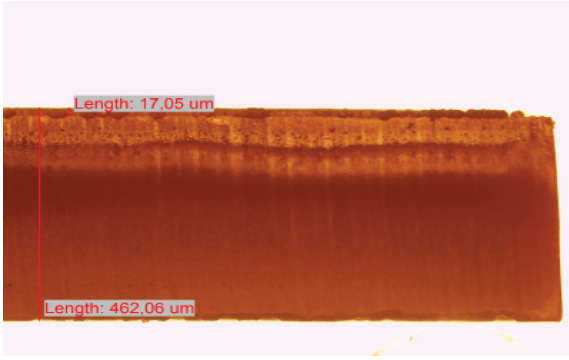


Рис. 3. Подложка с CVD слоем, выращенным с применением колодца

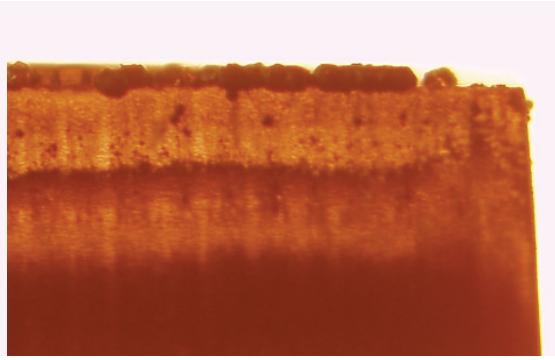


Рис. 4. Увеличенная область с границей между подложкой и CVD слоем

Применение данной методики позволяет избавиться от нежелательного слоя алмаза на торцах образца, что позволяет значительно упростить процесс создания тонкопленочных алмазных структур. А также позволяет провести работы по созданию монокристаллических CVD слоев большой площади [6, 7].

Работа выполнена в рамках соглашения № 14.580.21.0003 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blank V.D. et al.** // Diamond and Related Materials. 2015. V. 57. P. 32–36.
2. **Gippius A.A. et al.** // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. N 3–7. P. 538–541.
3. **Khomich A.V. et al.** // Physics of the Solid State. 2007. V. 49. N 9. P. 1661–1665.
4. **Marchywka M. et al.** // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 25. P. 3521.
5. **Tarelkin S. et al.** // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. N 11. P. 2621.
6. **Yamada H. et al.** // Applied Physics Express. 2010. V. 3. N 5. P. 051301.
7. **Yamada H. et al.** // Diamond and Related Materials. 2013. V. 33. P. 27–31.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПОЛОСЫ В C_{60} ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В АЛМАЗНОЙ КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Тюкалова Е.В.[1, 2], Кульницкий Б.А.[1, 2], Пережогин И.А.[1, 2], Попов М.Ю.[1, 2], Кириченко А.Н.[2], Бланк В.Д.[1, 2]

([1]ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия; [2]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)

e-mail: tyukalova@phystech.edu

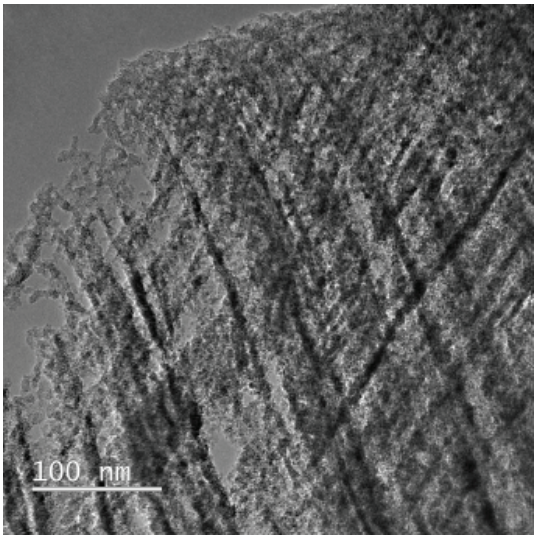


Рис. ПЭМ-изображение системы полос деформации в C_{60} после воздействия давлением и сдвиговой деформацией

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов исследовались образцы фуллерита C_{60}, полученные в результате сдвиговой деформации в камере высокого давления с алмазными наковальнями. Настоящее исследование выявило образование наноразмерных полос сдвига после обработки C_{60} давлением и сдвигом при комнатной температуре. Результат оказался неожиданным, так как локализация сдвига пластической деформации требует снижения твердости материала в этой области [1–4]. В то время как фаза высокого давления C_{60} тверже, чем фаза низкого давления [5]. Фазовые переходы в C_{60} под давлением и сдвигом сопровождаются эффектом мультипликации давления [6, 7], что возможно только для более твердой фазы высокого давления [8, 9]. Для других материалов на ПЭМ изображениях не было выявлено каких-либо полос сдвига, инициированных давлением и кручением [10, 11]. Было обнаружено, что полосы деформации состоят из нанокристаллов, образованных из линейнополимеризованных молекул и политипов, триклиных, моноклинных и ГПУ-структур C_{60}, а также имеются фрагменты аморфных структур и дырки (пустоты). Таким образом, пластические деформации в условиях нормального давления являются причиной возникновения пяти фаз высокого давления. Полосы состоят из чередующихся параллельных темных полос (более толстые области) и светлых полос (более тонкие области). В некоторых областях системы полос пересекались под различными углами (рис.). Была проанализирована структура фрагментов, как в темных, так и в светлых областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Meyers M.A., Xu Y.B., Xue Q. et al.** // Acta Mater. 2003. V. 51(5). P. 1307–1325.
2. **Wright T.W.** Theory of adiabatic shear bands. In adiabatic shear localization: Frontiers and advances. Y. Elsevier Insights. 2012. P. 215–246.
3. **Asaro R.J., Rice J.R.** // J. Mech. Phys. Solids. 1977. № 25. P. 309.
4. **Levitas V.I., Zarechnyy O.M.** // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. N 17. P. 174123.
5. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.** // Carbon. 1998. V. 36. P. 319.
6. **Blank V., Popov M., Buga S. et al.** // Phys. Lett. A. 1994. V. 188. P. 281.
7. **Novikov N.V., Polotnyak S.B., Shvedov L.K., Levitas V.I.** // Superhard Materials. 1999. V. 3. P. 39–51.
8. **Levitas V.I., Zarechnyy O.M.** // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. N 17. P. 174124.
9. **Feng B., Levitas V.I.** // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 213514.
10. **Zhilyaev A.P., Sabirov I., González-Doncel G. et al.** // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 528(9). P. 3496–3505.
11. **Srinivasarao B., Zhilyaev A.P., Perez-Prado M.T.** // Scripta Materialia. 2011. V. 65. P. 241–244.

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ И ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Тюменцев В.А.[1], **Фазлитдинова А.Г.**[1], **Подкопаев С.А.**[2]
([1]ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия;
[2]ООО «Завод углеродных и композиционных материалов»,
г. Челябинск, Россия)
e-mail: tyum@csu.ru

Наноструктурированный материал углеродных волокон, получаемых на основе полиакрилонитрила, относят к труднографитируемым, даже в процессе высокотемпературной (~ 3000°С) термомеханической обработки его перекристаллизация развивается медленно. Для активирования массопереноса при более низких температурах перекристаллизацию углеродного материала можно проводить в присутствии добавки бора. С целью определения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры материала, установления взаимосвязи структуры волокна и его свойств, широко применяют метод рентгеноструктурного анализа. Однако на дифрактограммах углеродных волокон при этом наблюдается существенная асимметрия максимумов 002 и 004, что может быть обусловлено одновременным присутствием в материале компонент, заметно отличающихся по величине межслоевого расстояния и размерам ОКР. Поэтому вычисляемые по интегральной ширине и положению центра тяжести таких максимумов данные не отражают реальную структуру материала. Анализ асимметричных профилей дифракционных максимумов позволяет оценить компонентный состав углеродного материала, получить новые данные о закономерностях формирования структуры графита в процессе высокотемпературной обработки.

Рентгеноструктурные исследования (дифрактометр D8 ADVANCE, фильтрованное CuK_{α}-излучение) тонкой структуры углеродных материалов выполнены на 14 образцах углеродных волокнах, полученных в атмосфере аргона при 2200–3000°С, а также при 2450–2650°С в присутствии добавки бора [1]. Методика введения добавки бора, подготовки образцов волокон для проведения исследования и обработки профилей дифракционных максимумов 002, 004, 006 подробно описаны в [1, 2]. Растровую электронную микроскопию выполнили с использованием Jeol 7001F.

Профили дифракционных максимумов 002 углеродных волокон, сформированные ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ, равным 0°, 1°, …10º асимметричные и не описываются функциями Гаусса или Лоренца. Интегральная ширина β(2θ) и асимметрия максимумов существенно зависят от условий термомеханической обработки и от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити.

Разделение таких экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов на минимальное число симметричных, описываемых функцией Гаусса, выполнили, опираясь на физическую модель, предполагающую одновременное сосуществование в углеродном материале нескольких метастабильных состояний. Этим состояниям (компонентам K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 и K_6) соответствуют значения межслоевого расстояния: d^1_{002} = 0,335, d^2_{002} = 0,337, d^3_{002} = 0,340, d^4_{002} = 0,3425, d^5_{002} = 0,3440 и d^6_{002} = 0,355/0,368 nm [3–7].

При разделении экспериментально наблюдаемых дифракционных максимумов ОКР, ориентированных параллельно оси нити, установлено, что формируются всего три компоненты, суммарный максимум которых совпадает с экспериментально наблюдаемым (коэффициент детерминации R^2 ~ 0,9999). Изменение продолжительности

и температуры обработки, а также количества вводимой борсодержащей добавки существенно влияют как на компонентный состав, так и на средние размеры ОКР компонент. Так в углеродном волокне, полученном при ~ 2200°С, выявляются компоненты $К_4$, $К_5$ и $К_6$ в количестве ~ 30 %, ~ 43 % и ~ 27 % соответственно. Повышение температуры обработки до ~ 3000°С обусловило формирование компонент $К_1$, $К_3$ и $К_4$ в количестве ~ 38 %, ~ 34 %, ~ 28 %. Средние размеры L_{002} компоненты $К_1$ набольшие и находятся в пределах 20–25 нм. По мере увеличения межслоевого расстояния компонент размеры L_{002} уменьшаются (значения L_{002} компоненты $К_5$ составляют 2–5 нм.

Добавка бора активирует структурные преобразования углеродного материала при сравнительно низких (2450–2650°С) температурах. В углеродных волокнах, изготовленных при 2450°С и 2500°С (плотность борсодержащего раствора, которым предварительно пропитан углеродный жгут, ρ = 1,035 г/см^3 [1, 2]), формируются компоненты $К_2$, $К_4$ и $К_5$. Изменение продолжительности термообработки существенно влияет на тонкую структуру волокна.

При повышенном (ρ = 1,1 г/см^3) содержании добавки бора и максимальной в наших экспериментах продолжительности обработки формируются также три компоненты $К_1$, $К_2$ и $К_3$, параметры структуры которых оказались наиболее близкими к структуре графита. Соотношение компонент этого образцов составляет 42 %, 30 %, 28 %. Отметим, средние размеры ОКР одинаковых компонент, регистрируемых во всех исследованных материалах, оказались достаточно близкими.

С целью изучения возможности более четкого разделения экспериментально наблюдаемого асимметричного дифракционного максимума на составляющие нами были записаны профили максимумов 004 и 006 слабой интенсивности – 10 % и 1 %. Асимметрия таких максимумов проявляется более четко. И в этих случаях асимметричные максимумы 004 и 006 могут быть представлены как сумма трех симметричных, описываемых функцией Гаусса. Данные вычислений межслоевых расстояний и средних размеров компонент, полученные по результатам разделения максимумов 002, 004 и 006, находятся в достаточно хорошем соответствии [1].

Материал углеродных волокон текстурирован. В связи с этим представляет интерес рассмотреть взаимосвязь компонентного состава и ориентировки ОКР относительно оси нити волокон, отличающихся условиями получения. Установлено, что компонентный состав, межплоскостное расстояние и средние размеры L_{002} компонент волокон, полученных при ~ 2200°С, практически не зависят от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити (уменьшение размеров ОКР на ~ 10 % наблюдается в волокнах только при φ, равном 5° и 6°).

Углеродные волокна, полученные при более высоких температурах, отличаются от описанных выше существенной зависимостью компонентного состава и размеров ОКР от угла ориентировки φ. Так в материале углеродного волокна, полученного при 3000°С, и значениях φ = 0°, 1° присутствуют компоненты $К_1$, $К_3$ и $К_4$; при φ = 2°, 3° – компоненты $К_1$, $К_3$ и $К_5$; при φ = 4°, 5° – компоненты $К_2$, $К_3$ и $К_5$; при φ = 6° – компоненты $К_2$, $К_4$ и $К_5$.

В образце волокна, полученном в присутствии добавки бора при 2650°С (плотность борсодержащего раствора ρ = 1,035 г/см^3), компонента $К_1$ наблюдается в составе ОКР, ориентированных к оси нити под углом φ = 0°, 1° и 2°. Угловой интервал существования $К_2$ φ от 3° до 6°. Компоненты $К_3$ и $К_5$ наблюдаются в составе ОКР, ориентированных под углом φ от 0° до 6°. В образце волокна, полученном при 2500°С, но более высоком содержании добавки бора (ρ = 1,1 г/см^3), компоненты $К_1$ и $К_2$ наблюдаются в составе ОКР, ориентированных под углом φ от 0° до 3° и от 4° до 6° соответственно. Компонента $К_3$ присутствует при φ от 0° до 4°, $К_4$ при φ равном 5° и 6°. Компонента $К_5$ наблюдается при φ от 0° до 6°. По мере увеличения угла φ средние размеры ОКР одной и той же

компоненты уменьшаются на ~ 15–20 %, а компонентный состав материала волокон смещается в сторону состояний, характеризуемых более высокими значениями межплоскостных расстояний d_{002}.

Пространственная гетерогенность углеродного материала наиболее отчетливо наблюдается методом растровой электронной микроскопии на поперечных срезах волокон, полученных в присутствии бора. В случае, когда жгут перед высокотемпературной обработкой пропитывали борсодержащим раствором высокой плотности, от поверхности к центру нити формируются пакеты, имеющие слоистую структуру (микрообъемы рекристаллизованного углеродного материала) размером в сечении более 1 μm. Процесс сопровождается значительным перераспределением вещества, волокно теряет в сечении круглую форму. По мере продвижения от поверхности к центру нити размеры пластинчатых образований постепенно уменьшаются до ~ 0,05 μm. Это обусловлено тем, что борсодержащую добавку наносят на поверхность волокна, поэтому процесс перекристаллизации углеродного материала в периферийной области в присутствии бора развивается более активно.

Таким образом, по нашему мнению, анализ профиля наиболее интенсивного асимметричного дифракционного максимума 002 углеродного материала по предложенной методике позволяет получить данные о тонкой структуре – компонентном составе и средних размерах ОКР компонент. Материал исследованных углеродных волокон, полученных по существенно отличающимся режимам, гетерогенен, его компонентный состав определяется режимами термомеханической обработки и наличием добавки бора, а также зависит от угла φ ориентировки ОКР относительно оси нити. Повышение, как температуры, так и продолжительности обработки обуславливает формирование в материале углеродного волокна компонент, которым соответствуют меньшие значения межплоскостных расстояний. Увеличение количества борсодержащей добавки активирует массоперенос, обуславливает формирование в том числе ОКР, значение d_{002} которых соответствует графиту. Следует также отметить, что вычисленные по результатам разделения асимметричных максимумов исследованных углеродных волокон значения d_{002} компонент, как правило, находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе [3–7] данными.

Наблюдаемая зависимость компонентного состава от температуры и продолжительности термообработки, а также от угла ориентировки ОКР относительно оси нити позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала волокон в более равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных. Формирование ОКР компонент с меньшим межплоскостным расстоянием и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону увеличения угла 2θ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.** // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 3. С. 62–69.
2. **Buguslavskii M.B., Bodrov I.M., Kaverov A.T. et al.** // Russian Inventor's Certificate. 1994. V. 51 (5). N 201614713. D01F9/22.
3. **Lachter J., Bragg R.M.** // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903–8905.
4. **Tadjani M., Lechter Jacil, Kabret T.S., Bragg R.H.** // Carbon. 1986. V. 24. N 4. P. 447–449.
5. **Kawamura K., Bragg R.H.** // Carbon. 1986. V. 24. N 3. P. 301–309.
6. **Aladekomo J.B., Bragg R.H.** // Carbon. 1990. V. 28. N 6. P. 897–906.
7. **Wang C.S., Wu G.T., Li W.Z.** // Journal of Power Sources. 1998. V. 76. P. 1–10.

ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ШУНГИТА В ГРАФИТ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Уляшев В.В., Исаенко С.И.
(ФГБУН Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,
г. Сыктывкар, Россия)
e-mail: vaskom77@mail.ru

Известно, что стеклоуглерод и его природный структурный аналог шунгит, как правило, считаются неграфитизирующимися веществами. В результате проведенных нами экспериментов установлена графитизация шунгита.

В докладе приводятся результаты изучения структурных преобразований шунгита при миллисекундном лазерном воздействии в инертной среде аргона. В результате анализа микроструктуры и спектров комбинационного рассеяния зафиксировано увеличение размеров областей когерентного рассеяния и упорядочение атомной структуры. Данные структурные преобразования происходят в направлении графитизации, т. е. происходит фазовая трансформация шунгита в графит.

Данные экспериментальные работы проводились с целью выявления возможных механизмов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества в кристаллическую структуру. В природе подобные преобразования с высоким показателем температур и давлений происходят при импактном процессе. Преобразование углеродного вещества в процессах ударного метаморфизма вызывает особый интерес ввиду известного образования импактных алмазов путем трансформации графита [1, 3]. В то же время интерес могут представлять также и другие новообразованные углеродные фазы [6], а также выявление новых механизмов формирования импактных алмазов, в том числе по слабо упорядоченным углеродным веществам [7].

При воздействии миллисекундного лазерного излучения использованной нами мощности на поверхность слабоупорядоченных углеродных веществ, достигаются сверхвысокие температуры (порядка 4500–5000 К), достижение которых происходит за счет большой плотности мощности излучения ($6 \cdot 10^5$ Вт/см^2) и скоротечности времени воздействия импульса (0,5 мс). Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме поверхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. При расширении плазмы возникают очень большие давления, как при взрыве [2].

Материалом для исследования послужил природный шунгитовый материал месторождения Шуньга. Для исследований изготавливались пластины размерами около 1,5×1,5 см^2. Во избежание процессов окисления во время воздействия лазерного излучения на вещество, образцы помещались в специальный сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на специальный кронштейн на расстоянии 0,5 м от рубинового лазера ГОР-100М и производили облучение образцов однократными импульсами.

Изучение продуктов синтеза проводилось в ЦКП «Геонаука» методами рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии в совокупности с микрозондовым анализом. Наблюдение поверхностной морфологии исходного образца и преобразованного вещества производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega LMH (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments, аналитик С.С. Шевчук. Изучение спектров комбинационного рассеяния света проводилось на рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: He-Ne лазер (λ = 488 нм, мощность – 1,2 мВт), решетка спектрографа – 600 ш/мм, конфокальное отверстие – 300 мкм, щель спектрометра

– 100 мкм, время экспозиции спектра комбинационного рассеяния – 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра – 3, диапазон регистрации спектров – 100–4000 $см^{-1}$.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволила оценить масштабы преобразования исходного вещества, детально изучить существенные морфологические изменения. По данным СЭМ выделено несколько зон с разной интенсивностью преобразования исходного вещества.

В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный шунгит и продукты преобразования имеют существенно различные спектроскопические характеристики. Спектр углеродного вещества в зоне воздействия существенно отличается от спектра исходного шунгита. Разложение КР спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по А. Садезки [5] показало, что спектры для исходного шунгита и продуктов трансформации представляют собой суперпозицию десяти линий: G, D1, D2, D3, D4, D4+D1, 2D1, D+G, 2G, 2D2. Подробный анализ КР спектров позволяет сделать следующие выводы. Сдвиг G-полосы в сторону уменьшения рамановского сдвига (от 1598 до 1585 $см^{-1}$) и уменьшение ее полуширины (от 63 до 36 $см^{-1}$), уменьшение значения ID1/IG (от 2,5 до 0,9), а также уменьшение значений ID2/IG (от 0,12 до 0,09) и ID1/I2D1 (от 6,1 до 0,8) свидетельствуют о том, что в ходе термобарического воздействия лазерного излучения происходит трансформация исходного шунгита в поликристаллический графит.

Размеры кристаллитов новообразованного поликристаллического графита оценены по формуле [4]:

$$L_a(nm)=(2{,}4\cdot10^{-10})\lambda_l^4(I_{D1}/I_G)^{-1}$$

В целом, размер L_a заметно увеличивается от 5 нм в исходной области до 15 нм в области воздействия лазерного излучения.

Таким образом, в результате импульсного лазерного воздействия на шунгит была впервые установлена трансформация шунгита (неграфитизирующегося углеродного вещества) в поликристаллический графит. Полученные экспериментальные данные имеют важное фундаментальное значение для понимания природы процессов фазовых преобразований в экстремальных условиях углеродного вещества в различные аллотропные модификации.

Авторы выражают благодарность Т.Г. Шумиловой за методические рекомендации, С.С. Шевчуку за помощь в проведении аналитических работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект № 15-18-5-43.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вишневский С.А.** Астроблемы. Новосибирск: ООО «Нонпаралель». 2007. 288 с.
2. **Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н.** Лазерная техника и технология. М.: Изд-во Высшая школа. 1987. 191 с.
3. **Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др.** Алмазоностные импактиты Попигайской астроблемы. СПБ.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
4. **Cancado L.G., Takai K.** // Appl. Phys. Let. 2006. V. 88. P. 163106.
5. **Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H. et al.** // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
6. **Shumilova T.G., Isaenko S.I., Makeev B.A. et al.** Enigmatic poorly structured carbon substances from the alpine foreland, southeast Germany: Evidence of a cosmic relation / 43rd Lunar and Planetary Science Conference, March 19–23, 2012.
7. **Shumilova T., Kis V., Masaitis V. et al.** // European Journal of Mineralogy. 2014. V. 26. P. 267–277.

СПЕКАНИЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТОВ Si_3N_4-C(НАНО) И ИХ СВОЙСТВА

Урбанович В.С.[1], Судник Л.В.[2], Нисс В.С.[3], Григорьев С.В.[3], Ойченко В.М.[4], Ваганов В.Е.[5]

[1]ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь;
[2]ОХП «НИИ импульсных процессов с опытным производством», г. Минск, Беларусь;
[3]Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь;
[4]ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия;
[5]ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия)
e-mail: urban@physics.by

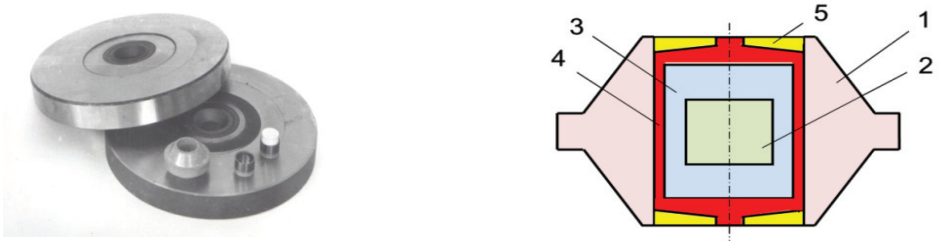
Керамика на основе нитрида кремния является перспективным материалом для деталей подшипников, поскольку имеет высокие физико-механические свойства. [1]. Добавка наноструктурного углерода может улучшить его физико-механические и трибологические свойства за счет подавления рекристаллизации или образования новых соединений в процессе активированного спекания, поскольку наличие несопряженных двойных атомных связей в структуре фуллереновой черни или фуллереновой сажи [2, 3] может приводить к активному взаимодействию с материалом основы. Наличие свободного углерода может способствовать уменьшению коэффициента трения. Использование высоких давлений и температур для спекания керамики на основе нитрида кремния позволяет улучшить ее физико-механические свойства за счет формирования дисперсной микроструктуры и варьирования фазового состава [4, 5]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать влияние содержания добавки фуллереновой черни и фуллереновой сажи на физико-механические свойства нитрида кремния [6–8].

В настоящей работе исследованы плотность и микротвердость нанокомпозитов Si_3N_4-C (чернь, сажа) с содержанием 0,5; 1; 5 и 10 масс. % черни и 0,5 масс. % фуллереновой сажи, спеченных при давлении 4 ГПа и температурах 1100–1800°C. С использованием рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии исследован фазовый состав и микроструктура композитов. В качестве исходных использовали субмикронный порошок нитрида кремния α-Si_3N_4 (E-10, Industries Inc., Япония) с размером частиц 150–200 нм, имеющих на поверхности тонкий слой оксинитрида кремния, и порошки наноуглерода (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С. Петербург) с размером частиц 40–50 нм.

Порошки смешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в среде этилового спирта в течение 12 ч с использованием шаров из оксида циркония. Полученные смеси подвергали сушке на воздухе, а затем из них прессовали заготовки диаметром 8 и высотой 6 мм при давлении 400 МПа. Методика приготовления образцов описана в работе [5]. Для спекания нанокомпозитов использовали устройство высокого давления типа «наковальни с углублениями» [9], представленное на рис. 1*а*. Конструкция реакционной ячейки показана на рис. 1*б*.

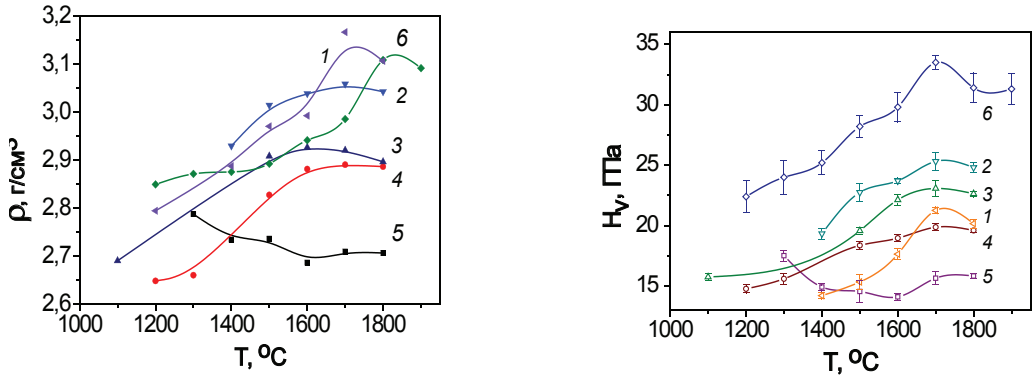
Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1,5 Н. Рентгеновские исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3 в Cu-Kα-излучении.

Результаты исследований представлены на рис. 2 и в табл. На рис. 2 приведены зависимости плотности и микротвердости нанокомпозитов Si_3N_4-C(нано) от состава и температуры спекания. Результаты рентгеновских исследований представлены в табл.



а *б*

Рис. 1. Устройство высокого давления для спекания нанокомпозитов (*а*) и конструкция ячейки (*б*): 1 – контейнер; 2 – спекаемый образец, ∅ 5–10 мм × 3–5 мм; 3 – оболочка из h-BN; 4 – нагреватель; 5 – теплоизолирующие прокладки



а *б*

Рис. 2. Зависимость плотности (*а*) и микротвердости (*б*) композитов Si_3N_4-C(нано) с различным содержанием (масс. %) черни (*2–5*) и фуллереновой сажи (*6*) от температуры спекания: *1* – Si_3N_4; *2* – 0,5; *3* – 1; *4* – 5; *5* – 10; *6* – 0,5

Таблица

Режимы спекания и фазовый состав нанокомпозитов Si_3N_4-0,5 масс. % C(нано)

Номер образца*	Температура спекания, °C	Время спекания, с	*a*, Å	*c*, Å	Содержание, масс. %		
			β-Si_3N_4	β-Si_3N_4	α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	SiO_2
Шихта (0,5 масс. % нано)	–	–	–	–	94,6	5,4	–
SNA-31	1600	60	–	–	69,9	15,3	14,8
SNA-32	1700	60	7,6069	2,9105	10,4	84,4	5,2
SNA-33	1800	60	7,6052	2,9113	–	97,5	2,5
SND-4	1500	60	–	–	71	29	–
SND-6	1700	60	7,6048	2,9102	4	94	2
SND-7	1800	60	7,6048	2,9202	–	95,5	4,5
SND-8	1900	60	7,6048	2,9102	–	97	3
PDF-2 (33-1160) β-Si_3N_4	–	–	7,6044	2,9075	–	100	–

Примечание: *образцы SNA – чернь, SND – сажа

Установлено, что зависимость микротвердости от температуры спекания является немонотонной (рис. 2). С увеличением температуры до 1700°C плотность

и микротвердость нанокомпозитов возрастают до максимальных значений, если содержание черни составляет 0,5–5 масс. %. При этом микротвердость композитов выше, чем нитрида кремния без добавок, если содержание черни составляет 0,5–1 масс. %. Для добавки 0,5 масс. % это превышение достигает 20 %, хотя плотность композита ниже, что может быть связано с меньшей плотностью черни. Как следует из рис. 2, добавка 0,5 масс. % фуллереновой сажи позволяет увеличить микротвердость нанокомпозитов на основе нитрида кремния до 34 ГПа, т. е. на 70 %. Можно предположить, что такое увеличение обусловлено наличием фуллеренов в составе фуллереновой сажи.

Анализ фазового состава нанокомпозитов по данным рентгеновского анализа (табл.) показывает, что с увеличением температуры спекания происходит увеличение содержания β-Si_3N_4 в образцах композита за счет фазового перехода в нитриде кремния. Следует отметить, что фазовое превращение в образцах нитрида кремния с добавками 0,5 масс. % наноуглерода, при спекании под высоким давлением, начинается при более низкой температуре спекания, чем без добавок [5]. При этом в образцах с фуллереновой сажей содержание β-Si_3N_4 на 10 % выше, чем для образцов с чернью, что, по мнению авторов, свидетельствует о более высокой степени активации полиморфного превращения в нитриде кремния в присутствии фуллереновой сажи.

Как видно из табл., в процессе спекания композитов образуется диоксид кремния, содержание которого с увеличением температуры спекания уменьшается. В образцах композита с добавкой фуллереновой сажи, спеченных при температуре 1700°С, его содержание в 2,5 раза ниже, чем с добавкой такого же количества черни, что может быть одной из причин их более высокой твердости.

В результате проведенных исследований установлено, что добавка черни и фуллереновой сажи позволяет увеличить микротвердость нитрида кремния при спекании под высоким давлением и получить нанокомпозиты с более высокими физико-механическими свойствами. Наиболее высокую микротвердость, до 34 ГПа, имеют нанокомпозиты с добавкой фуллереновой сажи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Balazsi Cs., Weber F., Kover Zs. et al.** // Key Eng. Mater. 2005. V. 290. P. 135.
2. **Бланк В.Д., Перфилов С.А., Попов М.Ю., Овсянников Д.А.** Наноуглеродные композиционные материалы // Сб. пленар. докл. IV Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2014)», Минск, 7-10 октября 2014 г. Минск: Белорусская наука. 2014. С. 104–200.
3. **Кущ С.Д., Куюнко Н.С.** // Междунар. науч. журн. «Альтернативная энергетика и экология». 2005. Т. 58. № 2. С. 59.
4. **Urbanovich V.S., Gogotsi Y.G., Nickel K.G. et al.** // British ceramic proceeding. IOM Communications Ltd, Cambridge. 1999. N 60. Book 718, v. 2. P. 9–10.
5. **Урбанович В.С., Судник Л.В., Окатова Г.П.** // Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2013. № 5. С. 68–72.
6. **Урбанович В.С., Кривулец А.И., Судник Л.В. и др.** // Наноструктуры в конденсированных средах. Минск: ИТМ НАНБ. 2014. С. 21–25.
7. **Urbanovich V.S., Krivulets A.I., Sudnik L.V. et al.** High pressure sintering of Si_3N_4-C(black) nanocomposites // 14th International Conference of the European Ceramic Society. Book of abstracts. 2015. ISBN: 978-84-606-9257-7. 2526.
8. **Urbanovich V.S., Krivulets A.I., Pavlovskaya D.G. et al.** High pressure sintering of Si_3N_4-C(nano) nanocomposites and their properties // Book of Abstracts of 12th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS-2015). Saint-Petersburg, Russia, June 29 – July 3, 2015. P. 243.
9. **Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М.** // Весці АНБ. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1994. № 1. С. 42–45.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.
(ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия)
e-mail: fazlitdinovaag@mail.ru

Эксплуатационные характеристики углеродных волокон, получаемых на основе полиакрилонитрильной (ПАН) нити, определяются конечной структурой, которая начинает формироваться в процессе термомеханической обработки уже на стадии термостабилизации и сопровождается изменением химического состава материала. Для отработки оптимальных режимов термомеханического воздействия на волокно-прекурсор в интервале температур от ~ 200°С до ~ 300°С с целью формирования заданной наноструктуры термостабилизированного волокна необходимо установить взаимосвязь между режимами получения и изменениями тонкой структурны материала.

Исследования выполнены на ПАН волокнах (содержание метилакрилата 5 вес. %), изготовленных с применением диметилсульфоксида. Предварительную изотермическую обработку проводили при 200°С в течение 5 и 15 мин, после чего жгутик, содержащий 500 филаментов, извлекали из печи, охлаждали до комнатной температуры, затем вводили в печь, температура которой составляла 265°С. Термомеханическое воздействие проводили в атмосфере воздуха при постоянной вытягивающей нагрузке 30 г.

Методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр D8 ADVANCE) получены данные по дисперсному составу (профиль дифракционного максимума 010 ПАН анализировали используя программный пакет Origin 8) и текстуре ПАН нитей, а также зависимости размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от угла ориентировки относительно оси нити. Для характеристики текстуры материала использовали величину 2Z – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 ПАН ($2\theta = 16{,}8°$) от угла φ [1].

Двухступенчатая ТМО существенно влияет на изменение линейных размеров материала ПАН нити. В процессе изотермической термомеханической обработки при 200°С в течение 5 мин наблюдается плавное увеличение длины жгутика на ~ 1 %, рис. 1. Волокно становится более текстурированным, параметр Z уменьшился от 4° до 3,5°, рис. 2, табл. Дальнейшая термообработка материала ПАН нити при 265°С приводит к увеличению длины нити на ~ 5 %, параметр текстуры уменьшается до 3,3°. После ТМО в течение 5 мин при более высокой температуре наблюдается усадка материала, и по истечению 3 ч термостабилизации усадка составляет ~ 6 %. Происходит разрушение текстуры материала, величина Z достигает ~ 5,1°.

Увеличение продолжительности предварительной термообработки до 15 мин при 200°С не оказывает существенного влияния на изменение длины, увеличение длины жгутика также составляет ~ 1 % (рис. 1). Однако при более высокой температуре изотермической обработке наблюдается удлинение нити на 4 %. Дальнейшее продолжение ТМО приводит к усадке материала и по истечению 2 ч обработке усадка составляет также 6 %. Наблюдается более активное разрушение текстуры материала, параметр Z достигает значения ~ 5° за 2 ч ТМО, рис. 2, табл.

Таким образом, по сравнению с одностадийной ТМО [2], удлинение жгутика на начальном этапе двухстадийной термостабилизации оказывается почти в два раза больше, в процессе дальнейшей термостабилизации уменьшение длины развивается более активно, однако усадка материала в конце процесса оказывается меньше, при этом циклизация материала происходит также более активно.

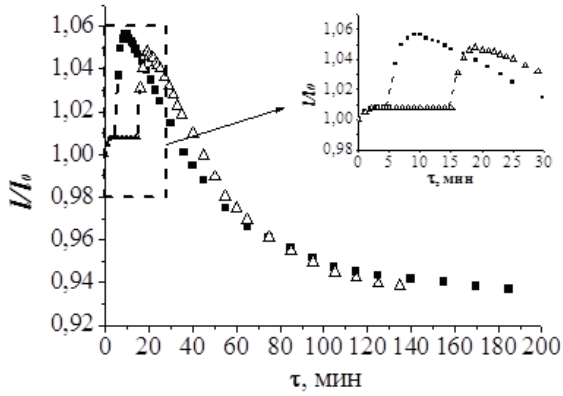


Рис. 1. Изменение относительной длины l/l0 ПАН волокна в процессе изотермической термомеханической обработки в атмосфере воздуха: ■ – двухстадийная, 200°С в течение 5 мин, затем 265°С; Δ – двухстадийная, 200°С в течение 15 мин, затем 265°С

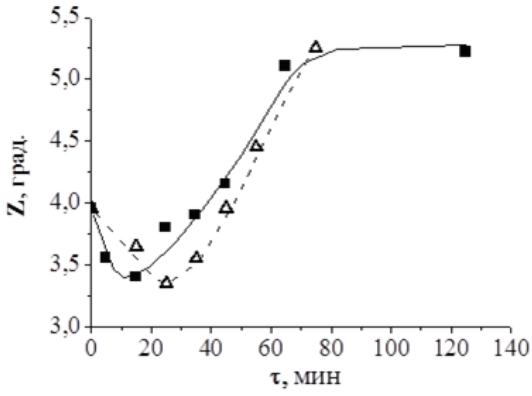


Рис. 2. Влияние продолжительности изотермической термообработки при двухстадийной термообработке на изменение величины Z, характеризующей текстуру нити: ■ – двухстадийная, 200°С в течение 5 мин, затем 265°С; Δ – двухстадийная, 200°С в течение 15 мин, затем 265°С

Таблица

Влияние продолжительности термообработки на изменение размеров ОКР1 ($L\varphi_{=0^\circ}$), межплоскостного расстояния ($d\varphi_{=0^\circ}$), параметр текстуры (Z) материала ПАН волокна. Вытягивающая нагрузка на жгут 30 г

Т, °С	Продолжительность обработки, мин	$L_{\varphi=0^\circ}$, нм		$d_{\varphi=0^\circ}$, Å		Параметр текстуры Z, °
		ОКР1	ОКР2	ОКР1	ОКР2	
Исходное волокно		11,1	–	5,286	–	4,0
200	5	15,9	–	5,220	–	3,55
265	10	17,8	–	5,261	–	3,4
	20	15,0	1,7	5,236	3,376	3,8
	30	13,8	2,3	5,249	3,390	3,9
	40	9,7	2,5	5,281	3,456	4,15
	60	6,2	1,8	5,258	3,461	5,18
	120	5,2	1,6	5,283	3,465	5,22
	180	0,9	1,5	5,345	3,478	–
200	15	14,2	–	5,200	–	3,65
265	10	17,3	–	5,233	–	3,35
	20	15,8	1,8	5,226	3,325	3,55
	30	10,8	2,2	5,270	3,444	3,95
	40	9,4	2,1	5,267	3,458	4,45
	60	7,5	2,0	5,288	3,429	5,25
	120	4,1	1,8	5,331	3,483	–

Рассмотрено влияние предварительной кратковременной изотермической обработки при 200°С на фазовый переход материала полиакрилонитрильной нити. В процессе предварительной ТМО при 200°С в течение 5 и 15 мин средние размеры ОКР1 возрастают на 43 % и 28 % соответственно. При более высокой температуре ТМО 265°С после 20 мин наблюдается диспергирование кристаллической составляющей ПАН, средние размеры ОКР1 постепенно уменьшаются. Также на рентгенограмме появляется дифракционный максимум в области 2θ ~ 26°, соответствующий ОКР2. Средние размеры ОКР2 в процессе дальнейшей термомеханической выдержки остаются в пределах 1,5–2 нм, табл.

Установлено, на начальной стадии термомеханической обработки, соответствующей пластическому течению материала, наблюдается совершенствование структуры ПАН нити, происходит наиболее активный рост размеров ОКР, ориентированных параллельно оси нити. При этом материал полиакрилонитрильной нити становится более текстурированным. Во время дальнейшей термостабилизации наблюдается диспергирование ОКР, процесс сопровождается нарушением текстуры оставшейся части ПАН.

Предварительная кратковременная термомеханическая обработка при более низкой температуре сопровождается небольшим (на ~ 1 %) удлинением ПАН нити, и повышением текстуры материала. В процессе термостабилизации такая термообработка, также увеличение продолжительности предварительной ТМО с 5 до 15 мин, существенно активирует фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна.

Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна происходит путем формирования в локальных микрообъемах размером порядка 1 нм новой высокодисперсной фазы – ОКР2. Увеличение количества таких микрообъемов сопровождается постепенным диспергированием ОКР1 и нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие полиакрилонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tuymentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Danilina E.A.** // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. N 9. P. 1340–1343.
2. **Fazlitdinova A.G., Tuymentsev V.A., Podkopaev S.A., Shveikin G.P.** // J. Material Sci. 2010. V. 45. P. 3998–4005.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Федоров В.Е.[1, 2], Грайфер Е.Д.[1], Козлова М.Н.[1], Леднева А.Ю.[1], Артемкина С.Б.[1, 2], Полтарак П.А.[1]

([1]ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск, Россия)
e-mail: fed@niic.nsc.ru

Благодаря привлекательным электрическим, оптическим, механическим и теплопроводящим свойствам, а также высокой площади поверхности, моно- и несколько-слойные графеновые материалы представляют интерес для их использования в качестве компонентов в различных композитах – с полимерами, металлами и неметаллами, включая их различные соединениями [1]. Подобные композиты могут найти применения в целом ряде областей, от хранения энергии до сенсоров. В частности, композиты состава графен/металл активно изучаются в качестве катализаторов различных процессов, в том числе в биотехнологиях.

В настоящем докладе рассмотрены как литературные, так и собственные экспериментальные данные по получению и свойствам композитных материалов на основе графена.

Существует два основных подхода к получению нанокомпозитов состава графен/металл: (1) нанесение на графеновую поверхность предварительно синтезированных наночастиц металла M^0; (2) восстановление соли-предшественника металла MX_y^{z-} до M^0 в присутствие графенового материала, чаще всего, оксида графита. В последнем случае проводится смешение дисперсий оксида графита и соли металла с последующим одновременным восстановлением. В качестве предшественников металла могут выступать $HAuCl_4$, $AgNO_3$, K_2PtCl_4, H_2PdCl_6 и др., а в качестве восстанавливающих агентов – $NaBH_4$, гидразин-гидрат, аскорбиновая кислота, формальдегид и т. д. Часто реакцию проводят под действием СВЧ излучения или в сольвотермальных условиях. Таким методом получены, например, композиты Co/графен с магнитными свойствами [2], и Ag/графен, активные в каталитическом восстановлении H_2O_2 и в качестве субстратов для поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS) [3], а также биметаллические частицы на графене (Pt, Pd)/графен [4].

При синтезе композитов графен/металл в качестве исходного материала часто используют оксид графена (с последующим его восстановлением). Кислородные группы оксида графена рассматриваются как центры нуклеации металлических наночастиц на поверхности графена (и углеродных материалов в целом). По сравнению с оксидом графита, графеновые листы, свободные от значительного количества кислородных групп, гораздо реже описываются в качестве подложки для металлических наночастиц. В то же время, теоретические расчеты показывают, что дефекты на графене также могут эффективно стабилизировать атомы или кластеры металлов.

В нашей лаборатории проводятся экспериментальные работы, направленные

на демонстрации возможности закрепления наночастиц металлов на графеновой поверхности в отсутствие кислородных групп [5, 6]. Получение графенового носителя, не содержащего значительного количества кислорода, проводится путем термического разложения интеркалятов фторграфита. В результате образуется дефектный гидрофобный материал со средней толщиной графеновых пачек 10–15 слоев и менее. Нами было установлено, что при нанесении на этот материал наночастиц платины путем восстановления K_2PtCl_4 в среде этиленгликоля («полиольный метод») частицы металла имеют высокую дисперсность и малые размеры (в среднем 2,4 нм). Образцы Pt/малослойный графен были изучены методами КР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Показано, что на бескислородной графеновой поверхности частицы металла могут стабилизироваться на дефектных участках. Изучены каталитические свойства образцов в реакции окисления CO. Для образцов с агломерированными наночастицами Pt в каталитической реакции наблюдались значительные автоколебания скорости окисления CO, впервые для графен-содержащих катализаторов. Другим примером нанесения наночастиц на бескислородный графеновый носитель является синтез ферромагнитных композитов Co/малослойный графен.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект N 14-13-00674).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Khan M., Tahir M.N., Adil S.F. et al.** // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. N 37. P. 18753–18808.
2. **Ji Z., Shen X., Song Y., Zhu G.** // Materials Science and Engineering: B. 2011. V. 176. N 9. P. 711–715.
3. **Zhang Y., Liu S., Wang L. et al.** // RSC Advances. 2012. V. 2. N 2. P. 538–545.
4. **Guo S., Dong S., Wang E.** // ACS Nano. 2009. V. 4. N 1. P. 547–555.
5. **Grayfer E.D., Kibis L.S., Stadnichenko A.I. et al.** // Carbon. 2015. V. 89. P. 290–299.
6. **Zhidkov I.S., Skorikov N.A., Korolev A.V. et al.** // Carbon. 2015. V. 91. P. 298–303.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ПОНИЖЕННОЙ РАБОТОЙ ВЫХОДА МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Федоров И.А., Шешин Е.П.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: ivan.an.fedorov@phystech.edu

В настоящее время ведется активный поиск и исследование материалов для авто- и термоэмиссионных катодов, характеризуемых высокими плотностями тока и большим сроком службы. Одним из перспективных направлений является внедрение в различные структуры на основе углерода [1] щелочных и щелочноземельных металлов с целью понижения работы выхода этих структур.

Целью наших исследований была отработка технологии получения композитного материала, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение [2], где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, стронция и кальция, а оксиды этих металлов сосредоточены в дефектах межслойных пространств, например, в углублениях и микропорах. Для этого смесь из измельченного пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов, (Br, Sr, Ca) CO_3 подвергают прессованию без связующего при различном давлении. В итоге получают образцы размером 2×1×1 мм.

В ходе исследований было выявлено, что при давлении прессования 3 кг/мм^2 (рис. 1*а*) большинство образцов разрушались при попытке их транспортировки, установки в стенд для эмиссионных испытаний и для РЭМ исследований. При давлении прессования более 25 кг/мм^2 слоистой структуры не наблюдалось, в связи с механическим разрушением слоев графита (рис. 1*б*).

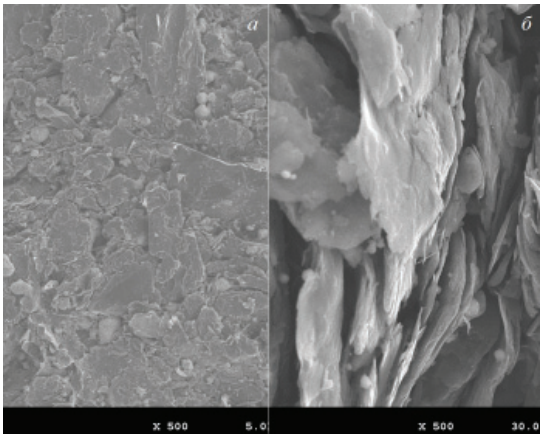


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образца при давлении прессования 3 кг/мм^2 (*а*) и 25 кг/мм^2 (*б*)

В диапазоне давлений прессования 5–25 кг/мм^2 наилучшая морфология поверхности наблюдалась при 8 кг/мм^2 (рис. 2).

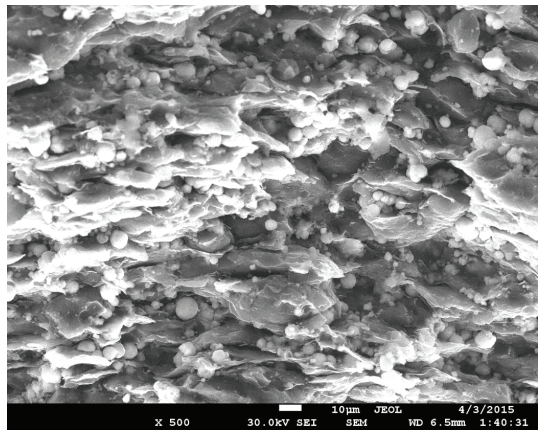


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образца
при давлении прессования 8 кг/мм^2

В ходе исследований был получен композиционных материал, а также выявлен рабочий диапазон давлений прессования, при котором возможно получение рабочих катодов из предложенного выше материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.
2. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.** // Advances in Physics. 2002. V. 51. P. 22.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ

Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Николаев А.И.
(ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», г. Москва, Россия)
e-mail: filimonov999@mail.ru

Среди большого количества углерод-углеродных материалов важное место занимают материалы с пироуглеродной матрицей. Исследования, проведенные ранее на кафедре ТНХСиИЖТ, позволили предположить, что в зависимости от природы подложки, можно получить пироуглерод с различными характеристиками. Целью работы являлось подтверждение данного предположения.

В качестве объектов исследования использовались образцы технического углерода марок: N234, N220, П166 (печной); К354 (канальный); Р1250 ацетиленовый; N234гр, N220гр (графитированный). Различные способы получения образцов предполагают отличия в кристаллографических характеристиках объектов – размеры кристаллитов L_a и диаметр сажевых частиц.

Было проведено пироуплотнение данных образцов с последующим их окислением двумя способами.

В первом случае на технический углерод был осажден слой пироуглерода до увеличения массы образца в два раза (ПУ100). Затем полученный композит окислялся до массы, равной величине исходной навески (ПУ100/ОК50).

Во втором случае масса осажденного тпироуглерода была в два раза меньше величины исходной навески (ПУ50). Окисление в этом случае проводили на 66 % (ПУ50/ОК66).

Поскольку технический углерод более реакционноспособен, чем пироуглерод, то при окислении именно он будет выгорать в первую очередь. Поэтому предполагалось, что после окисления пироуплотненного технического углерода, образец будет преимущественно состоять из пироуглерода. Пироуплотнение образцов проводилось при температуре 700°С газом электрокрекинга бензиновой фракции со скоростью подачи газа – 150 мл/мин. Окисление композитов проводилось при температуре 1000°С диоксидом углерода со скоростью подачи газа 30 мл/мин.

Кристаллографические характеристики исходных и пироуплотненных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рентгеноструктурные параметры образцов

Образец	Рентгеноструктурные параметры, нм		
	d_{002}	L_c	L_a
N220	0,370	1,5	3,2
ПУ50 (N220)	0,365	1,8	4,2
N220гр	0,349	3,6	7,6
ПУ50 (N220гр)	0,352	3,0	5,4

Отличающиеся размеры кристаллитов пироуплотненных и исходных образцов позволили выдвинуть предположение о влиянии исходной подложки на характеристики образующегося пироуглерода. Если это действительно так,

то также должна прослеживаться корреляция между физико-химическими свойствами образующегося пироуглерода и исходной подложкой (табл. 2).

Реакциям пироуплотнения и окисления предшествует адсорбция газообразного реагента (продуктов уплотнения) активирующего агента на активных центрах подложки. В качестве таких активных центров могут выступать ненасыщенные углерод-углеродные связи аморфного углерода, формирующие границы контактов кристаллитов углерода турбостратной структуры подложки, а также функциональные группы, локализованные также в аморфном углероде. Логично предположить, что количество активных центров должно быть пропорционально протяженности границ контактов кристаллитов и с их увеличением будут возрастать и скорости реакций.

Таблица 2

Влияние природы подложки на физические характеристики исходных образцов ТУ, пироуплотненного ТУ и пироуглерода

Образец ТУ			Исходный ТУ		Плотность композита	
Марка ТУ	Протяженность границ контактов*, П, нм	Плотность, ρ, г/см^3	Скорость пироуплотнения ·10^2, мг/(мин·м^2)	Скорость окисления**, мг/мин	ПУ100, г/см^3	ПУ100/ОК50, г/см^3
К354	4300	1,7603	12,9	–	1,9511	2,1324
N234	4300	1,7811	12,0	1,95	1,9696	2,1592
Р1250	4100	1,7930	–	–	1,9763	2,1751
П166	3000	1,8063	9,9	1,60	1,9778	2,1836

Примечания. *Для расчета протяженности границ контактов П было сделано допущение о том, что кристаллиты углерода имеют одинаковый размер L_a, а их площадь равна площади круга диаметром L_a. В этом случае протяженность границ контактов П вычисляется по формуле: $П = \frac{4\pi d_0^2}{L_a}$, где d_0 – диаметр сажевой частицы, нм; L_a – размер кристаллитов углерода в сажевой частице, нм. **Под скоростью окисления подразумевается тангенс угла наклона прямой зависимости степени окисления от времени

Также из табл. 2 видно, что с уменьшением протяженности границ контактов увеличивается плотность пироуглерода. Это объясняется тем, что контакт кристаллитов друг с другом осуществляется за счет аморфного углерода. Большая протяженность границ контактов предполагает большее количество активных центров (контактов) и аморфного углерода на поверхности. Чем больше активных центров, тем меньше размер кристаллитов осаждаемого пироуглерода, сшиваемого аморфным углеродом. При этом плотность аморфного углерода значительно меньше обычного. Поэтому с увеличением содержания аморфного углерода в образце снижается как плотность самого образующегося пироуглерода, так и суммарная плотность композита.

Кроме того, установлена взаимосвязь кристаллографических характеристик исходных образцов технического углерода и образовавшегося пироуглерода. Показано, что чем больше размеры кристаллитов исходной подложки, тем больше размеры кристаллитов, полученного на ней пироуглерода.

Таким образом, в работе показано, что в зависимости от исходной подложки, можно при одних и тех же условиях процесса получать пироуглерод с различными характеристиками.

АНАЛИЗ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ И КРАТНОСТЬЮ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ В НАНО-РАЗМЕРНЫХ ФАЗАХ АЛЛОТРОПНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Филиппова В.П., Глезер А.М., Исаев А.А.

(ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия)

e-mail: varia.filippova@yandex.ru

Атомно-кристаллические структуры аллотропного углерода можно условно разделить на три типа: объемные (алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и некоторые другие), двумерные (графен, графан) и одномерные (карбин). Многообразие структур углеродных материалов связано с особенностями электронного строения атома углерода (1s22s22p2), имеющего на внешней оболочке четыре электрона. Благодаря последнему, атомы углерода могут образовывать между собой ковалентные связи только в определенном сочетании: одинарной, двойной или тройной кратности. Согласно справочным данным [1], длина ковалентной связи r зависит от ее кратности: r = 0,154 нм при одинарной связи (C–C); r = 0,134 нм при двойной связи (C=C); r = 0,120 нм при тройной связи (C≡C). Самая «короткая» – тройная связь, а самая «длинная» – одинарная. При образовании сложных структур коллективное взаимодействие атомов может вносить коррективы в эти соотношения. Однако, для интерпретации атомной структуры простых углеродных соединений, как отмечается в [1], ее можно использовать. На рис. 1. показаны комбинации из одинарных, двойных и тройных связей, образующих двумерные углеродные структуры: графен (рис. 1*а*), некоторые возможные варианты графана (рис. 1*б–д*).

В линейных структурах, к которым относится карбин (рис. 2), возможны только два набора ковалентных связей: (α): −C≡C−C≡C−C≡C−; (β): =C=C=C=C=C=. Благодаря освобождению одинарных ковалентных связей в цепочке типа β, может осуществляться «сшивка» между цепочками, в результате которой карбин обладает очень высокой прочностью [2].

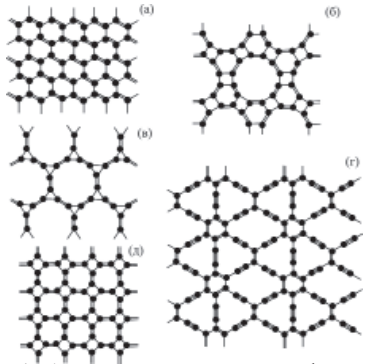


Рис. 1. Атомная структура графена *(а)*, как пример комбинации одинарных и двойных ковалентных связей атомов углерода. Некоторые структурные варианты графана *(б–д)*



Рис. 2. Структура карбина, составленная зигзагообразными цепочками атомов углерода, соединенными различными типами ковалентных связей: α – одинарными и тройными связями; β –только двойными связями (с возможностью образования нескомпенсированных одинарных связей)

Для исследования эпитаксиальных и нано-размерных структур несколько лет назад в ЦНИИчермет им. И.П. Бардина был разработан и осуществлен метод анализа спектров

потери энергии фото- или Оже-электронов (аналог EXAFS), точное обобщенное название метода: исследование протяженной тонкой структуры спектров потери энергии электронов – EELFS, для Оже-электронов – EELFAS. Исследования проводятся на электронном спектрометре марки «ЭСКАЛАБ МК-2» фирмы VG (Великобритания) [3, 4].

Для расшифровки экспериментальных спектров потерь энергии необходимо построение теоретических функций радиального распределения атомов (ФРР), которому посвящена настоящая работа. В общем случае, ФРР в кристаллической решетке рассматривается как величина *N(r)* пропорциональная количеству атомов N_r, располагающихся на расстоянии *r* от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом *r*: $N(r) = N_r/4\pi r^2$. Атомы, расположенные на одинаковом расстоянии *r* от центра, лежат на поверхности так называемой «координационной сферы». Минимальный радиус имеет первая координационная сфера, затем идет вторая и т. д. Радиус координационной сферы *r* и количество атомов N_r, расположенных на расстоянии *r* от атома, выбранного в качестве центрального, рассчитывается для различных структур, исходя из типа кристаллической решетки.

Теоретическое построение ФРР для поверхностных атомных структур обладает своей спецификой, связанной с тем, что атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются не на поверхности координационной сферы, где $N(r) \sim N_r/r2$, а на поверхности цилиндра, высота которого совпадает с толщиной исследуемой поверхностной структуры. Площадь поверхности цилиндра линейно зависит от его радиуса, поэтому количество атомов на единицу площади будет обратно пропорционально радиусу *r*: $N(r) \sim N_r/r$. Аналогичная ситуация имеет место, когда исследуется объемная структура, но глубина выхода спектрального сигнала – не велика, как в методах EELFS и EELFAS. В последнем случае также количество атомов на единицу площади должно быть обратно пропорционально радиусу *r*: $N(r) \sim N_r/r$. Для одномерных (линейных) структур, к которым условно относится карбин, количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от *r* (если нет изгибов и перегибов).

Ниже, на рис. 3 и 4 представлены теоретические ФРР для β- и α-карбина, соответственно, рассчитанные с учетом размерности структуры и численных значений межатомных расстояний из [1].

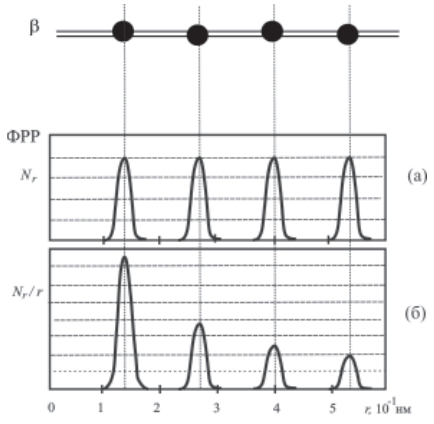


Рис. 3. Теоретические ФРР для цепочки β-карбина:
N(r), при отсутствии перегибов *(а)*; *N(r)/r*, при наличии перегибов и «размазывания» по поверхности *(б)*

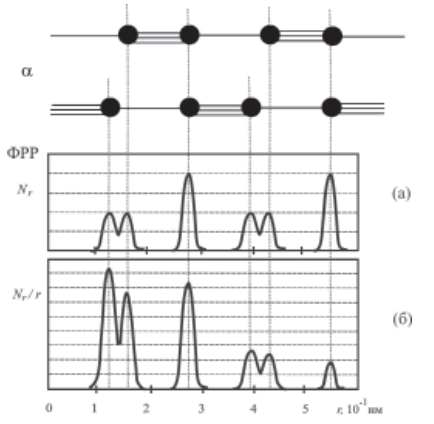


Рис. 4. Теоретические ФРР для цепочки α-карбина:
N(r), при отсутствии перегибов *(а)*; *N(r)/r*, при наличии перегибов и «размазывания» по поверхности *(б)*

Экспериментальные структурные исследования двух атомно-кристаллических модификаций карбина были проведены методом EELFS. На рис. 5 представлена экспериментальная ФРР для образца, полученного напылением углерода в водородной

атмосфере на нагретую до 573 К медную подложку. На рис. 6 представлена экспериментальная ФРР для образца, полученного нанесением углерода на индиевую подложку трением при комнатной температуре в обычной атмосфере.

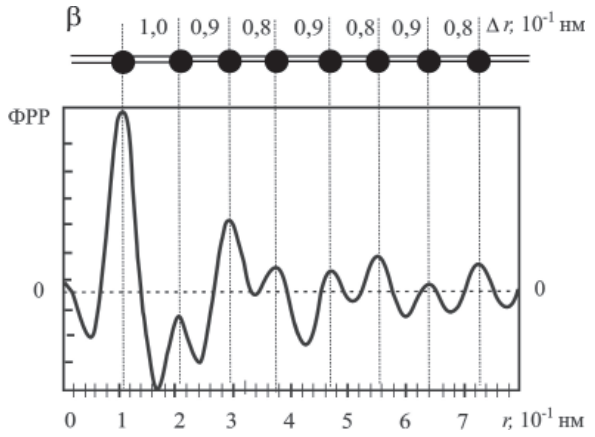


Рис. 5. Экспериментальная (полученная методом EELFS) ФРР для β-карбина, полученного напылением углерода на нагретую до 573 К медную подложку в водородной атмосфере

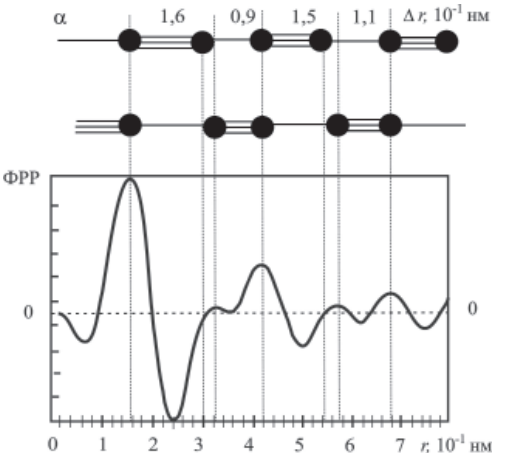


Рис. 6. Экспериментальная (полученная методом EELFS) ФРР для α-карбина, полученного нанесением углерода на индиевую подложку трением при комнатной температуре в обычной атмосфере

Сравнение экспериментальных результатов, рис. 5 и 6, с теоретическими, рис. 3 и 4, позволяет сделать следующие выводы. Расстояния между пиками ФРР, полученных методом EELFS для углерода на медной подложке (рис. 5) соответствуют двойным ковалентным связям β-цепочки (рис. 3). Уменьшение интенсивности линий экспериментальных ФРР при увеличении радиуса координационной сферы r (рис. 5) по сравнению с отсутствием такового на теоретических спектрах (рис. 3) может объясняться наличием изгибов и перегибов цепочек реального карбина, приводящих к «размазыванию» его по поверхности, которые не учитывались при расчете (рис. 3).

Расстояния между пиками ФРР, полученных методом EELFS для углерода на индиевой подложке (рис. 6), соответствуют тройным и одинарным ковалентным связям α-цепочки, построенным теоретически (рис. 4). При этом на рис. 6 и 4 наблюдается совпадение соотношений между величинами пиков, а именно: в обоих случаях последовательность пиков состоит из двух «больших», между которыми располагаются два «маленьких» пика (слившиеся в один широкий на рис. 6).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов и теоретических расчетов определили кратность ковалентных связей в двух модификациях карбина, сформированных на разных металлических подложках и разными методами. Развитый подход, может быть полезен для расшифровки нано-размерных объемных и поверхностных кристаллических структур как углеродных, так и других материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00599.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Эмсли Дж.** Элементы / Пер с англ. М.: Мир. 1993. 256 с.
2. **Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П.** // Природа. 1969. № 5. С. 37–44.
3. **Kovalev A.I., Mishina (Filippova) V.P., Stsherbedinsky G.V., Wainstein D.L.** // Vacuum. 1990. V. 41. N 7–9. P. 1794–1795.
4. **Wainstein D.L., Kovalev A.I.** // Surface and Interface Analysis. 2002. V. 34. P. 230–233.

НИТРИД УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Филоненко В.П.[1], Зибров И.П.[1], Тренихин М.В.[2]
([1]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия;
[2]ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск, Россия)
e-mail: filv@hppi.troitsk.ru

Введение

Первопринципные квантово-механические расчеты показали, что у соединения со стехиометрией C_3N_4 может быть несколько кристаллических модификаций с тетраэдрическими связями и модулем упругости, приближающемся к алмазу [1]. Эти прогнозы вызвали волну активности среди экспериментаторов, но до настоящего времени убедительных свидетельств получения сверхтвердых кристаллических фаз нитрида углерода представлено не было. К явным успехам можно отнести только отработку различных методик синтеза стартового материала, в частности, в виде наносфер [2], которые имеют уникальные оптические характеристики [3].

В работе [4] было показано, что на P-T диаграмме существует температурная граница областей медленного и быстрого разложения нитрида углерода, которая смещается с 550°C при 3 ГПа до 750°C при 20 ГПа. Поэтому даже формирование упорядоченной графитоподобной фазы C_3N_4 является проблематичным. Однако процесс разложения нитрида углерода в замкнутом объеме камер высокого давления может успешно использоваться для синтеза из его смесей с бором гетеро-графеновой или гетеро-алмазной фаз в виде индивидуальных нано и микрокристаллов. Эти фазы имеют базовую структуру нитрида бора, в узлах решетки которой находятся углерод и кислород [5, 6].

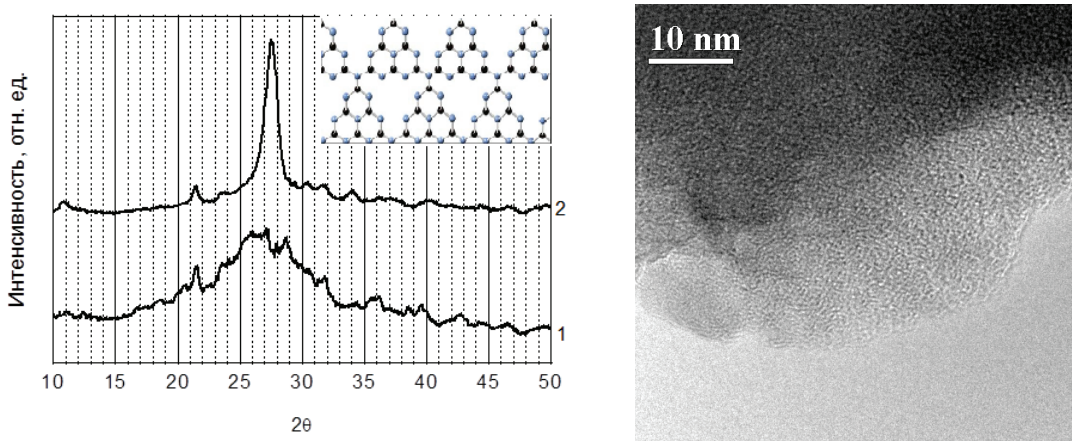
Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для термобарической обработки использовали порошок нитрида углерода стехиометрического состава C3N4, синтезированный из меламина и цианурхлорида, а также его смесь с порошком рентгеноаморфного бора. Основной примесью в данных компонентах был кислород. По результатам элементного анализа содержание кислорода в боре составляло около трех, а в нитриде углерода достигало 20 %. Смесь для синтеза готовили троекратной перетиркой в ацетоне. Содержание бора в смеси меняли от 25 % до 50 % по массе. Сформованные таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм помещались в ячейку высокого давления из литографского камня. Термобарическую обработку проводили в камерах одноосного сжатия типа «тороид» при давлениях ~ 8,0 ГПа и ~ 12,0 ГПа в диапазоне температур 600–1500°C. Для рентгеновского анализа образцов использовали дифрактометры BRUKER AXS и HUBER. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (SEM) JEOL JSM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (TEM) JEOL JEM-2100.

Результаты и обсуждение

На вставке рис. 1*а* приведена одна из возможных моделей структуры монослоя

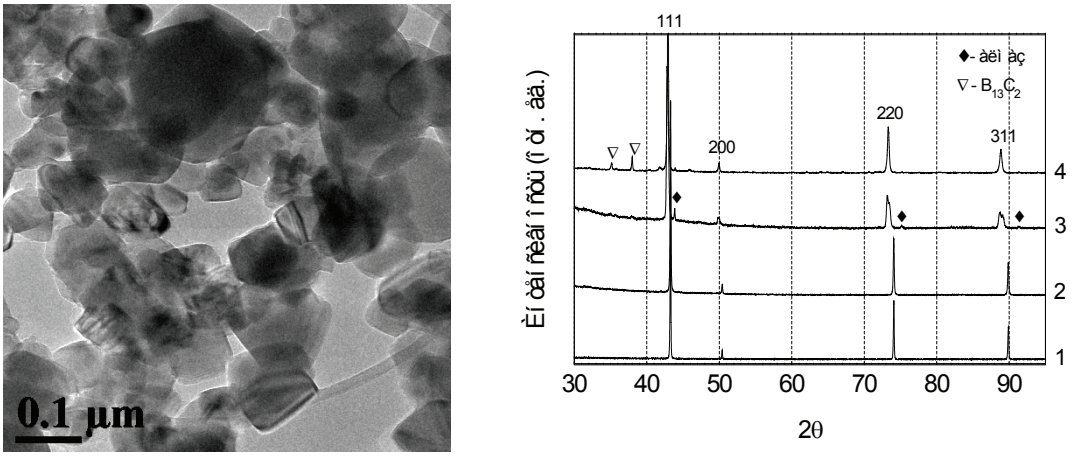
нитрида углерода, основным элементом которой является блок мелема. Для проверки возможности упорядочения таких слоев нитрид углерода выдерживали в течение 300 сек при 12 ГПа и 600°С. Элементный SEM анализ больших площадей скола образца после синтеза показал, что стехиометрия C_3N_4 не сохраняется, хотя потеря азота невелика. На дифрактограмме образца после термобарической обработки (рис. 1*а*) наблюдается некоторое упорядочение слоистой структуры с межплоскостным расстоянием около 3,27 Å, которое существенно меньше расстояния между базальными плоскостями в графите или нитриде бора (~ 3,33 Å). Однако при проведении TEM анализа блоки графитоподобной структуры обнаружены не были (рис. 1*б*). В целом эксперимент подтвердил данные работы [4] в том, что выбранный режим термобарической обработки соответствует P-T области медленного разложения нитрида углерода.



а б

Рис. 1. Результаты анализа образца C_3N_4 после термобарической обработки (12,0 ГПа, 600°С, 300 сек):
а – дифрактограммы (1 – исходный порошок, 2 – образец после термобарической обработки);
б – TEM анализ структуры нитрида углерода после термобарической обработки

При температурах выше 800°С происходит деструкция нитрида углерода. Образующийся под давлением C-N флюид активно взаимодействует с бором. Фазовый состав продукта взаимодействия зависит от содержания компонентов в исходной смеси. Основным результатом реакционного взаимодействия является образование алмазоподобных кристаллов с базовой структурой нитрида бора. Элементный анализ показал наличие в них углерода и кислорода. Ранее было установлено, что углерод может находиться в любых позициях решетки, а кислород замещает только атомы азота. Размеры cBC_xNO_y частиц находятся в диапазоне от десятков до сотен нанометров в случае синтеза при 12 ГПа (рис. 2*а*) и до единиц микрометров для 8 ГПа. При низком содержании бора в исходной смеси несвязанный углерод кристаллизуется в виде графита или алмаза, а избыток бора приводит к синтезу карбида со стехиометрией $B_{13}C_2$ (рис. 2*б*).



а б

Рис. 2. Анализ гетеро-алмазной фазы:
а – морфология cBC_xNO_y кристаллов, полученных при 12 ГПа;
б – дифрактограммы порошков после термобарической обработки смесей C_3N_4
с бором при 8 ГПа и последующего отжига на воздухе при 600°С:
(1 – эталонный порошок cBN, 2 – смесь с 25 % бора, 3 – смесь с 35 % бора, 4 – смесь с 50 % бора)

Отличительной чертой гетеро-алмазной фазы является увеличение параметра ее ячейки по сравнению с нитридом бора. Ранее предполагалось, что это связано именно с замещением атомов азота кислородом. Новая серия экспериментов по термобарической обработке разных составов смесей подтвердила это предположение. На основании результатов рентгеновского анализа cBC_xNO_y порошков установлено, что для значимого замещения кислородом позиций азота необходимо выполнение двух условий: высокое парциальное давление кислорода в реакционном объеме ячейки при одновременном дефиците азота по отношению к бору. Так при синтезе из смесей с низким содержанием бора (25 %) из-за избытка азота кислород в решетку нитрида бора практически не входит (a = 3,619 Å), в то время как параметр гетеро-алмазной фазы из смеси с 50 % бора существенно увеличивается и составляет 3,652 Å.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-03-04490.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cohen M.L.** // Physical Review B. 1985. V. 32. N 12. P. 7988.
2. **Циммерман Дж.Л., Уильямс Р., Хабашеску В.Н., Маргрейв Дж.Л.** // Изв. АН. Сер. Химическая. 2001. № 11. С. 1930–1937.
3. **Zinin P.V., Ryabova A.V., Davydov V.A., Khabashesku V. et al.** // Chemical Physics Letters. 2015. V. 633. P. 95–98.
4. **Stevens A.J., Koga T., Agee C.B. et al.** // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 10900–10901.
5. **Filonenko V.P., Davydov V.A., Zibrov I.P. et al.** // Diamond & Related Materials. 2010. V. 19. N 5–6. P. 541–544.
6. **Филоненко В.П., Зибров И.П., Сидоров В.А. и др.** // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 4, С. 1–10.

ИЗУЧЕНИЕ СУБЛИМАЦИИ УГЛЕРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СВЫШЕ 4200 К МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ

Фролов А.М., Шейндлин М.А.
(ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия)
e-mail: matotz@gmail.com

Первые работы по масс-спектрометрическому изучению испарения углерода относятся к 50-м годам. С тех пор с помощью стационарных методов, накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных по составу паров и энтальпиям испарения при температурах до 3000 К [1]. Изучение испарения материалов и, в частности, графита при более высоких температурах было затруднено из-за взаимодействия исследуемых образцов с материалом ячейки, в которой происходил нагрев и ограничениями самого источника нагрева. Решению этой проблемы в значительной мере способствовало развитие техники лазерного нагрева: первые работы по высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием лазерно-индуцированного испарения были начаты уже в 60-х годах [2]. Однако до недавнего времени в большинстве работ по испарению с использованием лазерного нагрева температура определялась лишь косвенно, что существенно понижало степень достоверности получаемых результатов. В работе [3] с использованием лазерных импульсов миллисекундной длительности в комбинации с времяпролетной масс-спектрометрией и с прямым измерением температуры с помощью высокоскоростной пирометрии впервые удалось получить данные о сублимации графита до 4100 К, хорошо коррелирующие теорией.

В настоящей работе был применен метод, в целом аналогичный разработанному в [3], однако как аппаратура, так и ряд деталей эксперимента отличаются, что позволило повысить достоверность измерений и существенно расширить диапазон температур. Так, благодаря использованию времяпролетного масс-спектрометра с ортогональной конфигурацией, высокоскоростного пирометра с уменьшенным пятном визирования, лазера мощностью до 5 кВт, обеспечивающего равномерное по мощности пятно фокусировки до 400 мкм, удалось получить данные о составе паров углерода до 4500 К. Особая роль при проведении эксперимента отводилась оптимальному выбору геометрии эксперимента и форме лазерного импульса, которая могла формироваться произвольно с дискретностью по времени около 100 мкс. В ходе экспериментов по испарению высокоориентированного плотного графита типа HOPG были получены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных компонент от C_1 до C_7. Оказалось, что температурная зависимость соотношений различных молекулярных компонент хорошо согласуется с теоретическими оценками. Например, наибольшую долю составляет молекула C_3, которая является доминирующей уже при температурах ниже 4000 К, однако при увеличении температуры с 4000 до 4500 К происходит резкое увеличение доли C_5 в паре, что ранее экспериментально не наблюдалось. Несмотря на то, что при температурах от 4000 до 4500 К давление в паровом факеле вблизи поверхности составляет от единиц до десятков бар полученные данные позволяет утверждать, что режим испарения является подобным свободномолекулярному. Данное утверждение, по мнению авторов должно быть внимательно проанализировано в дальнейшей работе.

В работе приведены экспериментальные данные по относительным парциальным давлениям компонент углерода и теплоты их сублимации. Следует отметить, что полученные результаты не зависят от скорости нагрева, а соотношения компонент не зависят от режима нагрева и/или охлаждения.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-50-00124

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chupka W., Inghram M.** // J. Chem. Phys. 1955. V. 59. P. 100–104.
2. **Berkowitz J., Chupka W.A.** // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2735–2736.
3. **Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.-Y.** // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 054902.

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Хабибуллина И.А.[1], Ситников Н.Н.[1], Лобач А.С.[2], Казаков В.А.[1], Шмыткова Е.А.[1]
([1]ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
e-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

Углерод является одним из наиболее распространенных элементов на земле, в том числе как составная часть всех органических соединений и всех живых организмов. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций, каждая из которых характеризуется определенной энергией связи, строением и очень разнообразными физико-химическими свойствами. Аллотропные модификации подразделяют на кристаллические, такие как алмаз (sp^3 гибридизация орбиталей), графит (sp^2), фуллерены (sp^2), нанотрубки (sp^2), и аморфные – уголь, сажа (смешанная sp^3/sp^2 гибридизация орбиталей) [1].

В настоящее время, из всего многообразия углеродных материалов наибольшее внимание в науке и технике уделяется углеродным нанотрубкам. Именно для углеродных нанотрубок идет разработка стандартов различного уровня, нормирующих их характеристики и методы оценки этих характеристик. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатываются международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке чистоты и свойств УНТ [2] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), рамановскую спектроскопию, УФ-ВИД-ближнюю ИК-спектроскопию, термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений однослойных УНТ [3]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, рамановская спектроскопия, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценке полученных результатов в каждом конкретном случае [4].

Для диагностики других разнообразных форм углерода наиболее широко применяется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), зарекомендовавшая себя как быстрый и доступный метод. Алмаз, графит, карбин, фуллерены в виде монокристаллов, поликристаллических пленок, порошков имеют характерные частоты фононных колебаний и потому могут быть легко идентифицированы с помощью этого метода. Кроме того, благодаря эффекту пространственной локализации фононов в наноструктурированных углеродных материалах из спектров КРС могут быть оценены характерные размеры

фрагментов углеродных частиц [5, 6].

Данный метод имеет некоторые ограничения, которые не позволяют ему стать универсальным. Спектр многостенных нанотрубок (в отличие от спектра одностенных) не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Также метод КРС не позволяет однозначно судить о качестве исследуемых нанотрубок в силу большого числа возможных причин повышенной интенсивности D-полосы по сравнению с интенсивностью G-полосы [5–7]. Таким образом, спектроскопия КРС не дает полной информации, которая необходима для идентификации различных углеродных структур. Заполнить образовавшийся пробел может комплексный подход к исследованию углеродных материалов, который состоит из сопоставления результатов полученных различными методами. Для реализации поставленной задачи в рамках настоящей работы было выбрано три метода исследования аллотропных форм углерода:

- спектры КРС были получены на спектрометре комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000;

- синхронный термический анализ (СТА) [8] был проведен с помощью установки STA 449 F1 Jupiter; изотопный состав газов выделившихся при сжигании углеродных материалов был изучен при помощи установки квадрупольного масс-спектрометра MS 403C Aëolos;

- РЭМ-изображения были получены на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4.

Выбор СТА обоснован существованием зависимости температуры окисления углеродного материала от его структуры и степени совершенства, что дает возможность идентификации аллотропных форм углерода по их поведению при нагревании [8].

Целью работы являлась отработка методики определения углеродных структур и их смесей, а также выявления их отличительных характеристик для проведения качественного анализа.

Задачи исследования:

- определение характерных температур тепловых эффектов и изменения массы образцов углеродных структур и их смесей в процессе нагрева в кислородосодержащей атмосфере;

- анализ выделившихся газовых продуктов разложения;

- диагностика составных частей смесей из различных аллотропных форм углерода.

Исследуемые образцы:

- МУНТ ($d_{ср.}$ ~ 80 нм), Showa Denko, Япония;

- МУНТ (S.MWNTs – 2040, $d_{ср.}$ = 20–40 нм, L = 1–2 мкм, чистота ≥ 95 %, аморфный углерод < 3 %), Shenzhen Nanotech Port Co, Китай;

- МУНТ ($d_{ср.}$ ~ 11 нм) Baytubes®C 150P, Bayer Material Science AG, Германия;

- функциализированные МУНТ ($d_{ср.}$ ~ 15 нм) Baytubes®C, окислительная обработка которых производилось в смеси концентрированных кислот при

объемном соотношении H_2SO_4/HNO_3 = 3/1, при нагревании 70°С, в течение 2 часов (до нагревания смесь подвергалась ультразвуковой обработке (35 КГц, 100 Вт) в течение 1 часа);

- наноалмазы (ДНА-СТП, зернистость менее 0,08 мкм), «Алмазный центр», г. Санкт-Петербург, Россия;

- фуллерен C_{60}, полученный многоступенчатой экстракцией бензолом из сажи, образовавшейся при испарении графита в дуге (Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия);

- аморфный углерод (сажа), полученная с закопченного стекла (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия);

- графит мелкозернистый МПГ-7 (АО «НИИграфит», г. Москва, Россия);

- углеродное волокно из пека (АО «НИИграфит», г. Москва, Россия);

- ОУНТ ($d_{ср.}$ = 1,5 нм, содержащие ОУНТ ≥ 75 %, металлических примесей < 15 %, аморфного углерода < 1 %), TUBALL, г. Новосибирск, Россия;

- смеси углеродных структур, приготовленные на основе вышеперечисленных образцов.

Условия эксперимента:

- Спектрометрия КРС: диапазон частот от 100 до 3500 $см^{-1}$, λ = 514 нм; мощность излучения лазера – 1 мВт; время накопления сигнала – 60 с.

- СТА: температурный диапазон от 50 до 1000°С, скорость нагрева 5°С/мин, навеска образца 1–4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с платиновыми крышками [9, 10].

В таблице представлены характеристические температуры ТГ и ДСК кривых исследуемых образцов. По ним можно судить об устойчивости каждой из аллотропных форм углерода к температурному воздействию.

Таблица

Характеристические температуры ТГ и ДСК исследуемых образцов

Образец	$ТГ_{начало}$, °С	$ТГ_{конец}$, °С	$ДСК_{пик}$, °С	Потеря массы, %
МУНТ, Showa Denko	752,0	816,3	799,5	97,16
МУНТ, Shenzhen Nanotech Port Co	573,7	647,7	618,9	97,58
МУНТ, Bayer Material Science AG	515,1	576,2	558,9	98,35
Функциал. Bayer МУНТ	257 (выд. SO_2) и 565	617,4	608	84
Наноалмазы	495,7	541,0	526,7	96,40
Фуллерен C_{60}	536,5	647,5	611,2	99,07
Сажа	517,9	629,2	598,7	98,66
Графит	736,9	828,7	798,9	100
Углеродное волокно	768,1	849,9	833,9	99,86
ОУНТ (TUBALL)	554	680	614,8	85

Чем выше температура окисления углеродного материала, тем более упорядоченную структуру он имеют. К таким материалам относятся: графитовое волокно, графит, качественные МУНТ (Showa Denko). У материалов с дефектной кристаллической решеткой увеличивается интенсивность G-полосы в спектрах КР, а также они обладают слабой устойчивостью к температурному воздействию.

Данными структурами являются: сажа, УНТ, содержащие примеси аморфного углерода и/или имеющие дефектную структуру (Bayer Material Science, Shenzhen Nanotech).

Для изучения возможности диагностики составных частей смеси из различных аллотропных форм углерода были приготовлены их смеси из равных по массе частей. При исследовании ТГ и ДСК кривых сгорания смесей была выявлена закономерность сдвига температуры окисления более устойчивых компонентов смеси в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что неустойчивые к температурному воздействию материалы образуют сгорая локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий ДСК пик, по сравнению очищенными при функциализации УНТ. При помощи масс-спектрометра был изучен состав выделяющихся в процессе сгорания газов. Характерными компонентами, выделяющимися при окислении углеродных материалов, являются: H_2O, CO_2, C, O_2, O, для функциализированных смесью H_2SO_4 и HNO_3, УНТ – SO_2.

Результаты исследований аллотропных форм углерода методами СТА, РЭМ и КРС хорошо согласуются и взаимодополняют друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Угай Я.А.** Неорганическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. М.: Выш. шк. 1989. 463 с.
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat. Electronic resource: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=381983 .
3. **Freiman S., Hooker S., Migler K., Arepalli S.** NIST recommended practice guide: Measurement issues in single wall carbon nanotubes // NIST Special Publication V. 960-19. 2008. 86 p. (https://archive.org/details/nistrecommendedp9601unse_10).
4. **Удовицкий В.Г.** // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 4. С. 351–373.
5. **Тимофеев О., Чеченин Н.** Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами // Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 21-22 ноября 2011. М.: НИИЯФ МГУ. 2011. С. 118–123.
6. **Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszyñska M. et al.** // Materials Science-Poland. 2008. V. 26. N 2. 2008. P. 433–441.
7. **Тихомиров С., Кимстач Т.** // Аналитика. 2011. № 1. С. 28–32.
8. **Харитонова Е.П.** Практический курс «Термогравиметрия наноуглеродных пленок». М.: МГУ. 2010. 23 с.
9. **Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O. et al.** // Carbon. 2004. V. 42. N 8–9. P. 1783–1791.
10. Thermogravimetric analysis of single-wall carbon nanotubes. Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas, USA.

УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ФТОРИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, МАЛОСЛОЙНЫМ И МНОГОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ

Харитонов А.П.[1, 2], **Симбирцева Г.В.**[1], **Ткачев А.Г.**[2], **Блохин А.Н.**[2], **Дьячкова Т.П.**[2], **Максимкин А.В.**[2, 3], **Чуков Д.И.**[2, 3], **Мостовой А.С.**[2, 4], **Pal K.**[5]

([1]Филиал ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия;
[3]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия;
[4]Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия;
[5]Indian Institute of Technology, Roorkee, Uttarakhand, India)
e-mail: khariton@binep.ac.ru

В качестве армирующих добавок к полимерным матрицам на основе эпоксидной смолы ЭД-22 (бисфенол-А) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) использовались немодифицированные и фторированные углеродные нанотрубки (УНТ) типа «Таунит-М», малослойный (МСГ, 5–8 графеновых слоев) и многослойный ((МНСГ, 15–25 графеновых слоев) графен производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов, Россия). Показано, что фторированные УНТ, МСГ и МНСГ более эффективны по сравнению с немодифицированными наноматериалами для улучшению прочности композита на разрыв и изгиб. Введение 0,1 вес. % фторированных УНТ в эпоксидную матрицу повышает прочность на разрыв с 66,1 до 89,6 МПа, или на 35 % по сравнению с ненаполненными композитами. При введении 0,2 % фторированных УНТ в эпоксидную матрицу прочность на изгиб возросла с 126,4 до 199,7 МПа, или на 58 %, а модуль Юнга возрос до 3603 МПа на (13 %). Введение 0,01 вес. % фторированного МНСГ в эпоксидную композицию привело к возрастанию прочности на разрыв и модуля Юнга на 30 % и 14 % соответственно. Влияние 0,03 % фторированного МНСГ приводит к увеличению прочности на изгиб на 8 % и не влияет на модуль Юнга. Проведенный анализ литературных данных по упрочнению эпоксидных композитов на основе бисфенола-А показал, что полученные нами относительные (в %) увеличения прочности на разрыв и изгиб в случае ультрамалых и малых концентраций (0,01–0,2 вес. %) фторированных углеродных наноматериалов превосходят все доступные литературные данные. Прямое фторирование углеродных наноматериалов не ухудшает термостабильность наполненных композитов. Поведено исследование влияния фторирования на химический состав и структуру УНТ, МСГ и МНСГ и текстуру поверхности разрыва.

Впервые разработана комплексная методика упрочнения массивных изделий из СВМПЭ, включающая в себя введение фторированных УНТ в СВМПЭ в сочетании с ориентационной вытяжкой. Методика позволяет увеличить прочность на разрыв массивных образцов СВМПЭ с 22 до 132 МПа, или в 6 раз по сравнению

с исходным СВМПЭ. Полученная прочность на разрыв в 3,3 раза превосходит прочность массивных СВМПЭ композитов по известным литературным данным. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что фторированные УНТ проявляют повышенную, по сравнению с исходными УНТ, адгезию к полимерной матрице.

Полученные результаты могут быть применены в различных областях народного хозяйства, где упрочнение полимерных композитов может уменьшить вес изделий при неизменной прочности либо при неизменном весе увеличить прочность: в авиационной промышленности (крылья, фюзеляж летательных средств), в автомобилестроении (бамперы, панели автомобилей), при изготовлении лопастей ветряных электрогенераторов, в судостроении.

Исследования были поддержаны грантом РНФ № 15-13-10038 (в части упрочнения композитов) и государственным контрактом № 16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации в части модифицирования УНТ.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ/ГИДРОФОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПРИВИВКОЙ МОНОМЕРОВ

Харитонов А.П.[1, 2], **Jinlong Zha**[3, 4], **Dubois M.**[3, 4]
([1]Филиал ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия;
[3]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Clermont-Ferrand, France);
[4]CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (Aubière, France)
e-mail: khariton@binep.ac.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств и могут быть использованы в полимерных композитах, электронных приборах, дисплеях, для хранения водорода. Однако УНТ существуют в форме тяжей, вследствие чего их растворимость ограничена и дальнейшее модифицирование методами «мокрой» химии затруднено. Для улучшения растворимости УНТ их необходимо функционализировать. Один из часто применяемых методов – прямое фторирование при повышенной температуре – повышает полярность УНТ и понижает их тенденцию к агломерации в растворителях. Тем не менее, значительное количество УНТ все равно остается в тяжах. Поэтому необходимо проводить дополнительную ковалентную функционализацию УНТ. Большинство из известных методов функционализации – многостадийные процессы, слишком продолжительные (до нескольких дней) и инструкции по проведению синтеза не всегда четкие и понятные. Все эти синтезы проводятся при повышенной температуре с использованием летучих токсичных растворителей (ДМФА, ТГФ, HNO_3, HCl).

Мы предлагаем «сухой» метод без использования растворителей, весь процесс занимает не более 4–5 часов. Продукт синтеза не требует дополнительной очистки, его не нужно фильтровать, отмывать или центрифугировать. УНТ помещаются в закрытый реактор, вакуумируются до давления менее 0,1 мбар и нагреваются до 100–300°C. Затем в реактор вводится газообразный фтор при давлении ниже атмосферного и обрабатываются в течение 0,5–2 часов. После удаления фтора УНТ переносятся в другой сосуд, который вакуумируется и заполняется парами стирола или акриловой кислоты и выдерживается 0,5–2 часа при комнатной температуре для проведения прививочной полимеризации к радикалам, образовавшимся при фторировании УНТ. После удаления паров мономера модифицированные УНТ готовы к использованию. Полная продолжительность процесса не превышает 4–5 часов. Образование долгоживущих радикалов продемонстрировано методом ЭПР. Количество радикалов уменьшается в 2 раза через 30 минут после окончания фторирования и остается на постоянном уровне не менее месяца. Прививка полистирола и полиакриловой кислоты подтверждено методами ИК Фурье спектроскопии и твердотельного ЯМР ^{19}F. Исходные и только фторированные УНТ после 30-минутного УЗ перемешивания выпадают в осадок из растворов в воде, этаноле, толуоле и хлороформе в течение 5 минут. УНТ с привитой полиакриловой кислотой растворяется в этаноле и даже через 65 часов не наблюдалось выпадения осадка. Осадок начинал выпадать через 195 часов. УНТ с привитым полистиролом растворяется в толуоле и хлороформе, через 33 часа после растворения выпадения осадка не наблюдалось. Выпадение осадка начиналось через 128 часов.

Исследования были поддержаны государственным контрактом № 16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации.

СОЗДАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ МЕТОДА ПРЯМОГО ФТОРИРОВАНИЯ

Харитонов А.П.[1, 2], Zha J.[3], Peyroux J.[3], Batisse N.[3], Claves D.[3], Dubois M.[3], Monier G.[4, 5], Taffin De Givenchy E.[6], Guittard F.[6]

([1]Филиал ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия;
[3]Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Université Blaise Pascal (Aubiere Cedex, France);
[4]Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut Pascal (Clermont-Ferrand, France);
[5]CNRS, Institut Pascal (Aubière, France);
[6]Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC), Université de Nice – Sophia Antipolis (Nice Cedex 2, France))
e-mail: khariton@binep.ac.ru

Для придания поверхности сверхгидрофобных свойств либо существенного улучшения гидрофобности были разработаны три способа, использующие прямое фторирование. Для получения сверхгидрофобного (с краевым углом воды свыше 150°) покрытия с применением углеродных наноматериалов (нановолокон УНВ, многостенных нанотрубок УНТ) необходимы как минимум два условия: формирование определенной микротекстуры и ковалентное присоединение фтора к поверхности углеродных наноматериалов. Первый способ, применение которого привело к формированию гидрофобного покрытия с краевым углом воды 131 ± 2°, включал в себя воздействие дифторида ксенона XeF_2 на полимерную поверхность. По второму методу фторированные УНВ смешивались в ацетоне вместе с поливинилиденфторидом (ПВДФ) и после перемешивания в ультразвуковой ванне наносилась на подложку. После испарения ацетона формировалось сверхгидрофобное покрытие с краевым углом воды 165 ± 2°. По третьему методу УНВ и УНТ обрабатывались газообразным фтором при повышенной температуре, вследствие чего на их поверхности образовывались долгоживущие радикалы. После фторирования к поверхности фторированных УНТ и УНВ проводилась прививочная полимеризация стирола из газовой фазы. Далее модифицированные УНТ и УНВ растворялись в толуоле под воздействием ультразвука и наносились на подложку. После высыхания толуола формировалось сверхгидрофобное покрытие с краевым углом воды 159–155 ± 2°. Для исследования физико-химических свойств модифицированных наноматериалов и покрытий использовали Фурье-ИК спектроскопию, твердотельный ^{1}H, ^{13}C и ^{19}F ЯМР, ЭПР, сканирующую электронную микроскопию, метод измерения краевого угла.

Исследования были поддержаны государственным контрактом № 16.711.2014/К от Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР

Хорьков К.С., Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Кочуев Д.А., Прокошев В.Г.
(ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, Россия)
e-mail: freeod@mail.ru

Разнообразие форм кристаллических модификаций углерода, начиная от сверхтвердых форм и заканчивая различными вариациями графита, показывает уникальные свойства углерода [1–2]. Нахождение атомов углерода в различных гибридизированных состояниях показывает возможность существования и других, менее изученных углеродных форм с различными электронными и механическими свойствами [3–4].

Эффекты и явления, протекающие при воздействии фемтосекундного лазерного излучения, определяют широту использования методик и техник создания, формирования и управления свойствами микро- и наноструктур. Обладая высокой энергией в сочетании с ультракороткой длительностью, импульсное излучение позволяет достичь локальных условий в области воздействия, достаточных для изменения фазового состава материала. Совокупность процессов, возникающих при воздействии фемтосекундного лазерного излучения, создает возможность управления параметрами эксперимента.

В представленной работе основным методом по формированию кристаллических углеродных микро- и наноструктур является метод прямого лазерного воздействия на поверхность углеродной мишени при низких температурах. В отличие от традиционных методик структурного фазового превращения графита при высоких давлениях, где приложенное давление и температура не могут быть резко отменены, предлагаемый метод позволяет производить воздействие за короткие промежутки времени. Используя фемтосекундное лазерное излучение, возможно осуществить сверхбыстрый нагрев мишени – лазерная энергия локализуется и поглощается веществом; использование жидкого азота, в качестве криогенной жидкости, ускоряет процесс остывания резко нагретого материала мишени.

В качестве источника лазерного излучения использовалась фемтосекундная Ti:Sapphire лазерная система со следующими параметрами: длина волны 800 нм, длительность импульса излучения 50 фс, частота повторения импульсов 1 кГц, средняя мощность 500 мВт. Для крепления углеродного образца (высокоориентированный пиролитический графит) и последующего охлаждения был собран открытый криостат, позволяющий зафиксировать образец. После термостабилизации образца (охлаждения) производилась обработка лазерным излучением поверхности при варьируемой толщине слоя жидкого азота. Воздействие лазерного излучения на образец проводит к отрыву достаточно толстых слоев пирографита. В рассмотренной области присутствуют явно выраженные кристаллические микроструктуры.

Проверка элементного состава кристаллов при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показала отсутствие каких-либо других элементов кроме углерода. Форма кристалла (рис. 1*а*) соответствует моноклинной сингонии. К данной кристаллографической группе относится моноклинный углерод [5–6]. Более детальное исследование облученной поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа выявило углеродные кристаллические структуры различной формы (рис. 1*б*). Зарегистрированные структуры имеют размеры порядка 1–10 мкм. Многообразие кристаллических форм углерода настолько велико, что некоторые исследователи объединяют их в одну отдельную группу под названием «новые алмазы» (n-diamond) [7].

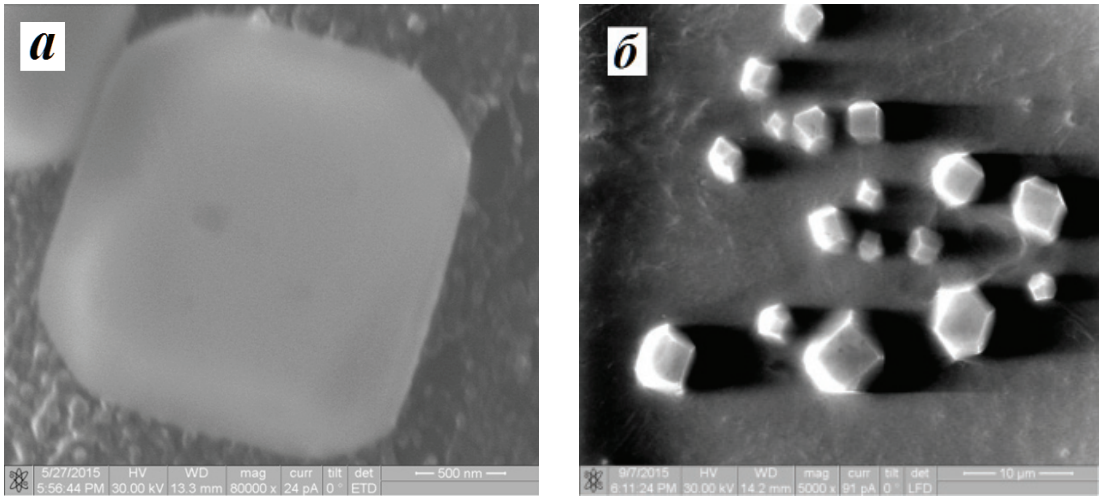


Рис. 1. РЭМ-изображения полученных монокристаллических углеродных структур

Таким образом, синтезированные с использованием фемтосекундного лазерного излучения структуры явно кристаллизовались из жидкой фазы, в качестве которой может выступать только расплавленный графит в перегретом подповерхностном слое. Необходимое давление обеспечивает ударная волна, инициируемая воздействием фемтосекундного лазерного излучения на поверхность мишени. Предел прочности на разрыв графита составляет 3,3 ГПа. Очевидно, что к отрыву толстого поверхностного слоя приводят механические напряжения, обусловленные, по крайней мере, не меньшим давлением. Тройная точка графит-жидкость-пар фазовой диаграммы состояний углерода соответствует давлению 20 МПа (при температуре 4500 K), а указанное выше давление (порядка 10^4 атм) [9] соответствует центральной части области жидкого углерода. Оценочные давления на фронте ударной волны, инициируемой в твердых телах фемтосекундным излучением, имеют величины 20–50 ГПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ВлГУ № 2014/13 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, а также при поддержке в рамках гранта РФФИ № 14-02-97508.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ivanovskii A.L.** // Journal of Superhard Materials. 2013. V. 35. N 1. P. 1–14.
2. **Wang Y., Lee K.K.M.** // Journal of Superhard Materials. 2012. V. 34. N 6. P. 360–370.
3. **Zhu Q. et al.** // Physical Review B. 2011. V. 83. N 19. P. 193410.
4. **He C., Zhong J.** // Solid State Communications. 2014. V. 181. P. 24–27.
5. **Xing M. et al.** // Journal of Materials Science. 2015. V. 50. N 21. P. 7104–7114.
6. **Amsler M. et al.** // The European Physical Journal B. 2013. V. 86. N 9. P. 1–3.
7. **Mortazavi S.Z., Parvin P., Reyhani A. et al.** // Journal of Physics D: Applied Physics. 2013. V. 46. N 16. P. 165303.
8. **Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др.** Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: ИТ СО РАН. 2009. 462 с.
9. **Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Галкин А.Ф. и др.** // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. № 5–6. С. 315–319.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Целуйкин В.Н., Куприянов Ю.Ю., Целуйкина Г.В., Фроловичева О.А.
(Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия)
e-mail: tseluikin@mail.ru

Одним из наиболее распространенных процессов в гальванотехнике является никелирование. Покрытия на основе никеля используются для повышения износостойкости и коррозионной стойкости стальных изделий. Эффективным способом улучшения эксплуатационных свойств гальванического никеля является включение в его состав дисперсных частиц различной природы. С этой целью из электролитов-суспензий осаждают композиционные электрохимические покрытия (КЭП). Свойства КЭП в значительной степени определяются дисперсной фазой. В последнее десятилетие активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные наночастицами различной природы. Перспективным наноматериалом являются углеродные нанотрубки (УНТ). Сведения о совместном осаждении никеля с частицами УНТ из сульфаматных растворов в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – получить в реверсивном режиме композиционные покрытия никель-УНТ из сульфаматного электролита, исследовать их трибологические свойства и защитную способность. Нестационарные режимы электролиза (в частности, реверсивный) способствуют формированию покрытий с большим содержанием наночастиц и равномерным распределением их в осадке.

Для получения композиционных покрытий на основе никеля применяются различные электролиты, но одними из наиболее используемых являются сульфаматные растворы. КЭП на основе никеля получали из электролита состава, г/л: Ni $(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 350; NaCl 12; CH_3COONa 25; додецилсульфат натрия 1; углеродные нанотрубки 0,05. Исследуемые покрытия осаждали на стальную основу (сталь 45) при температуре 45°С с постоянным перемешиванием электролита.

Дисперсная фаза различной природы легко соосаждается с никелем. Возможность использования дисперсных частиц для формирования КЭП определяется структурой и физико-химическими свойствами. Введение их в электролит оказывает влияние на кинетику осаждения металла. Наблюдается смещение потенциалов на E, t – кривых в область положительных значений при переходе от никеля без дисперсной фазы к КЭП никель-УНТ. Очевидно, что присутствие частиц УНТ в объеме электролита облегчает катодный процесс. Дисперсная фаза продвигается к катоду и встраивается в кристаллическую решетку электролитического осадка, вероятно, не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции на УНТ катионов никеля. Ионы, адсорбированные на частицах УНТ, участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию.

Микротопография КЭП никель-УНТ меняется по сравнению с электролитическим никелем без дисперсной фазы. Композиционное покрытие имеет мелкозернистую поверхность. Очевидно, частицы УНТ, встраиваясь в осадок, выступают в качестве центров кристаллизации, что способствует равномерному

распределению металла по поверхности электрода. С ростом толщины композиционного покрытия никель-УНТ не наблюдается его разрыхления.

Изменение структуры электролитического покрытия оказывает влияние на его эксплуатационные свойства. Одной из характеристик металлических поверхностей, имеющих существенное практическое значение, является коэффициент трения скольжения f.

Таблица 1

Коэффициенты трения скольжения f никелевых покрытий

Соотношение времени $t_к$ / $t_а$, с	Никель	КЭП никель-УНТ
10:1	0,33	0,22
12:1	0,30	0,20
14:1	0,26	0,17
16:1	0,23	0,14

Таблица 2

Область потенциалов пассивного состояния Е, В никелевых покрытий

Соотношение времени $t_к$ / $t_а$, с	Никель	КЭП никель-УНТ
10:1	0,62	0,92
12:1	0,65	0,98
14:1	0,70	1,02
16:1	0,72	1,04

Для КЭП никель-УНТ значения f уменьшается в 1,5–1,6 раза по сравнению с никелевыми осадками без дисперсной фазы (табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что УНТ, которые при электроосаждении включаются в никелевую матрицу, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другой важной характеристикой гальванических покрытий является их защитная способность. Коррозионные испытания, проведенные в 3 % NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния $E_П$ в случае КЭП никель-УНТ в 1,4–1,5 раза превышает значения данной величины для никелевых осадков без дисперсной фазы (табл. 2). Полученный результат может быть обусловлен несколькими факторами. Во-первых, чем меньше размер дисперсных частиц в КЭП, тем более стойким является покрытие к коррозии, т. к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Во-вторых, 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 коррозионностойких, чем металлическая матрица. В ином случае развитие коррозионного процесса пойдет в обход частицы. Можно предположить, что в случае КЭП никель-УНТ происходит образование подобных соединений.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение дисперсии углеродных нанотрубок в сульфаматный электролит никелирования способствует формированию композиционных покрытий. УНТ оказывают определяющее влияние на трибологические и коррозионные свойства никелевых КЭП, полученных в реверсивном режиме.

ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОФРИРОВАННОГО ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ УГЛЕРОДНОГО ПАН-ВОЛОКНА

Черненко Н.М.[1], Андрианова Н.Н.[2], Бейлина Н.Ю.[1], Борисов А.М.[2], Машкова Е.С.[3], Черненко Д.Н.[1]

([1]АО «НИИграфит», г. Москва, Россия;

[2]ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия;

[3]ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, г. Москва, Россия)

e-mail: onizsky@mail.ru

Для углеродных ПАН-волокон при повышенных температурах облучения и уровне радиационных повреждений, превышающем некоторый пороговый уровень, характерным является гофрирование поверхности волокна. Закономерности гофрирования изучали при облучении образцов углерод-углеродных композитов (УУКМ) марок КУП-ВМ и Десна, армированных углеродным ПАН-волокном ВМН-4 и УКН 5000 соответственно [1, 2].

В данной работе в качестве мишени использовали углеродную нить из высокомодульного ПАН-волокна. Облучение проводили по нормали к оси нити на установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ по методике, аналогично использованной в [1, 2]. Плотность ионного тока составляла ~ 0,4 мА/см^2 при поперечном сечении пучка 0,3 см^2, флюенс облучения 10^{19} ион/см^2.

Морфологию поверхности волокон до и после облучения исследовали на растровом электронном микроскопе Lyra 3 TESCAN. Эффект гофрирования поверхности высокомодульного ПАН-волокна ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре 250°С демонстрирует рис. 1. Период и высота гофров составляют 0,5–1 мкм.

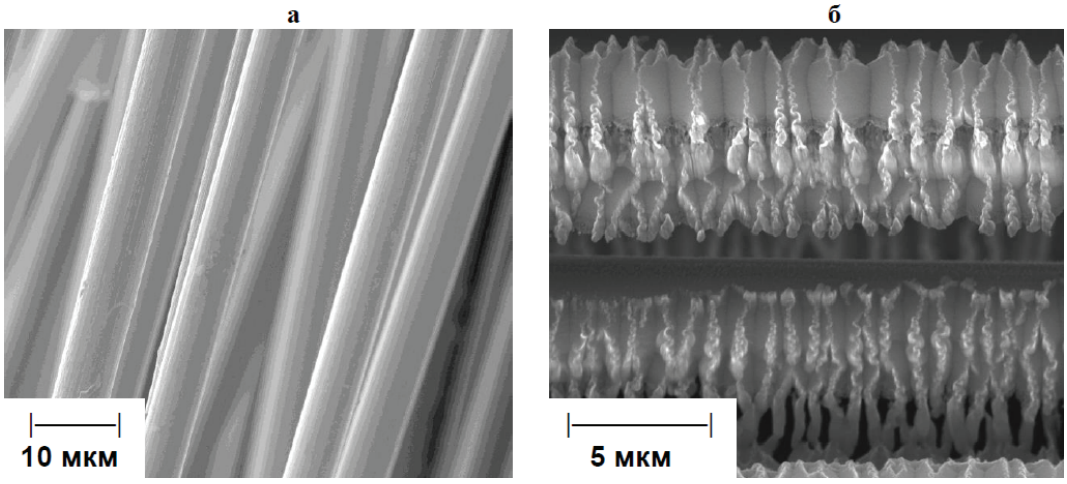


Рис. 1. РЭМ-изображение углеродного ПАН-волокна до (*а*) и после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при температуре 250°С (*б*)

Аналогичное гофрирование поверхности волокна происходит при облучении ионами неона, рис. 2*а*. Для выявления устойчивости гофрированной структуры к термической обработке проводили высокотемпературный отжиг волокна с максимальной температурой 2400°С. Из рис. 2*б* видно, что гофрированная структура после отжига практически не изменилась. Таким образом, можно предполагать, что в термических процессах при получении УУКМ на основе углеродных ПАН-волокон с модифицированной поверхностью гофрированная структура будет сохраняться.

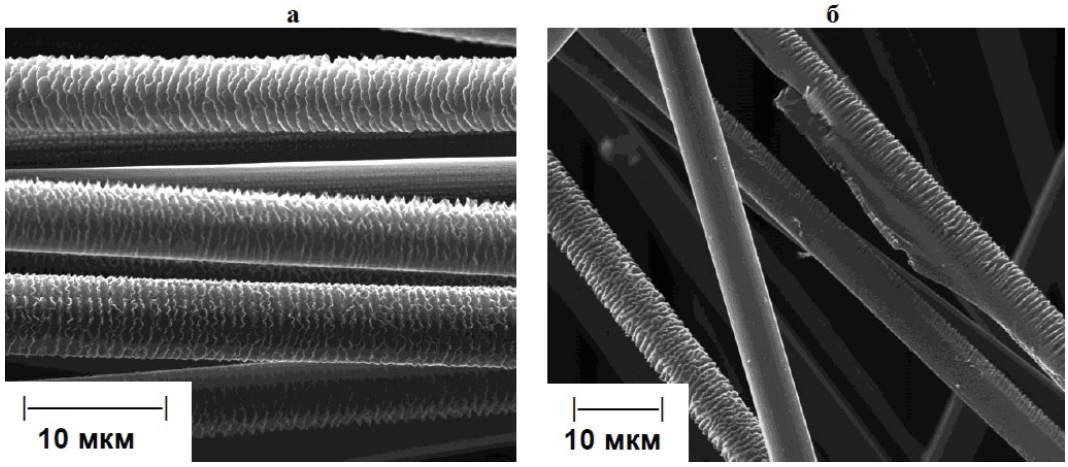


Рис. 2. Облученное ионами неона энергии 30 кэВ углеродное ПАН-волокно при температуре 160°С до (*а*) и после отжига при температуре 2400°С (*б*)

Для случая облучения ионами аргона проведены измерения удельной поверхности и механические испытания необлученных и облученных волокон. Измерения механических свойств, проводили на испытательной машине Zwick при температуре 20–22°С и относительной влажности 35–39 %. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин при рабочей длине образцов 10 мм. Приведенные в таблице данные механических свойств являются усредненными результатами измерений для 20–25 образцов волокон. Измерения удельной поверхности проводили по адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micrometrics, США) с расчётом по методу БЭТ.

Таблица

Диаметр, предел прочности (σ), модуль Юнга (*E*), относительное удлинение (ε) и удельная поверхность высокомодульного углеродного ПАН-волокна до и после высокодозового облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при температуре 250°С

Углеродное ПАН-волокно	Диаметр, мкм	σ, ГПа	*E*, ГПа	ε, %	Удельная поверхность, $м^2/г$
До облучения	4,6 ± 0,3	4,4 ± 0,6	(4,6 ± 0,5)×10^2	1,0 ± 0,1	0,5–1,5
После облучения	4,9 ± 0,3	4,2 ± 0,7	(4,5 ± 0,4)×10^2	0,9 ± 0,1	107

Сравнение данных для необлученных и облученных образцов ПАН-волокна показывает, что при стократном увеличении удельной поверхности прочность углеродных волокон при ионном облучении практически не изменяется.

Углеродные волокнистые материалы применяют в качестве армирующих наполнителей композиционных материалов с полимерной, углеродной и керамической матрицами различного назначения (конструкционные материалы, теплозащита летательных аппаратов, высокотемпературное термическое оборудование, производство спортивных изделий, в медицине). Упрочнение композита с хрупкой жесткой матрицей предполагает прочное сцепление наполнителя с матрицей. Только при таком условии наполнитель осуществляет силовое взаимодействие с матрицей. Применение всевозможных аппретов, замасливателей, проведение активации поверхности волокон с целью обеспечения более сильной адгезии между поверхностью волокна и замасливателем или аппретом и матрицей имеет эффект повышения прочности композитов с полимерной матрицей, эксплуатируемой при невысоких температурах. Композиты на основе углеродной и/или керамической матриц получают при высоких температурах, на порядок превышающих термостойкость применяемых аппретов и замасливателей.

Известны также методы повышения уровня адгезионного взаимодействия путем модифицирования поверхностей углеродных волокон вискеризацией, при которой на поверхность углеродного волокна пиролитически осаждают пленки, выращивают усы из углерода, карбидов и окислов кремния, циркония и др. [3, 4]. Среди них способ модификации поверхности углеродных волокон путем плазменной обработки в высоковольтном разряде и аргоне увеличивает в 2–3 раза удельную поверхность углеродного волокна [5]. Вместе с тем, получаемые при высокодозовом ионном облучении физические и механические свойства высокомодульных углеродных ПАН-волокон представляются, согласно [6], наиболее подходящими для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.** // Horizons in World Physics. 2013. V. 280. P. 171.
2. **Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М. и др.** // Поверхность. 2014. № 3. С. 15.
3. **Goan J.C., Prosen S.P.** Interface Composites. Philadelphia, Pa. 1969. P. 3–26.
4. **Килин В.С., Костиков В.И., Дёмин А.В. и др.** Патент РФ № 2012696. Способ обработки поверхности углеродных волокон. 1994.
5. **Блинов И.В., Остапович А.О.** Поверхностная плазменная обработка углеродных волокон и создание на их основе углепластиков // Сб. тез. докл. Второй Московской конференции по композитам. Москва. 1994. С. 34–35.
6. **Черненко Н.М., Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю. и др.** Патент РФ № 2560362. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации. 2015.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Черногорова О.П.[1], Дроздова Е.И.[1], Ушакова И.Н.[1], Екимов Е.А.[2], Солдатов А.В.[3], Бенавидес В.[3]

([1]ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк, Россия;
[3]Факультет технических наук и математики, Технический университет, г. Лулео, Швеция)
e-mail: tchern@imet.ac.ru

Объемные частицы сверхупругого твердого углерода размером до 200 мкм получены из фуллеренов при обработке высоким давлением при температурах выше предела стабильности молекул фуллерена (~ 800°С) в виде армирующего компонента композиционных материалов (КМ), синтезированных из смесей порошков металла и 10 вес. % C_{60} или $C_{60/70}$. Физико-механические свойства (твердость, модуль упругости, упругое восстановление) армирующих частиц в зависимости от условий синтеза (Р, Т) измерены на образцах КМ на основе Со и Cu (табл.) с помощью ультрамикротвердомера DUH 211S (Shimadzu) по международному стандарту ISO 14577 с индентором Виккерса при нагрузках от 10 до 1970 мН в режиме нагружения-разгружения. Варьирование структуры частиц и, следовательно, их механических свойств в широких пределах было достигнуто благодаря использованию фуллеритов разных составов (C_{60} или $C_{60/70}$) и их предварительной механоактивации (МА) в шаровой мельнице. При изменении твердости по Мартенсу НМ, измеренной при нагрузке 500 мН, от 2,8 до 12,2 ГПа, твердость индентирования H_{IT} возрастает от 7,1 до 41,1 ГПа, т. е. для рассматриваемого углеродного материала соотношение H_{IT}/НМ составляет 2,5–3,1. Такое большое различие между указанными параметрами твердости обусловлено большой долей упругой деформации в полной деформации при индентировании. Отношение между соответствующими работами деформации $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$ (%) с ростом твердости уменьшается от 85–87 % до 78 %, но по-прежнему остается очень высоким, указывая на сверхупругое поведение частиц армирующей фазы. Повышение твердости армирующих частиц при сохранении высокого упругого восстановления способствует повышению износостойкости композиционных материалов (табл.).

Таблица

Механические свойства армирующих частиц и триботехнические характеристики КМ на основе Со и Cu

Образец, матрица.	Исходный фуллерит	Давление синтеза, ГПа	Температура синтеза, ГПа °С	НМ, ГПа	H_{IT}, ГПа	E_{IT}, ГПа	$\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, %	F	Интенсивность изнашивания, мг м$^{-1}$
1 Co	C_{60}	5	1000	2,8	7,1	43,9	85,1	0,32	1,88
2 Co	$C_{60/70}$	5	950	4,9	14,8	76,1	87,4	0,24	0,37
3 Co	C_{60}	8	1000	5,8	16,5	94,2	85,4	0,25	0,14
4 Co	C_{60}, МА	8	900	8,2	24,8	133,4	84,1	0,18	0,13
5 Co	C_{60}, МА	8	800	11,6	35,5	197,2	78,2	0,14	0,06
6 Cu	$C_{60/70}$, МА	8	800	12,2	41,1	231,3	78,3	0,28	0,04

При увеличении максимальной нагрузки F_{max} от 10 до 1970 мН углеродные частицы проявляют размерный эффект индентирования (РЭИ), который выражается в снижении НМ, H_{IT} и E_{IT}. РЭИ усиливается с повышением твердости углеродных частиц, например, НМ наименее и наиболее твердых образцов с увеличением F_{max} уменьшается в 1,7 раз (от 3,9 до 2,3 ГПа) и в 3,8 раз (от 33,5 до 8,8 ГПа), соответственно. Интенсивность снижения твердости в области малых нагрузок (10–250 мН) значительно выше, чем в области более высоких нагрузок. Упругое восстановление при индентировании η_{IT} в зависимости от F_{max} в диапазоне нагрузок 250–1970 мН практически не меняется, тогда, как при более низких нагрузках зависимость η_{IT} от F_{max} является немонотонной, с небольшим максимумом при F_{max} = 50 мН во всех случаях. На рис. 1 показано влияние нагрузки при индентировании на твердость по Мартенсу НМ частиц.

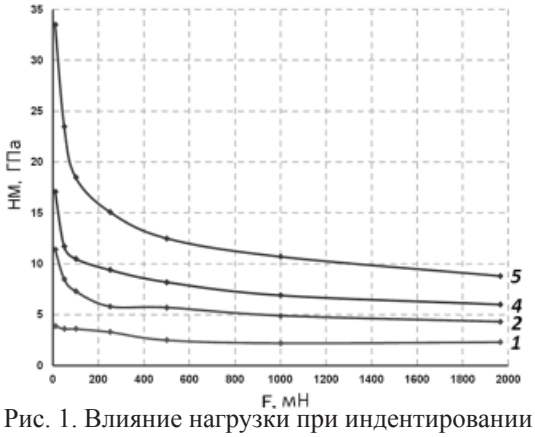
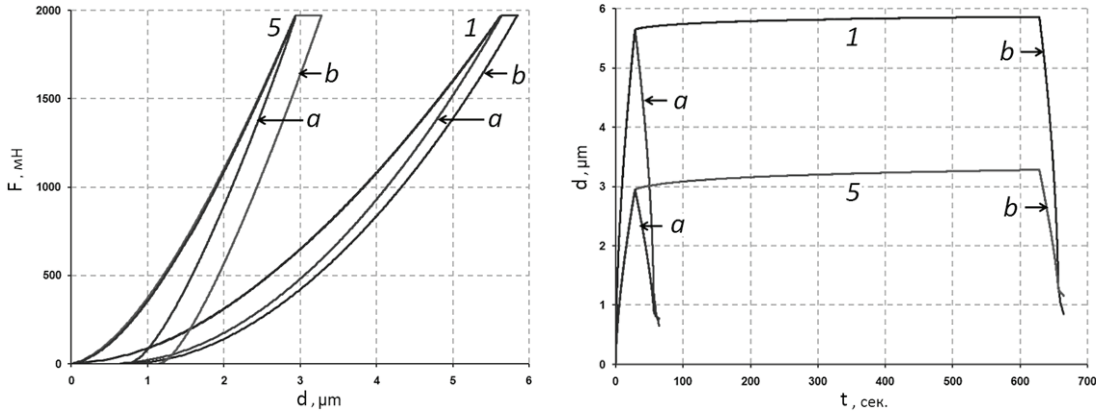


Рис. 1. Влияние нагрузки при индентировании на твердость по Мартенсу НМ частиц в образцах 1, 2, 4 и 5 (табл.)

Ползучесть при индентировании при комнатной температуре C_{IT} (%) измеряли при F_{max} = 500, 1000, и 1970 мН, время выдержки при F_{max} было 60, 300 и 600 сек. Кривые нагружения-разгружения без выдержки и с выдержкой 600 сек при F_{max} = 1970 мН (рис. 2*а*) и соответствующие кривые «время-глубина проникновения» (рис. 2*б*), показывают, что сверхупругие твердые углеродные частицы претерпевают необратимую деформацию в процессе выдержки при постоянной нагрузке.

Для всех образцов C_{IT} уменьшается с увеличением F_{max} и возрастает с увеличением времени выдержки. C_{IT} повышается с увеличением твердости сверхупругих твердых углеродных частиц, при этом возрастает не только относительный параметр ползучести C_{IT}, но также и абсолютное значение глубины проникновения при постоянной нагрузке ($h_2 - h_1$).



а *б*

Рис. 2. Кривые индентирования наименее и наиболее твердых частиц в КМ на основе Co (образцы 1 и 5, соответственно), записанные (*a*) без выдержки и (*b*) с выдержкой 60 сек при F_{max} = 1970 мН в координатах:
d – глубина проникновения, F – нагрузка (*а*) и t – время, d – глубина проникновения (*б*)

Твердость сверхупругих твердых углеродных материалов целесообразно измерять с записью кривых нагружения-разгружения и оценивать по сочетанию двух характеристик: твердости по Мартенсу и упругого восстановления.

МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛЮРОНИКАМИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чернышева М.Г., Бадун Г.А.
(ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: masha.chernysheva@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным механическим, термическим, электрическим свойствам нашли широкое применение в различных областях. Однако низкая устойчивость водных суспензий и высокая склонность к агрегации в полярных растворителях ограничивает их применение в биомедицинских целях. В рамках настоящей работы исследовано влияние триблоксополимера этиленоксида и пропиленоксида (плюроник P123) на агрегационную и седиментационную устойчивость суспензий нанотрубок и оксида графена, а также влияние степени модификации углеродной поверхности плюроником P123 на адсорбцию на ней белка альбумин.

В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки и оксид грфена производства ChepTubes (США). Характеристики пористой структуры определяли по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Съемку изотерм проводили по стандартной методике на приборе ASAP 2010N (Micromeritics, США). Расчет изотерм проводился с использованием стандартного пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Получено, что удельная поверхность оксида графена составляет 62 м^2/г, а нанотрубок 571 м^2/г. Для определения количественных характеристик связывания плюроника с указанными материалами использовали меченный тритием препарат, полученный с помощью метода термической активации [1].

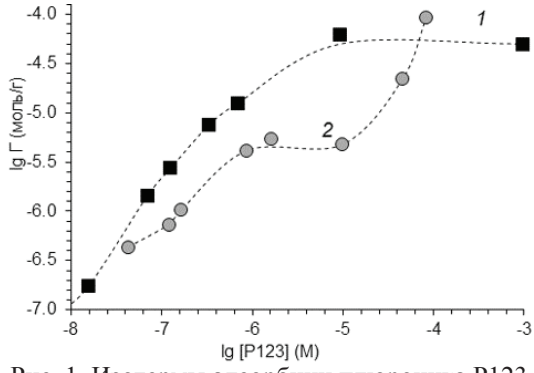


Рис. 1. Изотермы адсорбции плюроника P123 на УНТ (*1*) и оксиде графена (*2*)

Найдена изотерма адсорбции плюроника P123 на исследуемых наноматериалах (рис. 1), десорбционный эксперимент с использованием различных десорбирующих растворов позволил определить прочность связывания плюроника.

Показано, что модификация углеродных наноматериалов плюроником приводит к изменению размера частиц в растворе и влияет на устойчивость водных суспензий. Так значение электрокинетического потенциала углеродных нанотрубок изменялось от 0 для исходного материала до −22 мВ для модифицированного плюроником материала. При модификации оксида графена плюроником электрокинетический потенциал не изменялся и составлял −35 мВ.

Известно, что синтетические полимеры, содержащие в своем составе полиэтиленоксидные звенья, влияют на адсорбцию белков плазмы крови на

различных материалах [2]. В работе проведено изучение адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на поверхности оксида графена и УНТ, имеющих разную степень модификации плюроником. Количество адсорбированного белка определяли по изменению его концентрации в растворе, которую определяли по методу Брэдфорд. Адсорбция альбумина из водного раствора с концентрацией 2,5 г/л на немодифицированных плюроником материалах составила 4,4 ± 1,3 и 1,2 ± 0,3 г/г для оксида графена и УНТ соответственно. Было показано, что для обоих материалов адсорбция белка зависела от степени модификации поверхности плюроником: с увеличением поверхностной концентрации плюроника адсорбция БСА сначала возрастала, достигала максимального значения, а затем снижалась, достигая уровня немодифицированного материала (УНТ) или была несколько ниже в случае оксида графена (рис. 2).

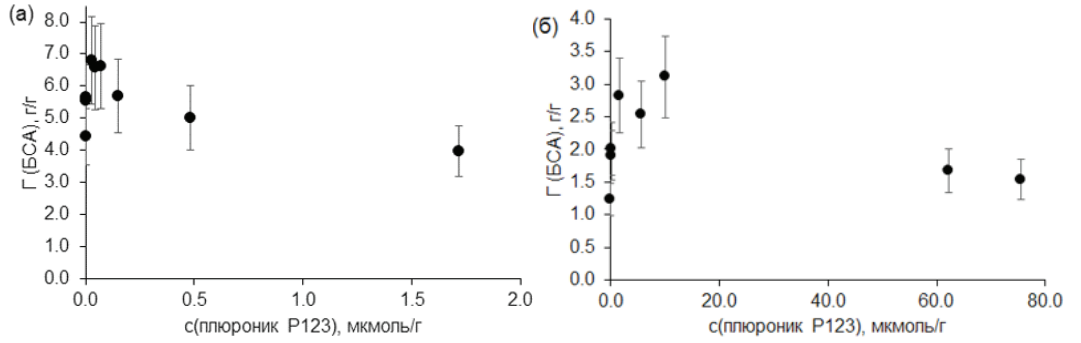


Рис. 2. Зависимость адсорбции бычьего сывороточного альбумина от поверхностной концентрации плюроника на поверхности (а) оксида графена; (б) углеродных нанотрубок

При поверхностной концентрации плюроника около 75 мкмоль/г на обеих поверхностях адсорбция белка составляет 2,3 ± 0,7 и 1,5 ± 0,3 г/г для оксида графена и УНТ соответственно.

Следует отметить, что присутствие в растворе белка не приводило к десорбции плюроника с поверхностей нанотрубок и оксида графена. Высокие поверхностные концентрации плюроника препятствовали адсорбции альбумина на поверхности наноматериалов. Таким образом, полученные результаты показывают перспективность создания биосовместимых препаратов с контролируемыми свойствами на основе наноуглеродных носителей, модифицированных плюрониками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 14-03-00280-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L.** // Radiochimica Acta. 2012. V. 100. N 6. P. 401–408 (doi: 10.1524/ract.2012.1926).
2. **Jeon S.I., Lee J.H., Andrade J.D., De Gennes P.G.** // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 142. P. 149–158.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Чесноков В.В.[1], **Чичкань А.С.**[2], **Исмагилов З.Р.**[2], **Подъячева О.Ю.**[1]
([1]ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
[2]Институт углехимии и химического материаловедения ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», г. Кемерово, Россия)
e-mail: Chesn@catalysis.ru

Этилен является химическим сырьем для получения полимерных материалов. Исходное сырье для таких процессов, как производство полиэтилена и оксида этилена, должно иметь высокую степень чистоты (не более 10 ppm ацетилена). Примесь ацетилена при производстве полимеров является причиной обрыва полимерной цепи и снижения молекулярной массы полимера. Для очистки исходного этилена от примесей ацетилена применяют метод селективного каталитического гидрирования, где наиболее эффективными являются палладиевые катализаторы.

Целью данной работы стала разработка Pd/C катализаторов селективного гидрирования ацетилена, используя в качестве носителя углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные нановолокна, допированные азотом (N-УНВ). Для повышения селективности были синтезированы Pd/C катализаторы, модифицированные серебром или медью.

Углеродные нановолокна (УНВ) были синтезированы методом каталитического разложения пропан-бутановой смеси на Ni-Cu-Fe/Al_2O_3, а N-УНВ – при разложении аммиак-этиленовой смеси. Перед нанесением активного компонента УНВ и N-УНВ обрабатывали в соляной кислоте для удаления остатков катализатора. Нанесение активного компонента осуществляли методом пропитки углеродных нановолокон, используя растворы хлорида палладия и нитраты серебра и меди. Реакционную способность полученных катализаторов исследовали, используя исходную смесь: этилен с примесью ацетилена (0,55 об.%).

В начале проведены каталитические исследования Pd/C образцов с различным содержанием палладия в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Показано, что активность и селективность по целевому продукту соотносятся следующим образом: чем выше содержание палладия, тем выше активность катализатора и ниже его селективность по этилену. Несмотря на невысокую активность 0,08 мас.% Pd/УНВ катализатора повышение температуры реакции до температуре 70°C приводит к полному гидрированию ацетилена, концентрация этана на выходе из реактора составляет 0,7 моль.%.

Модификация 0,08 %Pd/УНВ добавками серебра приводит к образованию Pd-Ag сплавов. При небольших количествах серебра (0,3 %) при 90°C можно получить 50 % конверсию ацетилена при концентрации этана 0,07 моль.%. При дальнейшем увеличении содержания серебра в образцах активность катализаторов значительно падает. Так для катализатора 0,08 %Pd-0,6 %Ag/УНВ при 200°C конверсия ацетилена – 25 %, а для катализатора 0,08 %Pd-1,2 %Ag/УНВ (200°C) – 15 %.

В реакции селективного гидрирования ацетилена были исследованы также образцы Pd-Cu/УНВ. Показано, что при малых концентрациях меди (0,2 мас.%) гидрирование ацетилена начинается при 100°C и достигает конверсии 45 % при 210°C, образования этана при этом не происходит. Дальнейшее увеличение температуры (до 235°C) позволяет повысить конверсию ацетилена до 98 %, при этом концентрация этана на выходе из реактора 0,4 моль.%. При увеличении модифицирующей добавки меди (от 0,2 до 0,8 мас.%) снижается температура полной конверсии ацетилена и значительно увеличивается концентрация этана на выходе из реактора.

По результатам выполненных исследований видно, добавка небольших количеств меди позволяет вести гидрирование ацетилена с большей селективностью, чем добавка серебра.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В., Мостовая К.С.
(ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия)
e-mail: dil_chukov@mail.ru

Области применения композиционных материалов, в том числе и на основе полимерных матриц, увеличиваются с каждым годом. Наибольший интерес на сегодняшний день представляют полимерматричные композиционные материалы, армированные волокнами различной природы. Достигнутый уровень физико-механических характеристик композиционных материалов на основе термореактивных связующих, армированных, главным образом, углеродными волокнам, позволяет им успешно конкурировать с традиционными металлическими материалами. Несомненным преимуществами таких материалов являются высокие значения их удельных упруго-прочностных свойств, что особенно актуально в тех областях промышленности, где требуется снижение массы конструкций без потери функциональных характеристик изделия.

Основной целью данного исследования является разработка методов получения композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластичных полимеров, таких как полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон и полисульфон. Если для материалов на основе термореактивных связующих (эпоксидные, фенолформальдегидные смолы и т. д.) большой объем исследований, выполненных в 70-90 годы XX века, привел к выработке методов получения композиционных материалов, основанных на пропитке волокон полимерным связующим с последующим отверждением, то для термопластичных материалов эта задача на сегодняшний день не имеет удовлетворительного решения. Исследование закономерностей формирования адгезионного взаимодействия на границе раздела между матрицей и высокопрочными волокнами проводились на модельных композиционных структурах: нитях пропитанных термопластичным связующим (образцах микропластика). Получение и исследование образцов микропластиков представляет собой один из наиболее интересных и информативных подходов по исследованию структуры и свойств полимерматричных композиционных материалов. В то же время, получение микропластиков на основе термопластичных полимеров сопряжено с рядом сложностей. Для пропитки волокон полимерным связующим необходимо перевести используемые полимеры в жидкотекучее состояние, что обуславливает необходимость использования высоких температур (300–360°C, для полифениленсульфида и полисульфона), при этом вязкость этих полимеров (в особенности полисульфона) остается на довольно высоком уровне, и превышает вязкость большинства термореактивных полимеров.

В качестве матричных материалов при создании композиционных материалов в настоящей работе были использованы обладающие высокими эксплуатационными характеристиками суперконструкционные термопластичные полимеры с высокими рабочими температурами: полифениленсульфид (ПФС)

марки DIC DSP B-100-C (Япония) и полисульфон (ПС) марки Ultrason S2010 (Германия). Армирующими элементами являлись высокопрочные углеродные волокна марки УКН-5000 (Россия) с модулем упругости 250 ГПа и средней прочностью 4,0 ГПа. Для улучшения межфазного взаимодействия между компонентами композита в данной работе были использованы два наиболее просто реализуемых с технологической точки зрения метода модификации поверхности углеродных волокон, обеспечивающих необходимый уровень функционализации поверхности – термическое и химическое окисление. Химическая модификация поверхности волокон проводилась путем прямого воздействия азотной кислоты концентрацией 68,3 %, с выдержкой от 1 до 3 часов при температуре 110°С. Полученные образцы отмывали от кислоты дистиллированной водой до нейтрального pH и подвергали сушке при температуре 80°С в течение 3 часов. Термическую модификацию проводили путем прямого воздействия кислорода воздуха при температурах от 200°С до 500°С, со временем изотермической выдержки 10 минут в статической воздушной атмосфере с использованием муфельной печи типа СНОЛ.

Структурные исследования и физико-механические испытания при растяжении нитей после различных видов обработки показали, что термическая обработка волокон УКН-5000 способствует формированию развитой поверхности волокна, в то время как при химической обработке в использованных условиях выраженного формирования развитой поверхности не наблюдалось. Анализ влияния поверхностной обработки на механические свойства волокон показал, что прочность волокон марки УКН-5000 существенно снижается при наиболее интенсивных режимах обработки. Наиболее сильное снижение было обнаружено для волокон, подвергнутых термическому окислению при температуре 500°С. Были проведены исследования физико-механических характеристик полученных микропластиков на основе полифениленсульфида и полисульфона, армированных углеродными волокнами в исходном состоянии и после проведения окислительной модификации. Было показано, что химическое и термическое окисление по-разному влияет на прочностные свойства получаемых материалов. Предел прочности композитов, армированных углеродными волокнами УКН-5000 в исходном состоянии, составляет 649 и 629 МПа, для микропластиков на основе полифениленсульфида и полисульфона, соответственно. Модуль Юнга этих композитов составляет 25,4 и 33,1 ГПа, соответственно. Как уже говорилось ранее, термическое окисление оказывает наиболее интенсивное воздействие на структуру и свойства волокон УКН-5000, и обнаруженное падение прочности нитей сказывается на физико-механических характеристиках композиционных материалов, армированных термоокисленными волокнами, в результате, наблюдается катастрофическое падение прочности получаемых микропластиков. Обнаружено, что как для полифениленсульфида, так и для полисульфона, армированного волокнами УКН-5000 после термического окисления при температуре 500°С, наблюдается практически двукратное снижение прочности. Наилучшие результаты были получены при использовании волокон марки УКН-5000 после химического окисления в течение 3 часов. Для этих материалов предел прочности достигает значения 1400 МПа, при использовании ПФС в качестве матричного материала, и значения 920 МПа, при использовании ПС в качестве матричного материала. Модуль Юнга для композитов на основе

полифениленсульфида увеличивается практические вдовое, и достигает значения 52,4 ГПа, в то время как для композитов на основе полисульфона увеличение не столь значительное, и составляет 41,6 ГПа.

Проведенные с использованием сканирующего электронного микроскопа исследования межфазной границы раздела волокно-полимер показали, что образования прочного адгезионного взаимодействия между полимером и углеродными волокнами в исходном состоянии не наблюдается. При использовании волокон УКН-5000 после химической модификации в азотной кислоте в течение 3 часов в материале образуется достаточно прочная граница раздела. Отдельные углеродные волокна практически полностью прокрыты полимером. Разрушение материала в данном случае происходит не по границе раздела, а по объему материала-матрицы. Наилучший уровень адгезионного взаимодействия наблюдается у композитов, армированных волокнами после термического окисления при температуре 500°С, т. к. данный вид обработки позволяет в значительной степени менять морфологию поверхности углеродных волокон. Однако обнаруженное катастрофическое падение прочностных свойств волокон при такой обработке не позволяет получать материалы, обладающие высокими физико-механическими свойствами.

Таким образом, в результате выполнения настоящей работы был предложен метод получения образцов микропластиков на основе высокотемпературных термопластичных полимеров, проведены комплексные исследования процесса модификации поверхности углеродных волокон и его влияния на структуру и свойства получаемых микропластиков на основе полифениленсульфида и полисульфона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-07897 а.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Шавелкина М.Б.[1], Амиров Р.Х.[1], Бородина Т.И.[1], Киселев В.И.[1], Рабаданов К.[2], Шаталова Т.Б.[3]

([1]ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия;
[2]ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия;
[3]ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, Россия)
e-mail: mshavelkina@gmail.com

Интерес к наноразмерным объектам объясняется тем, что при переходе от микрочастиц (10^{-6} м) к наночастицам (10^{-9} м) происходит качественное изменение многих физико-химических свойств дисперсной системы [1]. Благодаря уникальным свойствам наноматериалы уже нашли и находят огромные потенциальные возможности и перспективы применения при создании новых электронных приборов, особо прочных и легких материалов, новых источников энергии (суперконденсаторы), биосовместимых материалов и т. д. При любом известном сейчас методе синтеза углеродного наноматериала присутствует кроме массива наноструктур с различными характеристиками также большое количество различных примесей, в том числе частицы металлов-катализаторов. Поэтому высокая цена наноматериалов определяется, в первую очередь, сложностью и значительными материальными и трудовыми затратами именно на очистку наноструктур и их разделение по свойствам, а также ограниченной производительностью методов получения.

Цель работы – синтез углеродных нанотрубок и графеновых структур при пиролизе углеводородов в плазмоструйном реакторе (рис. 1) без катализаторов. Плазмоструйный реактор на базе плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода состоит из систем питания, вакуумирования, водоохлаждения и устройства улавливания твердых частиц. Установка создана для разработки технологии высокопрозводительного синтеза углеродных наноструктур.

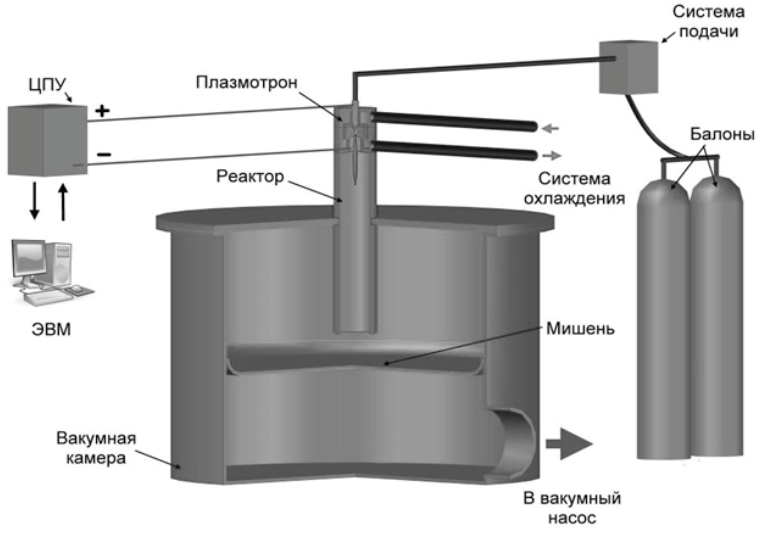


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального плазмоструйного реактора

При экспериментальных исследованиях в качестве плазмообразующего газа применены гелий, азот или аргон при давлениях 50–750 Торр. Расход гелия изменялся от 0,5 до 0,9 г/сек, расход аргона или азота составлял от 3,0 до 3,75 г/сек. Расход углеводородов: пропан-бутана 0,11–0,30 г/с, метана 0,15–0,37 г/с и ацетилена 0,05–0,16 г/с. Мощность плазмотрона составляла 22–28 кВт для аргона и азота, и 38–40 кВт – для гелия. Количество расходуемого углерода составило 0,047–0,276 г/с.

В результате исследований:

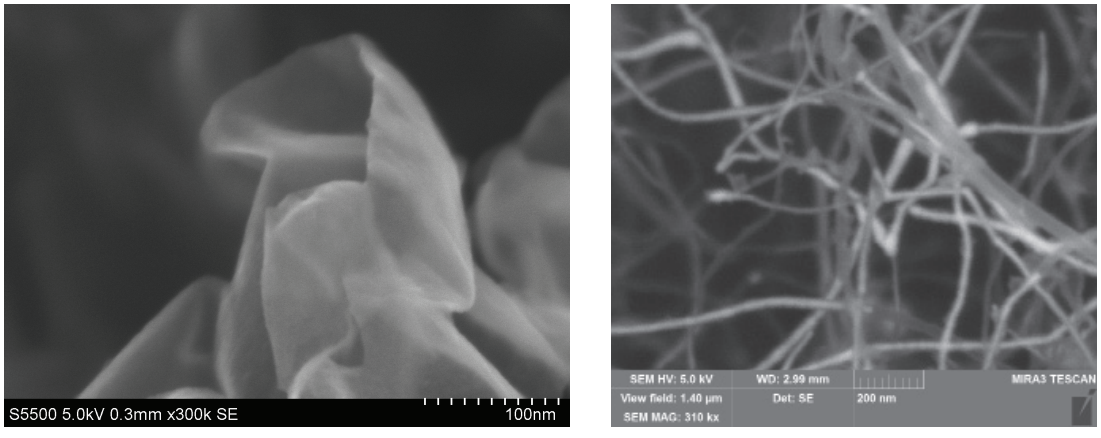
Найдены оптимальные условия получения мульти-слойных графеновых материалов и нанотрубок при разложении углеводородов (смесь пропан-бутана, метан, ацетилен, этанол) в плазмоструйном реакторе без применения подложек с наноструктурированными катализаторами.

Методами лимитированного испарения и БЭТ изучены поверхностные свойства углеродных наноструктур. С помощью сканирующего электронного микроскопа исследованы морфологические особенности. Установлено, что получаемые графеновые материалы состоят из поликристаллических чешуек графена с сильно развитой пористой структурой, образованной макро- и мезопорами различного диаметра. Удельная поверхность (250–400 м^2/г) и развитая система пор полученных наноструктур сопоставима известным материалам, применяемым в качестве носителей каталитически активных компонентов.

Согласно полученным циклическим вольтамперограммам показано, что применение графенов, полученных с помощью электродугового плазмотрона, в составе электродов позволяет легко варьировать емкостными характеристиками этих электродов.

По данным Рамановской спектроскопии, термогравиметрии, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии установлена взаимосвязь структурных, морфологических и поверхностных свойств углеродных наноматериалов, получаемых разложением углеводородов, с условиями их синтеза в плазмоструйном реакторе в широких диапазонах режимных параметров.

Обнаружено, что максимальный выход графенов в продуктах синтеза составил 95 %, а число слоев менялось от одного до десяти, а нанотрубок – до 75 %. Латеральный размер графенов достигал более 1000 нм (рис. 2*а*). Диаметр нанотрубок в зависимости от условий синтеза варьируется от 16 до 74 нм (рис. 2*б*).



а *б*

Рис. 2. Морфология графенов, полученных при пиролизе метана в гелиевой плазме при 710 Торр (*а*).
Морфология углеродных нанотрубок, полученных при пиролизе ацетилена в аргоновой плазме при 350 Торр (*б*)

Показана возможность масштабирования синтеза углеродных наноматериалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-08-00165а, № 16-08-00081а и № 16-08-00145а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А.И.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 199 с.

СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Шевченко Н.В.[1], Горбачев В.А.[1], Чобанян В.А.[1], Сигалаев С.К.[2], Ризаханов Р.Н.[2], Голубев А.А.[3], Кириченко А.Н.[2]
([1]ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», г. Москва, Россия;
[2]ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;
[3]ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, Россия)
e-mail: fugas@bk.mail.ru

Повышенный интерес, отмечаемый в последние годы к комплексным исследованиям свойств детонационных наноалмазов (ДНА), определяется уникальными характеристиками и перспективами использования наночастиц. Одним из путей реализации данного направления является создание принципиально новых ресурсосберегающих технологий на основе утилизации боеприпасов, применяемых при детонационном синтезе ДНА [1].

Характерными признаками ДНА являются размер кристаллитов порядка 4–5 нм и сильно развитая поверхность, которая представлена значительной частью атомов углерода, обладающих функциональными группами поверхностных атомов [2]. В связи с этим, свойства ДНА должны в значительной большей степени определяться состоянием поверхности, чем свойства микрокристаллического алмаза, имеющего маленькую долю поверхностных атомов. Рассматриваемые особенности поверхности тесно связаны с фазовой структурой наноуглеродных частиц и их физико-химическими свойствами.

В настоящей работе исследованы свойства и характерные особенности фазового состава поверхности шихты ДНА, а также химически очищенных наноалмазов, полученных детонационным синтезом при использовании взрывчатых веществ смеси тротил-гексоген (50/50) % [3].

Исследование свойств ДНА проводили, используя спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) [4] с лазерным возбуждением при 257 нм, просвечивающую электронную микроскопию и дифракцию рентгеновского излучения [3].

Комбинационное рассеяние света является одним из самых эффективных методов исследования наноуглеродных материалов, позволяющее регистрировать характерные частоты фононных колебаний в образце и с их помощью изучать и идентифицировать наноразмерные материалы. При сравнении спектров КРС могут быть установлены свойства поверхности и различия аллотропных модификаций углерода. Наряду с этим, возможно определение характерных размеров наноуглеродных частиц.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы шихты и химически очищенных детонационных алмазов нескольких производителей.

Проведенные электронно-микроскопические исследования образцов шихты подтвердили наличие детонационных алмазов в пробах. Выявленные алмазные частицы имели размеры менее десяти нанометров и были всегда покрыты оболочкой со значительно меньшей электронной плотностью, вероятно состоящей

из sp^2 углерода. При высоком разрешении хорошо проявляется кристаллическая структура алмазного ядра ДНА.

Химически очищенные детонационные алмазы всех исследованных образцов имели сфероидальную форму частиц в области размеров 5–7 нм, с размытой хлопьевидной поверхностью плохо контрастируемой при высоких разрешениях.

Исследование спектров рентгеновской дифракции образцов шихты детонационных наноалмазов выявило присутствие двух основных sp^2 и sp^3 кристаллических углеродных фаз, с преимущественным содержанием алмазной фазы. При этом отмечено присутствие значимых количеств аморфной фазы углерода. Оценка размеров ОКР очищенных образцов исследованных детонационных алмазов установила значения 4,2–4,5 нм.

Регистрация спектров ОКР шихты детонационных наноалмазов выявила наличие максимума в области 1587 $см^{-1}$, характерного для sp^2 углерода и экстремума в области 1320 $см^{-1}$, свойственного детонационному наноалмазу. Отмечено превышение величины интенсивности максимума в области 1587 $см^{-1}$ над значением в области 1320 $см^{-1}$, что связано с значительным содержание sp^2 фазы поверхности. Химическая очистка ДНА кардинально изменяет форму спектра ОКР образцов. Для ДНА основной алмазный пик КРС проявляется в области 1325 $см^{-1}$, значительно менее интенсивный пик, связанный с sp^2 углеродом, отмечается в области 1580 $см^{-1}$, и равный экстремум появляется в области 600 $см^{-1}$, что, вероятно, связано с присутствием sp^3 аморфного углерода. На основе полученных результатов была проведена оценка отношения углеродных фаз на поверхности ДНА и размера кристаллитов.

На основе полученных результатов комплексного исследования поверхности шихты ДНА и химически очищенных образцов установлены их состав и свойства. С помощью КРС выявлено на поверхности частиц ДНА, наряду с sp^3 кристаллическим углеродом, наличие sp^2 углеродной фазы и sp^3 аморфного углерода. Обсуждается их влияние на модификацию поверхности детонационных наноалмазов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А.** Перспективы промышленного получения детонационного наноуглерода // Международная НП конференция «Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов «ИНТЕРПОЛИТЕХ-2012». Москва. 2012. С. 335–343.
2. **Даниленко В.В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
3. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю. и др.** // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 3. С. 33–39.
4. **Тихомиров С., Кимстач Т.** // Аналитика. 2011. № 1.С. 28–32.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ С АВТОКАТОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шешин Е.П.
(ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Долгопрудный, Московская обл., Россия)
e-mail: sheshin.ep@mipt.ru

Среди актуальных задач современной электроники важное место отводится созданию стабильных автоэмиссионных катодов, способных длительное время работать в условиях высокого технического вакуума (10^{-6}–10^{-7} мм рт. ст.). Преимущества автоэлектронных катодов по сравнению с другими видами источников свободных электронов хорошо известны. К их числу относятся: отсутствие накала; высокая плотность тока автоэмиссии; устойчивость к колебаниям температуры; малая чувствительность к внешней радиации; безынерционность; экспоненциально высокая крутизна вольт-амперных характеристик. Совокупность этих свойств обусловливает перспективность использования автокатодов в различных электронных приборах, таких, как электронно-лучевые приборы, плоские дисплейные экраны и т. д.

Основная трудность в создании стабильных автоэлектронных катодов состоит в том, что автоэлектронная эмиссия чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии катода и состоянию его поверхности. Работа автоэлектронного катода в электронном приборе сопровождается процессами, происходящими на его поверхности, основные из них: ионная бомбардировка, пондеромоторные нагрузки, десорбция молекул остаточных газов; поверхностная миграция и т. д. В зависимости от конкретной конструкции и режима эксплуатации автокатода перечисленные процессы, порознь или в некоторой совокупности, приводят к ряду эффектов, изменяющих режим их работы: катодное распыление материала, изменение формы эмитирующей поверхности, изменение количества и расположения микровыступов, изменение работы выхода электронов, разогрев катода, механические напряжения.

Автоэлектронная эмиссия является наиболее экономичным видом эмиссии свободных электронов, а это дает возможность создания новых поколений эффективных электронных приборов с новыми потребительскими свойствами [1].

Наиболее перспективными материалами для автокатодов, с нашей точки зрения, является углеродные материалы.

На рис. 1. представлена классификация искусственных углеродных материалов, которые, по мнению автора, представляют интерес для использования в качестве автоэлектронных катодов. Эта классификация в достаточной степени условна.



Рис. 1. Классификация типов углеродных материалов, представляющих интерес для изготовления автокатодов

Мы после многолетних экспериментов выявили, что наиболее перспективными углеродными материалами для автокатодов является полиакрилонитрильные углеродные волокна, фольга из пирографита и ТРТ.

Однако современные требования к электронным приборам, и соответственно, к катодам диктует к ним более жесткие требования. Это в первую очередь повышение механической прочности на разрыв и модуля упругости.

Поэтому непрерывно ведется поиск новых углеродных материалов с улучшенными автоэмиссионными свойствами.

Одним из перспективных материалов является интеркаляция пирографита, получаемого путем введения интеркалята (Ba, Sr, Ca) CO_3 в пирографитный порошок на ручном прессе с контролируемым усилием. Было показано, что изменение прикладываемого усилия напрямую влияет на морфологию поверхности получаемых образцов. Также, на морфологию поверхности оказывало влияние степени измельчения смешиваемых порошков-компонентов.

Уже реально получена плотность тока 0,5 А/см^2, при полном токе 5 мА, что является приемлемой величиной для большинства электронных приборов.

К настоящему времени разработка электронных приборов с автокатодами из углеродных материалов ведется по многим направлениям.

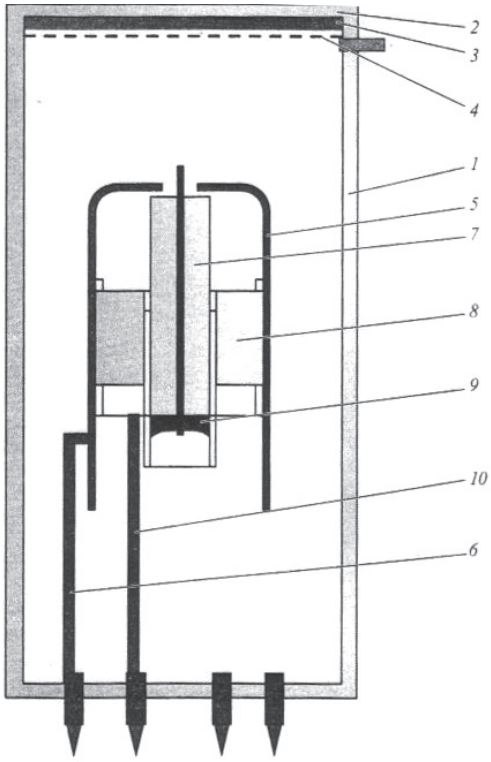


Рис. 2. УФ-лампа пальчикового типа: *1* – вакуумная колба из прозрачного для УФ-излучения диэлектрического материала; *2* – анод; *3* – УФ-люминофор; *4* – слой алюминия; *5* – модулятор; *6* – контактный вывод; *7* – автокатод из наноструктурированного углеродного материала; *8* – юстировочный диск; *9* – контактный узел; *10* – контактный вывод автокатода

В этом докладе в качестве примера выделим разработку, которую мы делаем в содружестве с ТИСНУМом. Это катодолюминесцентная лампа, излучающая в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Схема конструкции представлена на рис. 2 [2].

Ультрафиолетовая лампа представляет собой цилиндрическую вакуумную колбу из прозрачного для излучения диэлектрического материала с автокатодом, выполненным из наноструктурированного углеродного материала, модулятором с отверстием для формирования пучка электронов, люминесцирующим экраном, анодом и контактными выводами. Для обеспечения соосности автокатод размещён в отверстии юстировочного диска, ориентированного соосно отверстию модулятора. Для увеличения контактирующей поверхности вывод автокатода может быть выполнен из электропроводного вещества, в частности аквадага, нанесенного на конец автокатода, и контактирующей с ним по боковой поверхности обечайки, с которой жёстко соединён контактный вывод. Люминесцирующий экран автоэмиссионной УФ-лампы покрыт слоем УФ-люминофора и алюминием, служащим для увеличения световой отдачи люминофора.

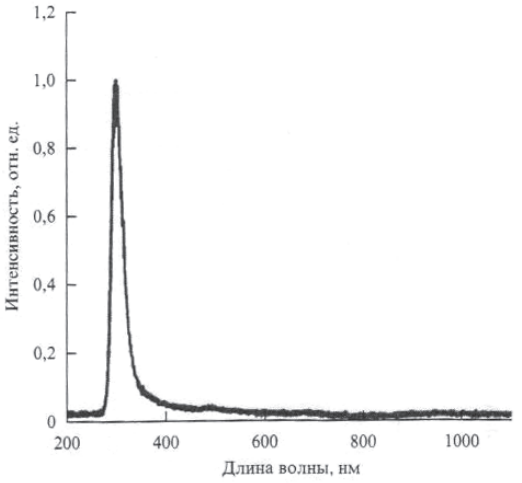


Рис. 3. Спектр излучения ультрафиолетовой лампы

Технический результат, а именно эффективное преобразование электрической энергии в УФ-излучение, обеспечивается использованием специальных материалов автокатода и люминофора, способных в сочетании давать эффективное излучение в УФ-диапазоне спектра. Лампа обладает высокой энергетической эффективностью (не менее 15 %), длительной работоспособностью (50000 ч), мгновенной готовностью к работе, высокой устойчивостью к механическим вибрациям и колебаниям напряжения в сети и отличается отсутствием экологически вредных компонентов.

В зависимости от необходимой длины волны УФ-излучения могут применяться различные по химическому составу люминофоры [3]. Так, для диапазона порядка 300 нм можно применять хорошо зарекомендовавшие себя составы $Bi_n\ Y_m\ Al_3\ (BO_3)_4$. Спектр излучения УФ-лампы с одним из таких люминофоров представлен на рис. 3.

Эффективность указанных люминофоров достаточно высока для практических применений: 27 мВт при общей мощности 900 мВт (U = 8 кВ, J = 112 мкА). Уменьшение длины волны УФ-излучения до 245–260 нм требует люминофора другого состава, например $ZnAl_2O_4$.

Дальнейшее направление работ заключается в увеличении мощности и эффективности таких ламп и организация их производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.
2. **Бланк В.Д., Буга С.Г., Ехменина И.В., Шешин Е.П.** Патент РФ № 2529014. Лампа вакуумная ультрафиолетового диапазона спектра. 2011.
3. **Ехменина И.В., Шешин Е.П., Чадаев Н.Н.** // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 2. С. 39–45.
4. **Ехменина И.В., Шешин Е.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 74–76.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СВЕРХТВЕРДЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И N-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ

Шульженко А.А.[1], Jaworska L.[2], Соколов А.Н.[1], Гаргин В.Г.[1], Романко Л.А.[1]
([1]Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина;
[2]The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland)
e-mail: kybor@ism.kiev.ua

Современные прогрессивные алмазные поликристаллические композиционные материалы благодаря своей высокой твердости, прочности и износостойкости имеют огромный потенциал для решения большого количества проблем в различных высокотехнологичных отраслях.

Одним из перспективных путей модифицирования свойств алмазных поликристаллических композиционных материалов, позволяющих существенно расширить область их применения, является введение в структуру материала небольшого количества наноразмерной электропроводящей фазы.

Ранее [1] было показано, что электрическая проводимость в алмазных поликристаллах реализуется, в основном, за счет дислокационной проводимости (образования в алмазном поликристалле дислокационных проводящих каналов с полупроводниковыми характеристиками). Повышение температуры спекания выше определенной ведет к смене механизма – дислокационный механизм проводимости заменяется фрактальным.

Электрическая проводимость в алмазных поликристаллах также часто определяется количеством и фазовым составом содержащихся в нем примесей и может быть существенной, в частности, в случае алмазных нанокомпозитов [2].

Благодаря своим уникальным свойствам (высокий коэффициент теплопроводности в сочетании с высокими электрическими и механическими характеристиками, а также с химической и термической стабильностью), графены различного строения (монослойные и n-слойные, где n = 1–20) и размеров (от микронных до нанодиапазона) с недавнего времени активно изучаются на предмет возможности его использования в качестве компонента, способного формировать электропроводящие свойства материалов, сохраняя при этом их другие свойства [3]. В частности, была установлена высокая способность графена к модификации поверхности межзеренных границ композитов, что позволяет повысить их эксплуатационные характеристики и при этом создать новые свойства, в частности повышенную электропроводность.

Относительная доступность в связи с многочисленными предложениями его продажи в коммерческих масштабах рядом фирм («Qingdao Xinghe Graphite Co., Ltd», Китай, «Angstron Materials Inc.», США; ООО «НаноТехЦентр», Россия, «Sinograf, SA», Польша) делает графен сегодня одним из самых привлекательных материалов в качестве вторичного фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах. В этом случае, с одной стороны, обеспечивается создание на зернах композита тонких графеновых покрытий с высокой электро- и теплопроводностью, при этом, при определенных условиях графен может выполнять также функцию армирующей добавки, значительно улучшает механические свойства материала. Это позволит расширить области применения алмазных поликристаллических композиционных материалов, например, для электроалмазной обработки материалов,

что позволит интенсифицировать процессы заточки инструментов из твердых сплавов. Другим направлением может быть использование таких электропроводных алмазных композитов как конструкционного материала, например, при изготовлении износостойких токоподводов.

Цель настоящей работы – исследование электрофизических свойств электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов.

В качестве исходных материалов использовали микропорошки синтетического алмаза марки АСМ зернистости 40/28 [4] и порошок графена марки Gn(4) производства фирмы «Cheap Tubes Inc.», США [5]. Частички графена состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку из не более четырех слоев графена толщиной 3 нм, удельная поверхность составляет 700–2000 м^2/г.

На рис. 1 приведен спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4).

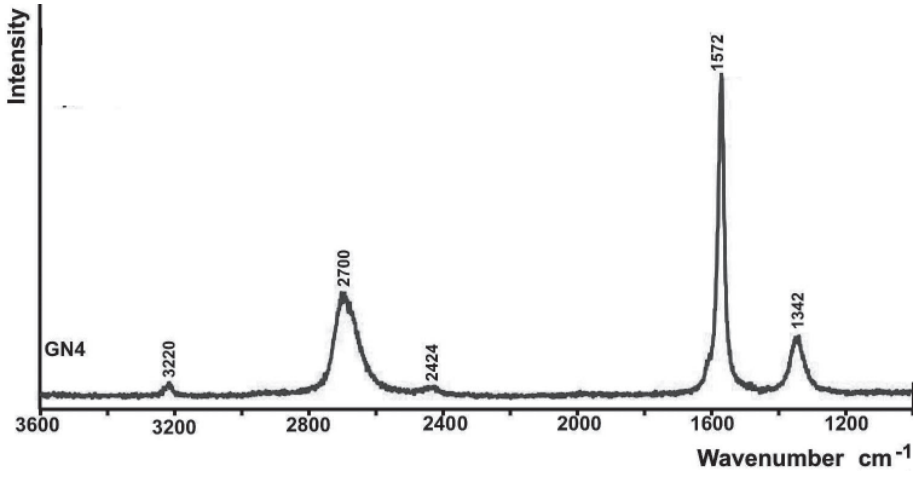


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4)

На приведенном спектре исследуемого образца графена в области ~ 1572 см$^{-1}$ и ~ 1342 см$^{-1}$ наблюдаются D- и G-полосы, характерные для розупорядоченных графитоподобных структур с sp^2 конфигурацией химических связей. G-полоса обусловлена колебанием валентных связей, в то время как дефектная D полоса связана со структурным разупорядочением. В приведенном спектре также регистрируется 2D полоса второго порядка (~ 2700 см$^{-1}$), проявление которой обусловлено процессом двойного электрон-фононного резонанса. Дублетные характер и маленькая (по отношению к G-полосе) интенсивность данной полосы являются типичными для многослойного графена.

Исходная шихта для спекания содержала 0,5 % и 1,0 % (по массе) графена.

В процессе выполнения работы была усовершенствована технология подготовки исходной шихты, обеспечивающая получение образцов с максимальной плотностью и оптимальным сочетанием прочности, твердости и износостойкости.

Спекание при высоких давлениях проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм. Спекание шихты проводили при давлении 7,0 ГПа, температуре 1800 К, продолжительность спекания составляла приблизительно 60 с.

Твердость полученных образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-

3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентор 5,0 Н. Размеры диагоналей отпечатка замеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении ×800.

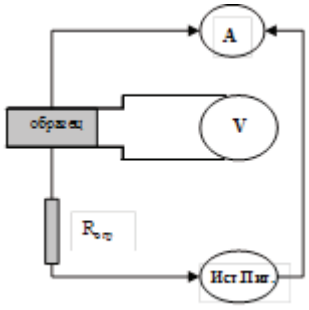


Рис. 2. Схема измерения величины сопротивления полученных образцов электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала

Методика измерения величины сопротивления полученных образцов электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов основана на регистрации падения напряжения на образце в зависимости от величины тока, который проходит через образец, согласно схемы, приведенной на рис. 2.

В процессе измерения образец зажимается непосредственно между измерительными электродами, при этом измеряются объемные характеристики образца. Величина сопротивления определялась на омическом участке вольтамперной характеристики (ВАХ).

Величина удельного сопротивления рассчитывается по формуле $\rho = \frac{U}{I}\frac{S_{obr}}{h}$, где U – падение напряжения на образце, I – ток через образец, S – площадь поперечного сечения образца, h – толщина образца. Для исключения влияния внешних воздействий, измерения температурной зависимости электропроводности (σ) проводились в малоинерционном вакуумном криостате (Р ≅ 10^{-3} Ра) в интервале температур 300–500 К в режиме стабилизации температуры. Стабилизация температуры осуществлялась с точностью ±1°С во всем температурном диапазоне. Для измерения тока использовался электрометр В7-49, позволяющий регистрировать токи 10^{-3}–10^{-13} А. Величина падения напряжения на образце измерялась при помощи нановольтметра NV-724 в интервале напряжений 10^{-7}–10^{-3} В.

Сопротивление измерялось двумя способами: 1) использовались прижимные электроды из индия; 2) на образцы наносили методом магнетронного распыления в вакууме электроды из меди.

Результаты измерения твердости и электропроводности образцов приведены в таблице.

Таблица

Электросопротивление образцов с различным содержанием графена

Содержание графена	Удельное электросопротивление, Ом см (контакты из индия)	Удельное электросопротивление, Ом см (контакты из меди)	Твердость, HV0.5, Гпа
0,5 % (по массе)	26,3 ± 0,2	2,8 ± 0,1	50
1,0 % (по массе)	6,86 ± 0,03	0,76 ± 0,01	47
АКТМ	–	235	54

В таблице для сравнения приведены значения твердости и удельного электросопротивления алмазного композиционного поликристаллического материала (АКТМ) [6].

Из приведенных в таблице данных видим, что увеличение содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому (почти в 4 раза) снижению удельного электросопротивления. При этом твердость электропроводящих

образцов поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов незначительно уступает твердости АКТМ.

Увеличение содержания графена более 1,0 % (по массе) в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому ухудшению его физико-механических свойств (твердости, прочности на сжатие) за счет снижения прочности формируемых в процессе спекания межкристаллитных границ алмаз-алмаз.

Как видно из таблицы, измеренные величины удельного сопротивления образцов в зависимости от типа использованных контактов различаются почти на порядок. Завышенные значения удельного сопротивления при использовании прижимных контактов связаны с переходными сопротивлениями на границе контакт-образец.

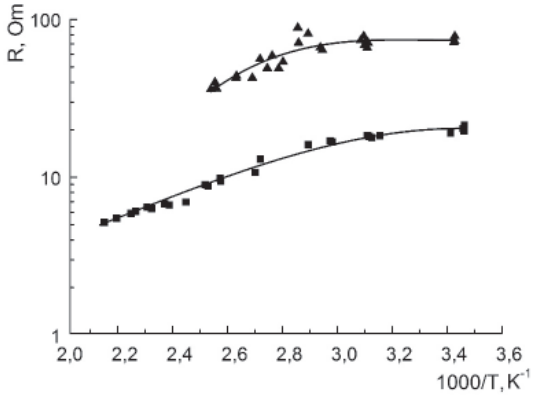


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления образцов поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза при содержании графена Gn(4) в шихте (по массе): ▲ – 0,5 %; ■ – 1,0 %

Исследование температурной зависимости электросопротивления (рис. 3) показали, что с увеличением температуры сопротивление образцов уменьшается, что характерно для полупроводникового характера проводимости.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективность использования многослойных графенов при получении электропроводящих алмазных поликристаллов.

Дальнейшее совершенствование технологии подготовки исходной шихты, включающей использование более мелких фракций алмазных порошков, в том числе нанометрического диапазона, графеновых порошков, частицы которых состоят из стопок до 20 монослоев, а также оптимизации параметров спекания (давление, температура, продолжительность) позволит получать сверхтвердые алмазные компакты с более высокой электрической проводимостью, тип которой может варьироваться от полупрододниковой до металлической.

ЛИТЕРАТУРА

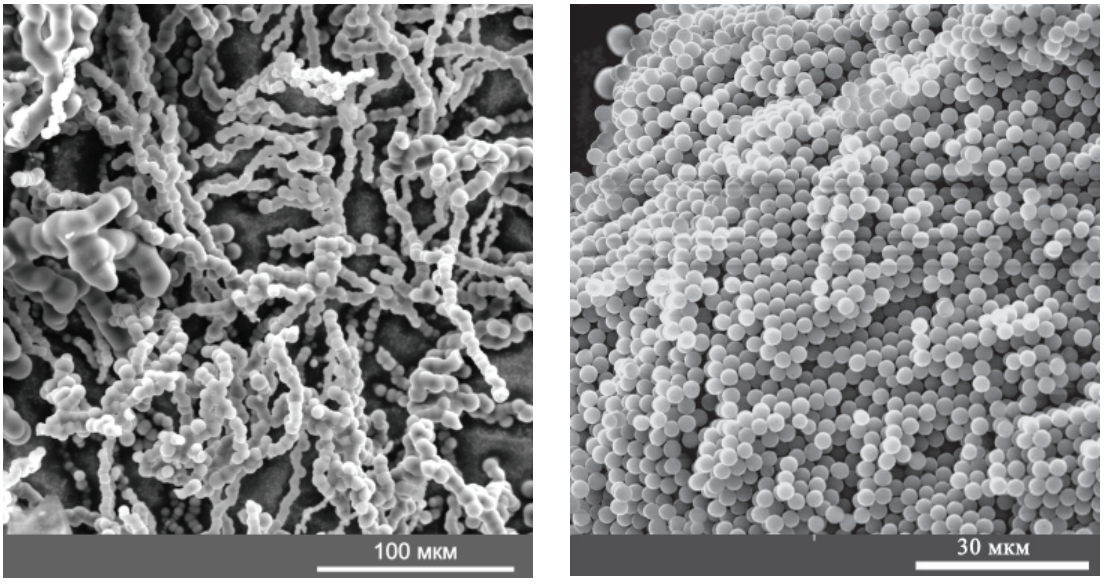
1. **Самсоненко С.Н.** // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21. № 1. С. 26–32.
2. **Дмитриев В.М., Терехов А.В., Шевченко А.Д. и др.** // Сверхтвердые материалы. 2011. № 1. С. 39–45.
3. **Сорокин П.Б.** Теоретические исследования физико-химических свойств низкоразмерных структур: дис. … доктора физ.- мат. наук. Москва. 2014. 324 с.
4. ДСТУ 3292-95 Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. К.: Держстандарт України. 1995. 71 с.
5. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/.
6. **Шульженко А.А., Богданов Р.К., Гаргин В.Г. и др.** Алмазный поликристаллический материал для оснащения бурового инструмента // Сб. науч. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». К.: ИСМ. 2007. Вып. 10. С. 189–196.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ФОТОННОГО ТИПА ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Шумилова Т.Г.[1, 2], Медведев В.Я.[3], Иванова Л.А.[3]
([1]ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия;
[2]Research Faculty, Hawaii Institute of Geophysic & Planetology
University of Hawaii, USA;
[3]ФГБУН Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, Россия)
e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

Сверхкритический флюид представляет собой одно из наименее понятных и довольно слабо изученных состояний вещества, обладающего уникальными свойствами. Получение углеродных материалов, как правило, связано с их образованием при участии типичных физических состояний формирующей среды – жидкой, твердой или газовой. Сверхкритическая жидкость представляет нечто среднее между жидким и газообразным состоянием, проявляя уникальную реакционную способность.

В области экспериментального синтеза известен ряд работ, в которых из сверхкритического флюида были получены углеродные материалы, в частности углеродные нано- и микроглобулы, углеродные микротрубки [1–3]. В то же время потенциал данного подхода к получению углеродных материалов при высоких температурах и умеренных давлениях видится весьма неосвоенным. Нами впервые в ходе экспериментальных исследований, изначально направленных на моделирование природного гидротермального процесса [4], получены полнотелые углеродные одномерные и трехмерные структуры фотонного типа (рис.), которые в перспективе могут найти важное применение в технологических приложениях [5, 6].



а *б*

Рис. Структуры фотонного типа, полученные из сверхкритического флюида: одномерные [5], трехмерные [6]. Данные сканирующей электронной микроскопии

Фотонные углеродные структуры до сих пор получали только путем нанесения углеродных пленок по CVD механизму на опаловую матрицу с последующим вытравливанием кременекислоты. Нами впервые приводятся результаты

экспериментального синтеза полнотелых углеродных структур фотонного типа, полученных в результате пиролиза этанола на затравках разного типа, в том числе на затравках микрокристаллов алмазов и в присутствии катализаторов при температуре 500–800°С и давлении 500–4000 Атм [5, 6].

В результате пиролиза этанола в условиях сверхкритического флюида в зависимости от условий синтеза образуются в разной степени полнотелые углеродные глобулы размерами 1–5 мкм, связанные в линейно-вытянутые и ветвящиеся цепочки, агрегаты субпараллельных цепочек и трехмерно-упорядоченных образований по типу плотнейшей кубической упаковки, образующие структуры фотонного типа. Глобулярные углеродные частицы и их агрегаты аккомпанируются в продуктах синтеза с углеродными микро- и нанотрубками и стеклоподобным углеродом.

Получаемые углеродные образования представлены преимущественно слабоупорядоченным углеродом, в котором присутствуют атомы углерода в различном состоянии, включая преимущественно sp^2 углерод, при возможном существенном присутствии sp-углерода. В ряде случаев было отмечено образование структур фотонного типа, представленных sp^3 углеродом.

В результате детальных исследований выяснены структурно-вещественные особенности получаемых углеродных материалов, в том числе на высоком уровне разрешения. Выявлена фрактальная структура углеродных глобул в получаемых продуктах синтеза.

Разработанный метод получения углеродных структур фотонного типа [5, 6] может быть основой принципиально новой технологии получения нового класса углеродных фотонных материалов.

Авторы выражают благодарность М.В. Марчук за помощь в проведении экспериментальных работ, С.И. Исаенко, С.С. Шевчуку и В.В. Уляшеву за аналитические работы.

Комплекс микроскопических и спектроскопических исследований продуктов синтеза проведен в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), С-Н-N-О анализ выполнен в ЦКП «Хроматография» (ИБ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), предварительный рентгенофазовый анализ выполнен в ИЗК СО РАН (г. Иркутск, Россия).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Inagaki M., Kang F., Toyoda M., Konno H.** Carbonization under pressure. In: Advanced Materials Science and Engineering of Carbon, Chapter 4. Tsinghua University Press, 2014. P. 67–85.
2. **Inagaki M., Park K.Ch., Endo M.** // New Carbon Materials. 2010. V. 25 (6). P. 409–420.
3. **Ye H., Naguib N., Gogotsi Y. et al.** // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 232–236.
4. **Иванова Л.А., Шумилова Т.Г., Медведев В.Я. и др.** // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466. № 6. С. 704–706.
5. **Шумилова Т.Г., Медведев В.Я., Иванова Л.А. и др.** Способ получения одномерных углеродных структур фотонного типа пиролизом этанола при повышенном давлении. Заявка на патент № 2015157396 от 31.12.2015.
6. **Шумилова Т.Г., Медведев В.Я., Иванова Л.А. и др.** Способ получения трехмерных углеродных структур фотонного типа пиролизом этанола при повышенном давлении. Заявка на патент № 2015157466 от 31.12.2015.

ДИФФУЗИОННЫЙ (НЕРАСПЛАВНЫЙ) МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА

Шумилова Т.Г.[1, 2], Исаенко С.И.[1], Ткачев С.Н.[3]
([1]ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия;
[2]Research Faculty, Hawaii Institute of Geophysics & Planetology University of Hawaii, Honolulu, Hawaii USA;
[3]Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne IL, USA)
e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

Плавление вещества представляет собой переход из твердого агрегатного состояния в жидкое, является фазовым переходом первого рода, происходит при поглощении тепла, каждый материал имеет свою определенную температуру плавления. Углерод является самым тугоплавким веществом, его плавление происходит при температуре 3800–5000К [1]. Такие высокие температуры весьма сложно достижимы с технологической точки зрения. В ходе экспериментального моделирования природных процессов алмазообразования нами получены свидетельства возможности возникновения метастабильного жидкого углерода при температуре на 2000–3000 К ниже температуры плавления углерода [2].

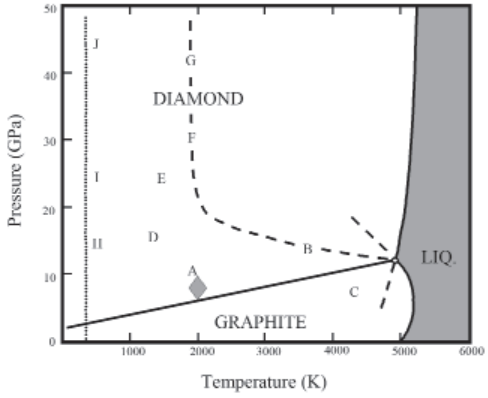


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния углерода по Банди [3], область жидкого углерода показана серым цветом, условия экспериментального синтеза с образованием метастабильного жидкого углерода обозначены серым ромбом

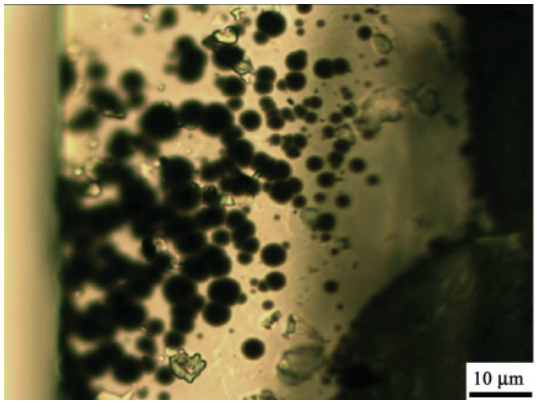


Рис. 2. Оптическое изображение фрагмента кристалла алмаза с включениями деформированных глобул стеклоподобного углерода (черное), проходящий свет, фокус изображения находится в глубине кристалла алмаза

Синтез проводился в растворе углерода графита в карбонатном многокомпонентном расплаве системы K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-CO_2 близ линии равновесия графит-алмаз (давление около 8 ГПа, температура около 2000 К, рис. 1) в аппарате высокого давления торроидального типа «наковальня с унокой», синтез произведен в ИЭМ РАН, г. Черноголовка. В качестве исходного углеродного материала был использован природный термически модифицированный графит Кумдыкольского месторождения (Северный Казахстан). Полученные продукты синтеза были выделены из пеков посредством обработки водным раствором соляной кислоты. Исходный графит, выделенные кристаллы алмазов и сопутствующих углеродных фаз были

подвергнуты детальному анализу с применением комплекса высокоразрешающих методов.

В результате исследований в кристаллах алмаза нами обнаружены многочисленные глобулярные включения стеклоподобного углерода (рис. 2) и глобулярное строение непосредственно самих кристаллов алмаза. На основе детального анализа косвенных признаков – морфологических особенностей, спектроскопических и структурных характеристик кристаллов алмаза и сопутствующих углеродных фаз доказывается образование жидкого состояния углерода путем собирательной диффузии, формированием несмешивающихся жидкостей по типу ликвации.

На основе полученных результатов предложен механизм формирования метастабильного жидкого углерода диффузионным путем в карбонатном расплаве, который может быть основой для разработки новых технологий получения сверхтугоплавких материалов при существенно более низких температурах.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Литвину за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Комплекс микроскопических и спектроскопических исследований продуктов синтеза проведен в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), структурные исследования выполнены в Аргоннской Национальной Лаборатории (APS, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Savvatimskiy A.** Carbon at high temperatures. Springer Series in Materials Science. 2015. V. 134. 257 p. DOI:10.1007/978-3-319-21350-7.
2. **Shumilova T.G., Isaenko S.I., Tkachev S.N.** // Diamond & Related Materials. 2016. V. 62. P. 42–48. DOI:10.1016/j.diamond.2015.12.015.
3. **Bundy F.P., Bessett W.A., Weathers M.S. et al.** // Carbon. 1996. V. 34 (2). P. 141–153.

МОДЕЛЬ ЛУЧИСТОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ВОЛОКНИСТОМ (ЗЕРНИСТОМ) ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Эйсмонт З.В., Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В.
(АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва, Россия)
e-mail: zeysmont@niigrafit.org

Волокнистые теплоизоляционные материалы в настоящее время являются одними из самых востребованных на рынке теплоизоляционных материалов для высокотемпературных вакуумных печей.

Необходимость получения материала с заранее известным коэффициентом теплопроводности обуславливает изучение процесса теплопереноса в данных теплоизоляционных системах.

Наличие различных механизмов переноса тепла, позволяет представить эффективную теплопроводность как аддитивную величину:

$$\lambda_{эфф} = \lambda_{г} + \lambda_{конд} + \lambda_{луч}, \qquad (1)$$

где $\lambda_{эфф}$ – эффективная теплопроводность; $\lambda_{г}$, $\lambda_{конд}$, $\lambda_{луч}$ – теплопроводность в газовой фазе, кондуктивная и лучистая соответственно.

Анализ значений коэффициентов теплопроводности от плотности на существующих образцах теплоизоляционного материала позволяет сделать следующие выводы:

1. С уменьшением плотности материала уменьшается вклад кондуктивной составляющей в значение эффективной теплопроводности;

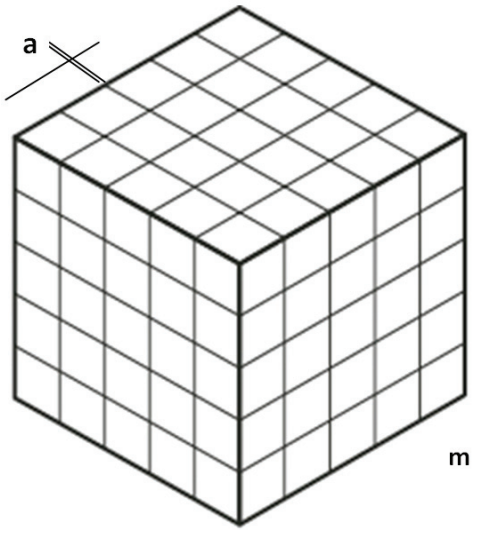
2. С уменьшением плотности материала увеличивается вклад лучистой составляющей в значение эффективной теплопроводности, а также увеличивается влияние переноса тепла в газовой фазе.

Наличие взаимоконкурирующих механизмов переноса тепла обуславливает существование минимального значения эффективной теплопроводности в зависимости от плотности теплоизоляционного материала [1–2].

При высоких температурных условиях (более 2000°С) кондуктивная составляющая принимает значения 5–10 % лучистой составляющей. А вклад теплопереноса в газовой фазе несоизмеримо мал с аналогичным значением лучистого теплопереноса. Поэтому особенно важно для построения математической модели, с изложенными выше замечаниями, необходимо рассмотреть в отдельности лучистую составляющую эффективной теплопроводности.

Помимо плотности на величину лучистой теплопроводности, согласно исследуемым образцам и литературным данным, влияет размер частиц твердого компонента теплоизоляционной системы. Однако в настоящее время в литературных источниках не было найдено модели, позволяющей адекватно воспроизвести зависимость коэффициента теплопроводности от размера зерна твердого компонента теплоизоляционной системы [1, 3–6], хотя и наблюдается неоспоримая тенденция увеличения лучистой составляющей теплопроводности от размера зерна.

Для построения математической модели коэффициента лучистого переноса тепла в волокнистом (зернистом) материале была взята элементарная ячейка (рис.).



В данной статье приводятся формулы для расчета лучистой составляющей эффективной теплопроводности:

$$\lambda_{\text{луч}} = \frac{4\sigma\varepsilon_{\text{пр}}T^3}{m+1}, \qquad (2)$$

σ – постоянная Больцмана; $\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты материала; T – абсолютная температура;

$$3ma - 3(ma)^2 + (ma)^3 = K_V, \quad (3)$$

$$m = \frac{1+\sqrt[3]{K_v - 1}}{a}, \qquad (4)$$

где K_v – доля объема занятого веществом пористого материала;

$$K_v = \frac{\rho}{\rho_0}, \qquad (5)$$

где ρ – плотность пористого материала; ρ_0 – плотность вещества материала.

Как уже было сказано раннее, параметром, существенно влияющим на значение величины лучистой теплопроводности, является размер зерна. В случае использования в качестве наполнителя углеродного волокна определяющим размером будет диаметр, тогда уравнение для расчета лучистой теплопроводности (2) принимает следующий вид:

$$\lambda_{\text{изл}} = \frac{2\pi\sigma\varepsilon_{\text{пр}}r}{1+\sqrt[3]{K_v - 1}}T^3. \qquad (6)$$

Так как толщина слоя a равна:

$$a = \frac{\pi}{2} r, \qquad (7)$$

где r – радиус филамента углеродного волокна.

В случае использования зернистого наполнителя, например, сажи, уравнение (2) преобразуется в следующее равенство:

$$\lambda_{\text{изл}} = \frac{16\sigma\varepsilon_{\text{пр}} r}{3\left(1+\sqrt[3]{K_v - 1}\right)} T^3, \quad (8)$$

$$a = \frac{4}{3} r, \qquad (9)$$

где r – радиус зерна сажи.

Уравнения (6) и (8) являются расчетными уравнениями для лучистой составляющей теплопроводности для волокнистых и зернистых материалов соответственно.

Сравнение экспериментальных значений теплопроводности с аналогичными расчетными величинами подтверждают адекватность модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гринчук П.С., Стетюкевич Н.И., Шевцов В.Ф., Чернухо Е.В.** Исследование эффективного коэффициента теплопроводности волокнистых теплоизоляционных материалов при изменении их плотности. Минск: ИТМО НАНБ. 2013. С. 270–275.
2. **Гринчук П.С.** // ИФЖ. 2014. Т. 87. № 2. С. 466–472.
3. **Дульнев Г.Н., Новиков В.Н.** Процессы переноса в неоднородных средах. Ленинград: Энергоатомиздат. 1991. 248 с.
4. **Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия. 1974. 264 с.
5. **Колиенко В.П.** Моделирование тепловых свойств энергосберегающих волокнистых теплоизоляционных материалов. Минск: ИТМО НАНБ. 2013. С. 300–304.
6. **Павлюкевич Н.В.** Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах. Минск: Изд-во ИТМО НАНБ. 2002. 140 с.

АТМОСФЕРА У ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА ПРИ ГАЗОСТРУЙНОМ СИНТЕЗЕ

Юдин И.Б., Плотников М.Ю., Ребров А.К.
(ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: yudinib@gmail.com

Многолетними исследованиями определено важнейшее условие синтеза алмаза: формирование структур sp^3-гибридизации под воздействием атомарного водорода на осаждённые на алмазно-углеродной поверхности соединения С-С и C_x-H_y [1]. Имеет значение также и энергия частиц, подлетающих к поверхности [2]. Наиболее распространенным среди численных методов решения задач динамики разреженного газа является метод прямого статистического моделирования (ПСМ) [3]. В основе алгоритма ПСМ лежит расщепление непрерывного движения частиц и их столкновений на два последовательных этапа. Область течения разбивается на ячейки размером так, что изменения параметров течения в каждой ячейке должно быть малым. Временной шаг должен быть мал по сравнению со средним временем между столкновениями молекул. На этом временном шаге свободное движение молекул и межмолекулярные столкновения рассматриваются последовательно.

1. Все молекулы, находящиеся в области течения, перемещаются на расстояние, определяемое их скоростями в данный момент времени и шагом по времени. Если в процессе этого перемещения молекула выходит за границу расчетной области, то она изымается из моделирования. Если в процессе движения молекула попадает на поверхность обтекаемого тела, то в соответствии с граничными условиями вычисляется ее новая скорость. На этом же шаге производится генерация новых частиц, входящих в область течения, в соответствии с заданной на границах расчетной области функцией распределения.

2. В каждой ячейке физического пространства независимо проводятся столкновения частиц, принадлежащих только данной ячейке, т. е. столкновения частиц из соседних ячеек не рассматриваются. Так как изменение функции распределения считается малым в данной ячейке, то при выборе пары частиц для расчета столкновений их относительное расстояние не учитывается. Скорости молекул после столкновения вычисляются в соответствии с законами сохранения импульса и энергии. На каждом временном шаге производится суммирование информации, необходимой для вычисления макропараметров течения газа.

В силу специфики задачи существенным является взаимодействие частиц газа с поверхностями. Для описания закона взаимодействия с поверхностью использовалась типичная для динамики разреженного газа модель зеркально-диффузного отражения [4]. Эта статистическая модель широко используется в расчетах и хорошо себя зарекомендовала. Для ее использования требуется знание характеристик взаимодействия частиц газа с поверхностью. В первую очередь это коэффициент аккомодации α: частица с вероятностью α отражается от поверхности диффузно – с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью (1−α) – зеркально. Для описания диссоциации (рекомбинации) будем использовать коэффициенты α_d и α_r. Молекула с вероятностью α_d распадается на две частицы, которые улетают с поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии,

а с вероятностью $(1-\alpha_d)$ – остаётся молекулой. Аналогично для коэффициента α_r: два атома с вероятностью α_r рекомбинируют, а молекула H_2 улетает с полной аккомодацией импульса и энергии.

В представленной работе моделируется течение смеси H_2 + CH_4 в цилиндрическом канале с гетерогенными химическими реакциями на поверхности канала. Ранее [5] на основе литературного обзора физических экспериментов по определению степени диссоциации водорода в разреженном газе и расчёта течения методом ПСМ удалось уточнить некоторые неизвестные константы взаимодействия молекул и атомов с поверхностью вольфрама. В данной работе основной интерес представляет взаимодействие молекул метана с молекулами и атомами водорода в канале и за ним.

В представленной работе осесимметричный алгоритм метода ПСМ [3, 4] был адаптирован к расчету течений в цилиндрическом канале и за ним.

Для описания столкновений частиц между собой использовалась модель мягких сфер с переменным сечением (VSS) [4]. В ходе моделирования вычислялись макропараметры потока: плотность, скорость, число Маха, температура, давление, степень диссоциации водорода, а также число столкновений частиц со стенками и между собой. Получены функции распределения частиц метана и водорода по скоростям, энергиям и углам подлета для различных частей подложки.

Постановка численных экспериментов была привязана к условиям экспериментов по осаждению алмазоподобных структур [6, 7]. Численное исследование проводилось для единой геометрии канала при следующих условиях. Газовая смесь H_2 + CH_4 с температурой 300 К вводится в цилиндрический канал диаметром 6 мм и длиной 60 мм с последующим истечением в вакуум (рис. 1). Температура подложки принимается равной 1300 К, расстояние до подложки от выхода из канала 10 мм. Канал состоит из двух частей: входной – с холодной стенкой, и выходной – с температурой 2400 К. Длина горячей части варьировалась в расчетах от 10 до 40 мм. Для расхода водорода принимались значения 750, 1500 и 3000 нсм^3/мин при концентрации метана 1, 3, 6 и 10 %.

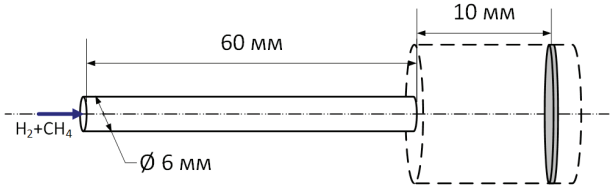


Рис. 1. Схема расчета течения газовой смеси в высокотемпературном канале и за ним

Участие метана в химических реакциях не рассматривалось. Для вероятности диссоциации молекул водорода принята величина α_d = 0,4, а для рекомбинации атомов α_r = 0,3. На подложке атомарный водород рекомбинирует с вероятностью 0,75. Коэффициент аккомодации метана принимался равным единице.

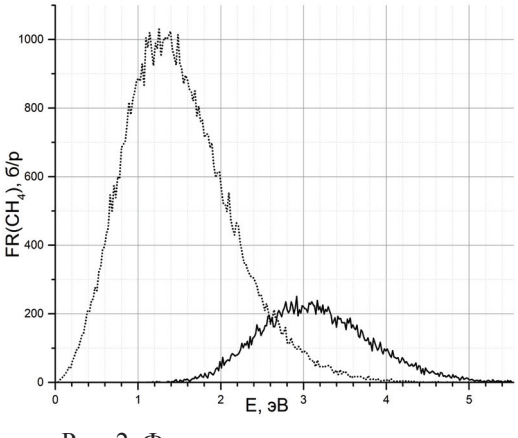


Рис. 2. Функция распределения по кинетическим энергиям для молекул метана на выходе из трубки (пунктирная линия) и на уровне подложки (сплошная линия)

На рис. 2 показана трансформация функции распределения метана между трубкой и подложкой. Поток водорода для данного случая составлял 3000 нсм^3/мин при концентрации метана 3 %. На выходе из канала водород имеет звуковую скорость при энергии примерно 0,18 эВ. Ускоренные водородом тяжелые молекулы метана приобретают среднюю кинетическую энергию 1,4 эВ. Количественная оценка числа столкновений частиц между собой позволила дать представление о наиболее вероятных химических процессах в газовой фазе в неравновесных условиях газоструйного осаждения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-19-00061.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Спицын Б.В., Алексеенко А.А.** // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 5. С. 456–474.
2. **Schwaederle L., Brault P., Rond C., Gicquel A.** // Plasma Processes and Polymers. 2015. V. 12. P. 764–770.
3. **Иванов М.С., Рогазинский С.В.** Метод прямого статистического моделирование в динамике разреженного газа. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР. 1988. 117 с.
4. **Bird G.A.** Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford: Clarendon Press. 1994. 479 p.
5. **Rebrov A.K., Yudin I.B.** // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. N 7. P. 886–890.
6. **Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Kosolobov S.S., Yudin I.B.** // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. N 7. P. 931–933.
7. **Rebrov A.K., Emelyanov A.A., Yudin I.B.** // Thin Solid Films. 2015. V. 575. P. 113–116.

ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

Юдин И.Б., Плотников М.Ю., Ребров А.К.
(ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
г. Новосибирск, Россия)
e-mail: yudinib@gmail.com

В настоящее время атомарный водород широко используется во многих технологических цепочках (чистка поверхностей, вакуумная сварка, осаждение алмазоподобных пленок, осаждение кремниевых пленок, создание датчиков и т. д). Один из способов его получения заключается в использовании тонких нагретых трубок для диссоциации протекающего через них молекулярного водорода [1]. При этом необходимо учитывать и возможность обратной реакции – рекомбинации. Представленная работа посвящена численному исследованию газодинамических аспектов течения разреженного потока водорода в тонкой трубке с учетом диссоциации и рекомбинации на ее поверхности.

Следует отметить, что течению газа в цилиндрическом канале посвящено значительное число теоретических, численных и экспериментальных работ (см., например, [1, 2]). Однако в подавляющем большинстве работ рассматривается течение газа без учета возможного влияния гетерогенных процессов на поверхности. Наиболее близкой к рассматриваемой тематике является работа [3], где на примере течения водорода в высокотемпературном вольфрамовом цилиндрическом канале показана важность учета процессов диссоциации и рекомбинации при анализе газодинамики течения в трубе.

В качестве численного инструмента используется метод прямого статистического моделирования (ПСМ) [4, 5], предоставляющий наибольшие возможности для численного исследования течений разреженного газа. В основе алгоритма ПСМ лежит расщепление непрерывного движения частиц и их столкновений на два последовательных этапа:

- Все частицы перемещаются на расстояние, определяемое их скоростями и шагом по времени Δt. Проводятся определенные действия, если частицы пересекают граничные поверхности.

- Моделируются столкновения между частицами, соответствующие интервалу Δt. Скорости частиц до столкновения заменяются скоростями, приобретенными ими после столкновения.

При этом обычно моделируемый объем физического пространства разбивается на ячейки, и в каждой ячейке моделируется некоторое количество частиц. Изменение времени проводится дискретными шагами Δt, малыми по сравнению со средним временем между столкновениями частиц. На каждом временном шаге производится суммирование информации, необходимой для вычисления макропараметров течения газа. Основной акцент сделан на исследовании влияния гетерогенных процессов диссоциации и рекомбинации на степень диссоциации вытекающего из цилиндрического канала водорода.

Для описания процесса взаимодействия частиц с поверхностью использовалась хорошо зарекомендовавшая себя модель зеркально-диффузного отражения [5]. Предполагалось, что частица с вероятностью α отражается

от поверхности диффузно с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью (1−α) – зеркально. Для описания диссоциации (рекомбинации) использовался коэффициент α_d (α_r): молекула водорода с вероятностью α_d распадается на два атома, которые отражаются от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью $(1-\alpha_d)$ – остается молекулой. Аналогично для коэффициента α_r: 2 атома водорода с вероятностью α_r рекомбинируют в молекулу, которая отражается от поверхности с полной аккомодацией импульса и энергии, а с вероятностью $(1-\alpha_r)$ – не рекомбинируют.

Для описания взаимодействия частиц использовалась модель VSS с параметрами, соответствующими водороду [5]. Для характеристики степени разреженности газа использовалось число Кнудсена $K_n = L/d$ (L – длина свободного пробега, определяемая по плотности n_0 и температуре T_0). В ходе моделирования вычислялись макропараметры потока: плотность, скорость, число Маха, температуры в различных направлениях (T_x – вдоль потока, T_y, T_z – перпендикулярно потоку), общая температура $T = (T_x + T_y + T_z)/3$, а также степень диссоциации водорода.

Для удобства описания постановки задачи введем декартову систему координат XYZ. Будем считать, что ось цилиндрического канала совпадает с осью X. Левый вход в канал находится в сечении x = 0. Будем считать, что слева в цилиндрический канал диаметра d и длины h подается газ с заданным расходом, что соответствует постановке задачи при проведении экспериментов. Температура поверхности стенок канала T_w постоянна. Предполагается, что газ втекает в канал из невозмущенной области с плотностью n_0 и температурой T_0. Если частица возвращается на плоскость входа в канал, то она зеркально отражается. Газ из канала вытекает в вакуум. Для корректного моделирования процесса истечения газа в вакуум справа от первого канала располагается расчетная область в виде второго цилиндрического канала (рис.). Диаметр второго канала d1 > d, а длина – H. Частицы свободно перемещаются из одного канала в другой. Если частица попадает на стенки второго канала, то она поглощается.

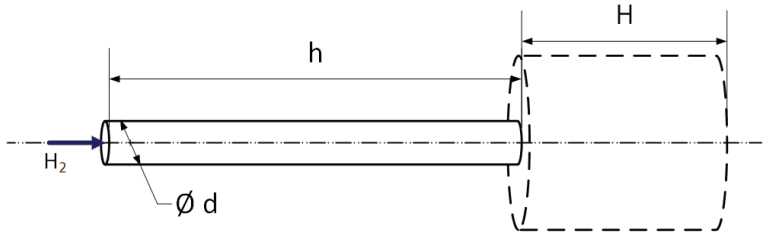


Рис. Схема поля моделирования

Исследование проводилось для разных отношений длины канала к его радиусу, коэффициентов аккомодации, диссоциации и рекомбинации, в широком диапазоне степени разреженности газа: от свободномолекулярного режима до переходного (число Кнудсена порядка 0.1). Было показано влияние длины канала, степени разреженности газа, коэффициентов аккомодации, диссоциации и рекомбинации на степень диссоциации выходящего из канала газа. Установлено, что степень диссоциации существенным образом зависит от отношения коэффициентов диссоциации и рекомбинации. Проведенные исследования позволили сформулировать методику уточнения коэффициентов диссоциации и

рекомбинации на основе экспериментальных данных о степени диссоциации газа на выходе из канала. Предложенная методика была использована для определения коэффициента рекомбинации атомарного водорода на поверхности вольфрама, исходя из экспериментальных данных работ [6, 7]. Полученные результаты могут быть полезны при оптимизации газодинамических источников активированного газа на основе тонких трубок.

Работа выполнена при частичной поддержке РНФ (проект № 15-19-00061) и РФФИ (гранты № 14-08-00534 и № 15-08-01949).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lukas C.B.** Atomic and Molecular Beams: Production and Collimation. CRC Press. 2014. 374 p.
2. **Sharipov F., Seleznev V.** // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. N 3. P. 657–706.
3. **Rebrov A., Yudin I.** // Phys. Status Solidi C. 2015. V. 12. P. 886–890.
4. **Иванов М.С., Рогазинский С.В.** Метод прямого статистического моделирования в динамике разреженного газа. ВЦ АН СССР: Новосибирск. 1988. 120 с.
5. **Bird G.A.** Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press. 1994. 479 p.
6. **Koschmieder H., Raible V.** // Review of Scientific Instruments. 1975. V. 46. P. 536–537.
7. **Tschersich K.G.** // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 5. P. 2565–2573.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ

Юдина Т.Ф.[1], Братков И.В.[1], Ершова Т.В.[1], Филимонов Д.А.[1], Маянов Е.П.[2]
([1]ФБГОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», г. Иваново, Россия;
[2]АО «НИИграфит» г. Москва, Россия)
e-mail: yudina@isuct.ru

Одним из перспективных направлений использования новых углеродных материалов является их использование в химических источниках тока (ХИТ). Увеличение срока службы и эксплуатационных характеристик ХИТ идет в основном за счет применения в них катализаторов. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов. Высокая стоимость и дефицитность этих материалов приводит к снижению их количества при максимальной эффективности использования или поиску альтернативной замены. Это обеспечивается применением катализаторов на основе различных углеродных носителей. Одной из функций носителя является создание высокоразвитой поверхности с большим числом активных центров. Носитель должен быть относительно дешев, обладать электропроводностью и достаточной химической и электрохимической стабильностью. Перечисленным выше требованиям удовлетворяют такие углеродные материалы как окисленный графит (ОГ) – продукт гидролиза интеркалированных соединений внедрения графита и терморасширенный графит (ТРГ) – углеродные пеноструктуры.

Модификацию углеродного носителя – окисленного графита (ОГ) осуществляли солями переходных металлов – нитратами Fe_2^+, Co_2^+, Ni_2^+, Cu_2^+, Zn_2^+, содержание металла-модификатора в углеродном носителе составляла $2{,}8\cdot10^{-3}$ г-ион/г. Эффективность модификации оценивали по увеличению электрокаталитической активности углеродного материала по отношению к реакции восстановления молекулярного кислорода.

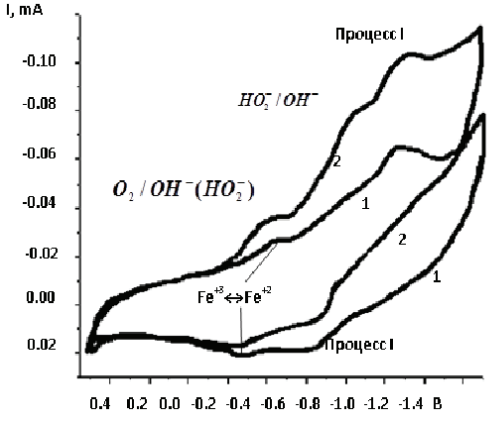


Рис. I, E-кривые для электродов с $ОГ_{Fe}$ в активной массе:
1 – в атмосфере аргона (полная отдувка);
2 – кислорода (предельное насыщение);
30 циклов; V = 20 мВ/с

Для электрода, содержащего в составе углеродный материал, в атмосфере аргона на I-E кривых циклических вольтамперограмм в щелочной среде наблюдается ряд катодных и анодных максимумов. Используя сравнение данных для модифицированных окисленных и терморасширенных графитов, а также чистого ОГ была проведена идентификация наблюдаемых электронных переходов и соотнесение катодных и анодных максимумов к процессам превращения иона металла-модификатора и кислородсодержащих

поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, эфирных и др.) – процесс I.

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов от −0,1 до −0.6 и от −0,7 до −1,0 В на катодной части кривой (рис.). Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода по последовательному механизму через образование пероксида водорода (на катодном ходе наблюдаются 2 волны – образование пероксида водорода и его дальнейшее электровосстановление (области потенциалов от −0,3 до −0,6 и от −0,7до −1,0 В)).

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода выполнен расчет количества электронов (n) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода. Данные свидетельствуют, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму (табл.).

Таблица

Электрохимические параметры для окислительно-восстановительных превращений электродов различных ОГ и ТРГ в 0,1М растворе КОН

Электрод	i_p, мА/см^2	n	$E_{1/2}(O_2)$, В
$ОГ_{Fe}$	0,39	3,7	−0,263
$ОГ_{Co}$	0,37	3,5	−0,270
$ОГ_{Ni}$	0,35	3,4	−0,288
ОГ	0,31	3,0	−0,297
$ТРГ_{Fe}$	0,27	2,6	−0,272
$ТРГ_{Co}$	0,25	2,4	−0,284
$ТРГ_{Ni}$	0,23	2,3	−0,288
ТРГ	0,23	2,2	−0,298
УТЭ	0,07	2,0	−0,320

Анализируя данные можно сделать вывод, что наибольшей каталитической активностью обладают электроды, содержащие углеродные материалы, модифицированные солями Fe_2^+ и Co_2^+.

Таким образом, представлены данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств модифицированных графитов в щелочной среде. Полученные образцы ОГ и ТРГ могут быть использованы для электродов с воздушной (кислородной) деполяризацией в качестве активной массы газодиффузионных электродов. К преимуществам таких электродов стоит отнести их низкую стоимость, простоту получения, высокую гидрофобность, способность к прессованию без связующего, равномерность распределения катализатора в объеме углеродного носителя.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ГРАФИТОВОЙ ФАЗОЙ

Юдина Т.Ф.[1], Ершова Т.В.[1], Братков И.В.[1], Бейлина Н.Ю.[2], Елизаров П.Г.[2]
([1]ФБГОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», г. Иваново, Россия;
[2]АО «НИИграфит» г. Москва, Россия)
e-mail: yudina@isuct.ru

Создание композиционных покрытий, как химических (КХП), так и электрохимических (КЭП) является одним из перспективных направлений современной гальванотехники. Композиционные электролитически осажденные покрытия, включающие частицы из различных материалов, в том числе и неметаллических, могут обладать новыми уникальными свойствами – повышенной твердостью или пластичностью, износостойкостью, повышенным или пониженным коэффициентом трения, специфическими каталитическими свойствами и т. д. Особый интерес для современных электрохимических технологий (химические источники тока, электрохимические конденсаторы, водопоглощающие сплавы, катализаторы и др.) приобретают дисперсные материалы, имеющие повышенную степень дефектности. Одним из способов получения таких материалов является электролитическое осаждение металлов в условиях, препятствующих получению гальванических осадков с регулярной кристаллической структурой.

В качестве нанодисперсной фазы в настоящее время предлагается использовать наноалмазы или углеродные нанотрубки. Однако их применение для данных целей несколько затруднено необходимостью дополнительной обработки с целью придания гидрофильных свойств.

Для получения наноструктурированных систем на основе углеродных материалов (катализаторов, сорбентов, и композиционных материалов) возможно применение графена. В этом случае необходима эффективная технология производства графена с регулируемым размером доменов (числом слоев и их линейным размером), степенью окисления и типом окисленных центров. Графен можно представить как основу для «строительства» наноструктурированных углеродных материалов.

Для масштабного производства графенов перспективными являются химические методы получения. Преимущество химических подходов к получению графена заключается в их перспективности для организации крупномасштабного производства и в относительно простом модифицировании и разделении по размерам и свойствам в зависимости от будущей области применения. Стабилизация графена наиболее технологична в форме коллоидных дисперсий. Кроме того, переведение графена в коллоидные дисперсии необходимо для самых разных технологических операций.

В данной работе, в качестве вводимой в электролит ультрадисперсной фазы, предлагается использовать коллоидные растворы оксида графита, полученные из окисленного графита или терморасширенного графита. Технология получения коллоидных растворов заключалась в механохимической активации окисленных и терморасширенных графитов с последующей ультразвуковой обработкой в водной

среде, в результате образовывались растворы с размером частиц порядка 75–130 нм и значением дзета-потенциала −20…−25 мВ. Для получения сравнительных данных по влиянию наноразмерной фазы на свойства осаждающихся композиционных покрытий, использовали химически восстановленный графен (ХВГ) производства Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences.

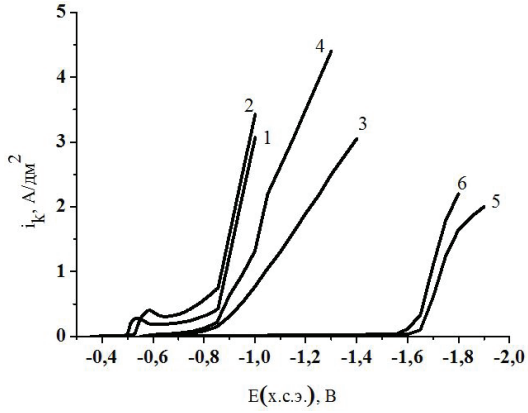


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые (скорость развертки 2 мВ/с) осаждения из электролитов:
1 и 2 – сернокислого лужения без добавок и с добавкой 0,03 г/л ОГ соответственно;
3 и 4 – сернокислого никелирования без добавок и с добавкой 0,03 г/л ОГ соответственно;
5 и 6 – цинкатного электролита цинкования без добавок и с добавкой 0,03 г/л ОГ соответственно

Полученные коллоидные растворы вводили в электролиты оловянирования, никелирования и цинкования из расчета 0,03 г дисперсной фазы на литр электролита, что приводило к уменьшению катодной поляризации. Аналогичные результаты получены и при использовании химически восстановленного графена (рис. 1).

Предполагается следующий механизм взаимодействия коллоида и электролитов: коллоидные частицы представляют собой макромолекулы, покрытые большим количеством кислородсодержащих групп, на которых происходит адсорбция ионов металла, при этом происходит перезарядка частицы, появляется возможность ее движение к катоду, разряд и включение в осадок.

Несмотря на снижение катодной поляризации, получаемые покрытия обладают меньшей шероховатостью, происходит выравнивание поверхности. Анализ данных атомно-силовой микроскопии позволил определить размеры зерен покрытий. При введении добавки коллоида в электролиты осаждаемые покрытия состоят из зерен меньших размеров, как по высоте, так и по площади зерна. Соответственно изменяется и текстура покрытия (рис. 2).

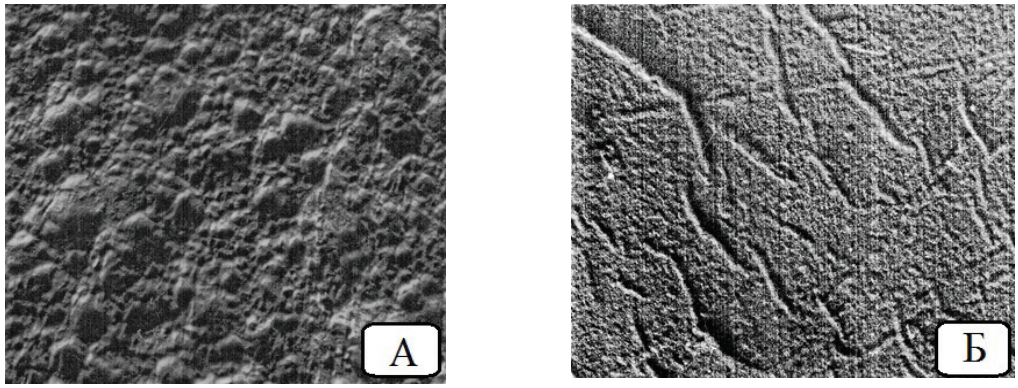


Рис. 2. Снимки ПЭМ Ni-покрытия (увеличение ×23000):
А) покрытие получено из электролита без добавок;
Б) покрытие получено из электролита с добавкой 0,03 г/л ОГ

Выравнивание и снижение шероховатости поверхности, а также уменьшение пористости композиционных покрытий (КЭП), привело к повышению их коррозионной стойкости по отношению к железу (табл.).

Таблица

Показатели электрохимической коррозии КЭП

Покрытие	$К_м \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч		$П \cdot 10^{-3}$, мм/год	
	Без добавки	С добавкой 0,03 г/л ОГ	Без добавки	С добавкой 0,03 г/л ОГ
Sn	6,8	1,4	8,1	1,70
Ni	1,9	0,2	2,3	0,28
Zn	1,7	0,048	0,20	0,057

Кроме того, наблюдаются некоторые дополнительные положительные эффекты для разных покрытий. Так, установлено, что введение ультрадисперсной фазы в электролиты лужения приводит к увеличению способности покрытия к пайке, определяемой по фактору растекания припоя, с 95 % до 98,5 %, а также растет стойкость оловянного покрытия к β–α переходу. Введение ультрадисперсной фазы в сернокислый электролит никелирования способствует увеличению твердости покрытия с 320 до 600 HV.

Результаты исследований показали, что введение полученных нами коллоидных растворов в исследуемые электролиты оказывает значительное влияние не только на параметры процесса осаждения покрытий, но и на их свойства: происходит выравнивание поверхности, снижение пористости и шероховатости, увеличиваются защитные и функциональные характеристики покрытий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Яковлев А.В.[1], Финаенов А.И.[1], Яковлева Е.В.[2], Кузнецова Н.Ю.[1]
([1]Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»,
г. Энгельс, Россия;
[2]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет
им. Н.И. Вавилова», г. Саратов, Россия)
e-mail: aw_71@mail.ru

Выявление природы катодных и анодных реакций в растворах HNO_3 является необходимым этапом разработки электрохимической технологии синтеза соединений внедрения графита (СВГ). Пороговая концентрация азотной кислоты, обладающая достаточным для самопроизвольного интеркалирования в графит окислительным потенциалом (0,995 В) составляет ~ 75 % [1, 2]. Известно, что образование нитрата графита высоких ступеней возможно при анодном интеркалировании графита в 60 % и более концентрированной HNO_3 [1–3]. При электрохимическом окислении, СВГ образуются в растворах HNO_3 и значительно меньшей концентрации до 20 % [2]. Однако механизм электрохимического интеркалирования графита и природа анодных процессов на дисперсных углеродных материалах до настоящего времени полностью не изучены. В данной работе представлены результаты потенциометрических и хроновольтамперометрических измерений на дисперсных графитовых, в том числе и суспензионных электродах.

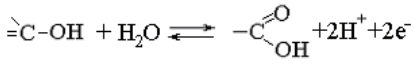
ПДК для порошковых электродов из дисперсного графита (рис.) трудно сопоставимы по значениям токов с другими графитовыми электродами [4]. Однако сравнительный анализ позволяет утверждать, что и для данного материала природа процессов в исследованном интервале потенциалов не меняется, и ранее выявленные для пиролитического графита закономерности как в анодной, так и в катодной областях сохраняются. На дисперсных графитовых электродах, как и на пиролитическом графите, анодные токи регистрируются практически от стационарного значения потенциала (рис.). При этом на поляризационных кривых дисперсного графитового электрода появляется новый перегиб в области потенциалов от $E_{ст}$ до 1,2 В, который может быть связан с заряжением двойного электрического слоя и окислением гидрохинонных ПФГ:

$$\equiv C\text{-}OH \rightleftarrows \rangle C{=}O + H^+ + \epsilon^- \qquad (1)$$

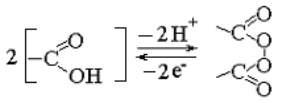
сопровождающимся возникновением напряжения в углеродных сетках и их расклиниванием с поверхности образца, что приводит к переориентации графитовых частиц в объеме электрода. Подъем тока при потенциалах положительнее 1,2–1,3 В (рис.) обусловлен параллельным протеканием реакций интеркалирования графита:

$$24nC + 3HNO_3 = C_{24n}^{+}\cdot NO_3^{-}\cdot 2HNO_3 + H^+ + e^- \qquad (2)$$

и реакциями окисления ПФГ:



(3)



(4)

разделить которые в условиях данного эксперимента не представляется возможным, причем образующийся в результате окисления воды атомарный кислород может принимать участие в окислении углеродного материала и катализировать образование СВГ, а не рекомбинироваться в молекулу. Потенциал выделения молекулярного кислорода на дисперсном графитовом электроде, согласно потенциодинамическим кривым (рис.) составляет 1,5–1,7 В. Кислород может выделяться не только в виде O_2, но и оксидов углерода CO и CO_2 [5].

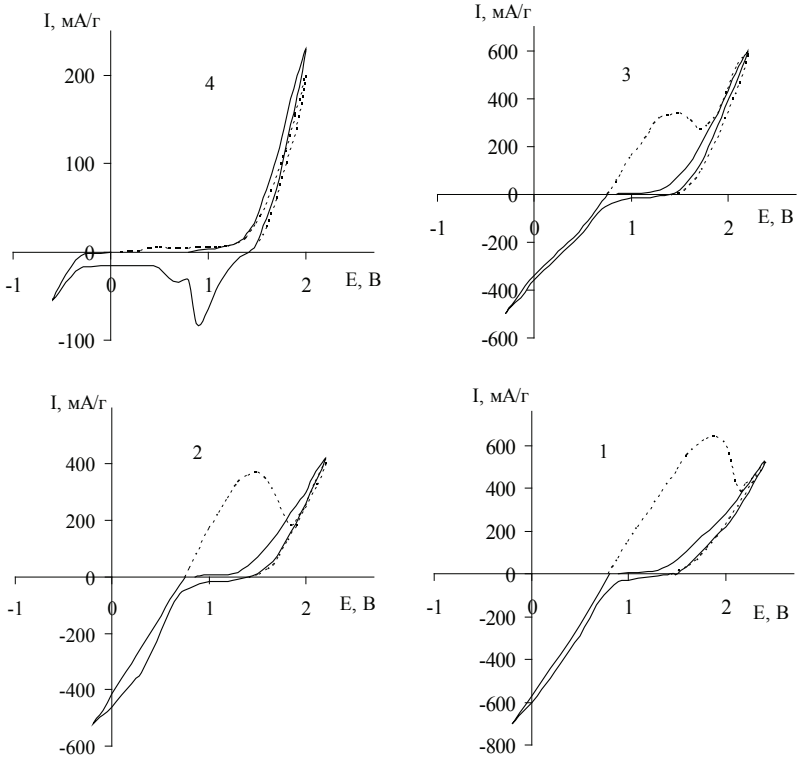


Рис. Циклические ПДК для дисперсного графитового электрода (сплошная линия – 1 цикл, пунктирная линия – 2 цикл) в растворах HNO_3: 1 – 60 %; 2 – 45 %; 3 – 30 %; 4 – 15 % (t = 24°C, V = 20 мВ/с)

В кислых электролитах при E > 1,2 В графит почти полностью окисляется до CO_2, а доля CO не превышает 4 % [6]. Максимальный выход CO_2 наблюдается в той области потенциалов, где не образуются кислородсодержащие соединения с постоянной энергией связи. Окисление в этом случае протекает на дефектах решетки с последующим отрывом атома углерода. При образовании соединения с предельной связью или адсорбции кислорода в обратимой форме разряд воды или гидроксил-ионов сопровождается выделением O_2.

Таким образом, электрохимическое окисление дисперсных углеродных

материалов сопровождается комплексом процессов (заряжение двойного электрического слоя, окисление поверхностных функциональных групп, образование структур внедрения, выделение элементарного кислорода, окисление углеродной матрицы до CO и CO_2), большинство из которых протекает на поверхности графита с участием адсорбированных молекул воды. В связи с этим, разбавление азотнокислого электролита должно приводить к ускорению поверхностных процессов окисления ПФГ, с увеличением содержания кислорода в их составе, а также создавать условия для образования СВГ содержащих в межслоевых пространствах кроме HNO_3 также молекулы H_2O.

Именно протекание сложного комплекса реакций, включающих одновременно образование СВГ, окисление углеродного материала, выделение кислорода, с наложением ряда химических процессов, определяет неоднозначную зависимость анодных ветвей ПДК в растворах различной концентрации (рис). Например, повышение токов в 30 %-й HNO_3, по сравнению с более концентрированными растворами, не свидетельствует однозначно о возрастании скорости процесса интеркалирования, а возможно, связано с ускорением реакций образования CO и CO_2. В растворах исследованных концентраций на графите в анодной области фиксируется образование соединений внедрения графита, о чем свидетельствует практически одинаковый для всех растворов потенциал (≈ 1,4 В) перехода из анодной области в катодную.

Как следует из приведенной схемы, высокое содержание воды в электролите приводит при переокислении СВГ к образованию окиси графита за счет совнедрения молекул H_2O:

$$C_{24n}^{+}\cdot NO_3^{-}\cdot 2HNO_3 + 3yH_2O \rightarrow C_{24n}^{+}\cdot(1-y)NO_3^{-}\cdot yOH^{-}\cdot 2(1-y)HNO_3\cdot 2yH_2O, \quad (5)$$

где $y < 1$.

Полученные результаты дают достаточно полную информацию об электродных процессах на порошковых графитовых электродах в растворах HNO_3. Показано, что при анодной поляризации графитового электрода протекают поверхностные реакции окисления ПФГ, процесс интеркалирования графитовой матрицы и выделение кислорода. Однако определить области потенциалов и парциальные токи вышеуказанных анодных процессов по проведенному эксперименту не удалось. Выявлено негативное влияние продуктов восстановления азотной кислоты на процесс электрохимического внедрения, определены закономерности изменения кинетики анодных процессов в зависимости от концентрации азотной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сорокина Н.Е. и др.** // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 5. С. 589–597.
2. **Сорокина Н.Е., Максимова Н.В., Авдеев В.В.** // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 1–7.
3. **Авдеев В.В. и др.** // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 276–281.
4. **Яковлев А.В., Финаенов А.И., Никитина Л.Е., Апостолов С.П.** // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 589–593.
5. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
6. **Коханов Г.Н., Милова Н.Г.** // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 1. С. 93–97.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Яфаров А.Р., Яфаров Р.К.
(Саратовский филиал ФГБУН Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Саратов, Россия)
e-mail: pirpc@yandex.ru

Одним из основных преимуществ неравновесной («холодной») микроволновой плазмы низкого давления в магнитном поле по сравнению с плазмой других электрических газовых разрядов, используемых в микро и наноэлектронике, является возможность управления распределением электронов по энергиям в широком диапазоне [1]. Это позволяет селективно активизировать состав углеродосодержащего плазмообразующего газа и создавать, таким образом, условия для получения углеродных структур в различных аллотропных модификациях. Благодаря этому в настоящей работе были определены не только области режимов, обеспечивающих раздельное получение углеродных пленочных структур заданной аллотропной модификации (алмазные, графитовые, графеноподобные), но и нанокристаллических структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Обнаружен эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеродных пленках в процессах осаждения из паров этанола низкого давления. Эффект обусловлен тем, что микроволновая плазма в диапазоне давлений паров этанола от 0,01 до 0,5 Па позволяет создавать сверхбольшие локальные пересыщения в результате термоудара на холодной подложке ионов и возбужденных атомов углерода с широким энергетическим спектром. При этом вероятность зарождения наноалмазов возрастает, поскольку преобладающими при его образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики. При низких температурах подложек, одновременно с нанокристаллической углеродной фазой, могут конденсироваться продукты неполного разложения паров этанола, а также молекулярные продукты вторичных реакций, протекающих в углеводородной плазме исходного рабочего вещества, образую при этом нанокомпозитные алмазо-углеводородные структуры. На основании этого разработана низкотемпературная технология получения ультрадисперсных алмазов, которая обеспечивает возможность управления размерами и распределением концентрации наноалмазов в объемной полимероподобной углеводородной матрице, соответственно, от 4 до 100 нм и от $5 \cdot 10^6$ до $1{,}4 \cdot 10^8$ $см^{-2}$ (рис. 1).

Благодаря погруженности наноалмазов в каркасную углеводородную матрицу имеются широкие возможности для непосредственного их нанесения в качестве антифрикционных покрытий на любые подложки и детали, а также для модификации и управления поверхностными свойствами наноалмазов при использовании в качестве накопителя газовой массы в топливных элементах. Погруженность наноалмазов в уникальную по своим функциональным свойствам углеводородную матрицу исключает возможность их агрегатирования в прочные образования, которые образуются в случае сухих детонационных порошкообразных ультрадисперсных алмазов и нуждаются в дополнительной подготовке при изготовлении паст путем механического дробления.

Важный прикладной интерес имеют исследования с применением неравновесной микроволновой плазмы низкого давления по получению композиционных наноалмазографитовых структур (рис. 2). Было установлено экспериментально и затем

обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в плазме паров этанола на их автоэмиссионные характеристики.

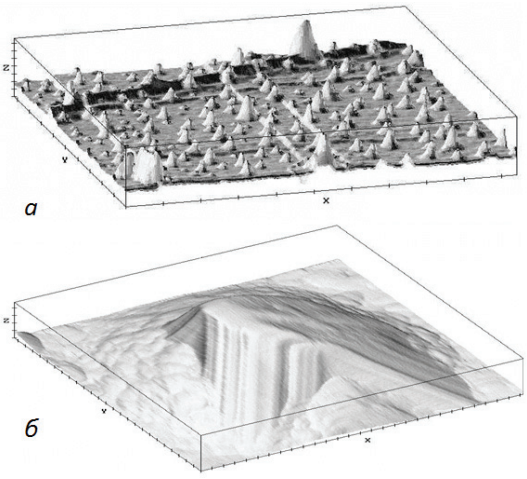


Рис. 1. АСМ-изображение наноалмазной углеводородной матрицы (*а*) (масштаб: X:1 мкм, Y:1 мкм, Z:0,1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (*б*) (масштаб: X:0,1 мкм, Y:0,1 мкм, Z:0,01 мкм)

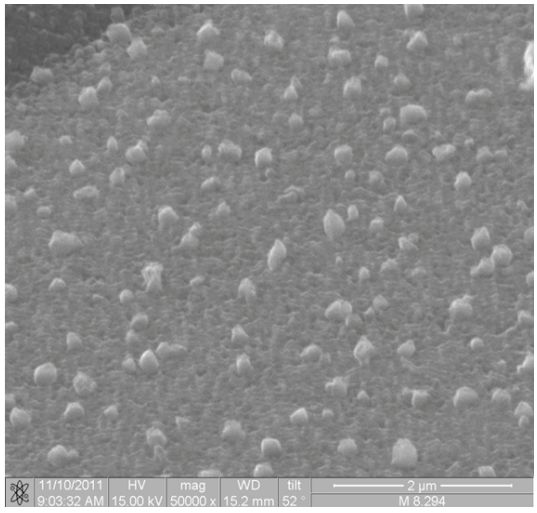


Рис. 2. СЭМ-изображение нанокомпозитной алмазографитовой пленки

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном, графитовые атомные кластеры с sp^2 валентным состоянием, распределены внутри sp^3-напряженно-связанной жесткой сетки – диэлектрической матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними. Размеры углеводородных кластеров с sp^2 валентным состоянием, могут изменяться от 4 до 100 нм в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. Уменьшение содержания в a-C:H пленках слабосвязанного водорода в виде CH-групп способствует образованию двойных C=C связей и увеличению размера π-связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Присутствие в структуре пленок CH-групп в sp^3-состоянии, напротив, способствует уменьшению размеров π-связанных кластеров и локализации их π-электронов в результате повышения туннельного барьера между ними.

При нулевом и/или отрицательном смещениях на подложкодержателе в процессах плазмохимического синтеза в углеродных структурах увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Активное поступление водорода в процессе роста препятствует термодинамически равновесному процессу конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными связями. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС спектрах) этих пленок (кривая 2 на рис. 3) наблюдается достаточно широкая полоса в области 1330 $см^{-1}$, что может свидетельствовать о большом разбросе образующихся π-связанных кластеров по размерам. При положительных смещениях поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается и процесс роста углеродной пленки протекает в более термодинамических равновесных условиях с образованием больших по размерам π-связанных кластеров и более тонкой алмазоподобной сетки. В спектрах КРС этот факт выражается в том, что полоса в области 1330 $см^{-1}$ становится более узкой и сильной, по сравнению с пиком в области 1580 $см^{-1}$ (кривая 1 на рис. 3). Трансформация полосы в области 1330 $см^{-1}$, по сравнению

с той же полосой в КРС спектре углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы 1250 $см^{-1}$, которая обусловлена колебаниями С-С связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация КРС пиков свидетельствует о более однородных и больших по размерам π-связанных углеводородных кластеров, а также об уменьшении разветвленности структуры и лучшей локализации их системы сопряжения. В результате этого за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров, как между π-связанными кластерами в объеме, так и на поверхности углеродной структуры, уменьшается порог электрического поля, после приложения которого пленки начинают эмитировать электроны [2]. Полученное таким образом уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволило увеличить запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазографитовых структур и получить за счет этого ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в импульсе более 100 $А/см^2$.

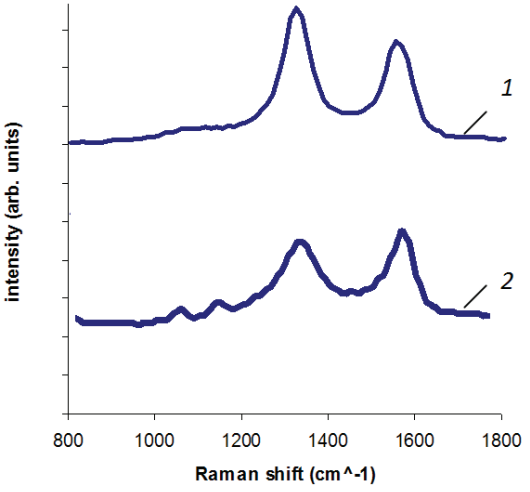


Рис. 3. Спектры КРС для углеродных пленок, полученных в различных режимах микроволнового газового разряда паров этанола: U = +200 V (*1*); U= −300 V (*2*)

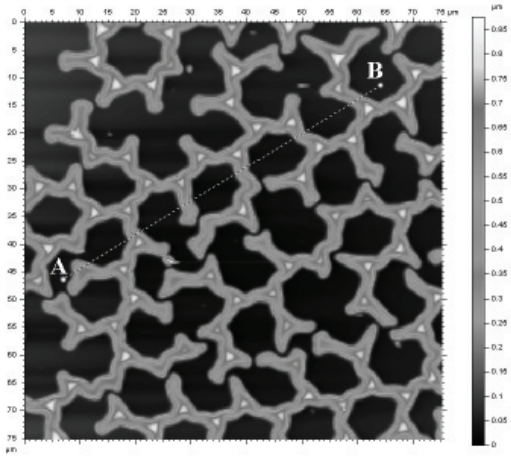


Рис. 4. АСМ-изображение углеродного самоструктурированного покрытия

Разработанная технология плазмохимического осаждения наноалмазографитовых плёночных структур позволяет формировать эмиттеры холодных электронов при температурах от 250°С до 350°С, что дает возможность совместить ее с другими технологиями микроэлектронного производства. Основными областями применения композиционных наноалмазографитовых материалов являются создание на их основе элементной базы радиационно-стойкой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодолюминисцентных экранов и дисплеев.

Исследования микроволнового плазмохимического синтеза углеродных пленочных структур из паров этанола показало, что при разных условиях проведения процессов возможно получение, кроме сплошных пленок, также прозрачных в видимом спектральном диапазоне сеточных графеноподобных и островных доменных наноструктур [3], при последующем использовании которых в качестве масковых покрытий возможно формирование с применением селективного высокоанизатропного сухого травления квантовых точек и проволок на кристаллах кремния с поверхностной плотностью до $1 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$.

Согласно полученным экспериментальным данным, при определенных соотношениях размеров кластеров в a-C:H пленках атомов углерода, находящихся в sp^3 и sp^2 валентных состояниях гибридизации, возможно формирование квазизамкнутой сотовой макроячеистой структуры из различных ветвящихся цепей, которые образуют гексагональную макроструктуру с прозрачными в видимом диапазоне «окнами» (рис. 4). Линейные размеры цепей могут достигать 100 мкм. Движущей силой процесса образования подобных ячеистых сверхструктур является минимизации свободной энергии системы за счет установления равновесия между внутренними сжимающими напряжениями, обусловленными присутствием групп атомов углерода в sp^3 валентном состоянии гибридизации, которые являются узлами сложных разветвлений, и образованием сильных двойных C=C связей, которое сопровождается увеличением размера π-связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Эти процессы позволяют реализовать низкотемпературный (200–300°C) метод плазмохимического осаждения планарных сотовых структур с графитоподобными (гексагональными) макроячейками, на подложках из стекла, кремния, других материалов диэлектрических подложек. АСМ изображениям этих планарных пленочных структур, полученных с использованием сканирующего зондового атомно-силового микроскопа AFM5600 Agilent Technologies, показали, что размер отдельной гексагональной макроячейки сотовой структуры на стекле составляет 7,5–9,0 мкм. Это в несколько десятков тысяч раз превышает размер аналогичной по форме гексагональной ячейки в монослое графита ($a \approx 0{,}142$ нм, $d \approx 0{,}246$ нм). Стенки, разделяющие макроячейки, имеют в сечении вид треугольника с радиусом закругления ~ 100–400 нм, высотой около 0,6 мкм и толщиной основания 3,0–4,0 мкм. Отличительной особенностью подобных сотовых планарных структур является наличие разрывов в стенках гексагональных ячеек (замкнутые гексагональные ячейки отсутствуют). Разрывы стенок в ячейках могут составлять от нескольких нанометров до единиц микрометров. Подобные ячеистые структуры могут быть использованы для создания прозрачных электродов, которые идеально подходят, например, для производства плоскопанельных экранов и солнечных батарей взамен оксид индия, легированного оловом (ITO). ITO является дорогостоящим и не самым устойчивым веществом. К тому же мир вскоре исчерпает свои запасы индия.

Научная значимость разработки состоит в определении фундаментальных факторов, определяющих условия низкотемпературного синтеза и кинетических преимуществ в получении углеродных материалов различных аллотропных модификаций, содержащих атомы углерода в sp^3 и sp^2 валентном состоянии гибридизации, и определяющих их роль и механизм в формировании свойств графеноподобных сверхструктур, а также других алмазных и наноалмазокомпозитных пленочных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Яфаров Р.К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит. 2009. 216 с.
2. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel current in the presence of nanosized film at the cathode // 2014 Tenth International Vacuum Electron Sources Conference IVESC and Second International Conference on Emission Electronics ICEE. Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia. 2014. P. 69.
3. **Yafarov R.K., Shanygin V.Ya.** // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. N 4. P. 280–283.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абатуров А.Л. 339
Абрамов Д.В. 482
Агафонов В.Н. 134
Агбалян А.С. 270
Агбалян С.Г. 270
Алексеев С.Г. 62
Алексенко В.О. 326
Амиров Р.Х. 497
Анаников В.П. 336
Ананьина О.Ю. 377
Андреев М.Н. 26
Андрейков Е.И. 29, 183
Андрианова Н.Н. 486
Аникин В.Н. 400
Анненков М.Р. 31, 238
Антонова И.А. 82
Анциферов В.Н. 120
Аракелян С.М. 33, 482
Арбузов А.Б. 426
Артемкина С.Б. 461
Артемьев В.П. 418
Архангельский И.В. 35
Архипов И.И. 415
Асанов И.П. 38, 137
Афанасьев В.П. 42
Ашкинази Е.Е. 43, 46, 82
Баграмов Р.Х. 324
Бадун Г.А. 50, 290, 292, 294, 296, 362, 491
Бакланова Н.И. 248
Бакланова О.Н. 52, 55, 58, 60, 359
Балахонов Ю.А. 110
Барбин Н.М. 62
Бардин Н.Г. 88, 91, 94
Баринов Н.Н. 171
Барнаков Ч.Н. 65
Бауман Ю.И. 68
Бейлина Н.Ю. 70, 73, 355, 486, 524
Беляева Л.С. 75
Бенавидес В. 489
Бенедиктов А.С. 76
Берестнева Ю.В. 367
Благов М.А. 78
Бланк В.Д. 31, 131, 238, 324, 330, 354, 448
Блантер М.С. 80
Блохин А.Н. 478
Богрячев Д.А. 116
Большаков А.П. 82
Борецкий Е.А. 86
Борисов А.М. 486
Борисова П.А. 80
Бормашов В.С. 131, 442, 446
Бородина Т.И. 497
Борщевский А.Я. 123
Бражкин В.В. 80
Братков И.В. 522, 524
Бубликов П.С. 185
Бубненков И.А. 88, 91, 94
Буга С.Г. 131, 442
Бузник В.М. 240
Буртелов В.А. 97
Бучнев Л.М. 102, 104, 107, 355, 513
Буянов Р.А. 68, 228
Бъядовский Т.Т. 26
Ваганов В.Е. 201, 423, 455
Валинурова Э.Р. 75, 99
Валькович И.В. 332
Василевич А.В. 55, 58, 60
Вдовиченко А.Н. 100, 367, 383
Ведягин А.А. 68, 228
Вербец Д.Б. 102, 104, 107, 513
Вервикишко П.С. 108
Верхорубов Д.Л. 86
Вершинин С.Н. 65
Видяев Д.Г. 86
Вилков А.Н. 110
Виноградов Д.В. 43, 46
Винс В.Г. 394
Витязь П.А. 113
Вишневский В.Ю. 367
Власов А.В. 82
Власов И.И. 313
Войт А.В. 171
Войтеховский Ю.Л. 115
Волков А.П. 131, 442, 446
Володин В.А. 26

Вольфкович Ю.М. 116, 230
Воробьев А.Х. 123
Воробьев М.С. 233
Воропаев С.А. 119
Воропай А.Н. 168
Вохмянин Д.С. 120
Габбасова Д.Т. 294
Газизов Р.Р. 123
Галимов Э.М. 119
Галкина М.Е. 126, 351
Гаргин В.Г. 505
Гатитулин М.Н. 129
Герус Ж.В. 126, 351
Гимаев Р.Н. 75
Гладких Е.В. 226
Глезер А.М. 467
Гнеденков С.В. 306
Голованов А.В. 131, 442, 446
Голубев А.А. 500
Голубева А.А. 190
Гончаров И.Ю. 126, 351
Горбачев В.А. 500
Грайфер Е.Д. 261, 345, 461
Грашин С.А. 415
Григорьев С.В. 455
Гурьянов В.В. 278
Давыдов В.А. 134
Даниленко А.М. 38, 137
Дейко Г.С. 404
Дениев М.Я. 430
Дмитриев А.В. 140, 163
Днестровский А.Ю. 119
Додонов В.Г. 168
Доронин М.А. 142
Драчев А.И. 145, 355
Дроздов В.А. 55, 230
Дроздова Е.И. 147, 489
Дрыжак Е.А. 46
Дубкова В.И. 434
Дудаков В.Б. 313
Душенко Н.В. 119
Дыскина Б.Ш. 285, 318, 392
Дьячкова Т.П. 478
Евдокимов И.А. 150
Екимов Е.А. 147, 489
Елизаров П.Г. 524
Елисеев А.А. 151
Емельянов А.А. 153
Емельянова Т.Ю. 156
Ерошенко В.Д. 159
Ершов А.А. 163
Ершова Т.В. 522, 524
Жевненко С.Н. 429
Желтова А.В. 411
Жорник В.И. 332
Жукова Е.А. 283
Забудьков С.Л. 368
Зайковский А.В. 408
Зайцев Д.С. 278
Закревская Л.В. 423
Запевалова Е.С. 165, 426
Захаров Ю.А. 168
Зверев Г.А. 240
Земскова Л.А. 171
Зиатдинов А.М. 174, 306, 388, 406
Зибров И.П. 470
Иванов А.В. 178
Иванова Л.А. 509
Иванова Л.Р. 326
Измайлов В.В. 147
Ионов С.Г. 180, 185, 188
Иржак В.И. 424
Исаев А.А. 467
Исаев О.Ю. 194
Исаенко С.И. 453, 511
Исайкина О.Я. 404
Исмагилов З.Р. 168, 493
Кабак А.С. 183
Казаков В.А. 474
Казарян А.Н. 270
Казеннов Н.В. 283
Калашник А.В. 185, 188
Калашник Н.А. 188
Калошкин С.Д. 430
Камаев А.О. 190
Каманина Н.В. 191
Караваев Д.М. 194
Караева А.Р. 283, 330
Кашкина Л.В. 156
Квашнин Д.Г. 196
Квашнина О.П. 196
Кириченко А.Н. 212, 216, 221, 223, 324, 373, 448, 500
Кирьян И.М. 373

Киселев В.И. 497
Киселькова Д.М. 339
Клеусов Б.С. 198
Кнотько А.В. 35, 404
Князев М.А. 395
Кобелев А.М. 62
Коберник Н.В. 201
Ковалева М.Г. 126, 351
Ковалевский В.В. 287
Коваль Н.Н. 233
Козлов А.П. 65
Козлова М.Н. 461
Колесников Д.А. 126
Колесников С.А. 203
Колпаков А.Я. 126, 351
Комиссаров А.А. 321
Конов В.И. 43, 46
Коновалихин С.В. 78
Константинов А.И. 294
Коньков О.И. 280
Корженевский А.П. 434
Корниенко Л.А. 326
Корниенко Н.Е. 208, 212, 216, 373
Корнилов Н.В. 385, 442, 446
Коробков В.И. 294
Корольков И.В. 137
Костановский А.В. 220
Костиков В.И. 313
Коцарева К.В. 221, 223
Кочнева В.О. 343
Кочуев Д.А. 482
Кошелев Ю.И. 88, 91, 94
Кравчук К.С. 226
Красникова И.В. 228
Краснов В.В. 236
Кривонос О.И. 444
Кряжев Ю.Г. 165, 230, 233, 426
Кубрак К.В. 26
Кудашева Ф.Х. 75, 99
Кудрявцев Ю.А. 351
Кузнецова Н.Ю. 236, 527
Куликова Н.А. 294
Куличихин В.Г. 355
Кульметьева В.Б. 266
Кульницкий Б.А. 31, 140, 238, 330, 354, 448
Куприянов Ю.Ю. 484
Курявый В.Г. 240
Кутровская С.В. 33
Куцай А.М. 208
Кучерик А.О. 33
Кучеров А.П. 373
Кучина И.Ю. 320
Лавренов А.В. 52, 55, 58, 60, 359, 365, 444
Ладьянов В.И. 309
Лазарев Д.Г. 29
Лаптев А.И. 313
Ларионов К.В. 142
Ларионова Н.С. 309
Леванов А.В. 404
Левченко Л.М. 244
Леднева А.Ю. 461
Липкина Н.В. 73
Лихолобов В.А. 52, 55, 165, 230, 233, 359, 365, 426
Лобанов С.В. 246
Лобач А.С. 474
Логвиненко В.А. 345
Лозанов В.В. 248
Лупарев Н.В. 442, 446
Львова Н.А. 377
Любушкин Р.А. 351
Ляпунова Е.А. 249
Магомедов М.Н. 252, 257
Макарова Л.Е. 298
Макотченко В.Г. 38, 137, 261, 345
Макотченко Е.В. 261
Максимкин А.В. 478
Максимова Д.С. 264
Максимова Н.В. 178
Малахо А.П. 178
Мальцев И.А. 266
Манина Т.С. 168
Манохин С.С. 126
Маракушина Е.Н. 29
Мартиросян А.М. 270
Мартьянов А.К. 274
Маслеников И.И. 226
Маслов А.Л. 276, 421
Маторин Д.Н. 294
Матыгуллина Е.В. 194, 298
Машкова Е.С. 486
Маянов Е.П. 522

Медведев А.А. 35, 404
Медведев В.Я. 509
Мелик-Нубаров Н.С. 292
Мельников В.П. 38
Мельников Л.А. 348
Меньщиков И.Е. 278
Мешков Г.Б. 402
Мингазова Р.Р. 190
Михайлина А.А. 280
Михалин А.А. 116
Мишаков И.В. 68, 228
Мордкович В.З. 283, 330, 354
Мордухович В.Э. 285
Морозов И.А. 249
Москалев И.В. 339
Мостовая К.С. 494
Мостовой А.С. 478
Мошников И.А. 287
Муромцев И.В. 55
Мухгалин В.В. 309
Мясников И.Ю. 290, 292, 294, 296
Наймарк О.Б. 249
Немцев И.В. 156
Нестеров А.А. 298
Нечаев Ю.С. 300, 411
Николаев А.И. 303, 343, 465
Николенко Ю.М. 306
Никонова Р.М. 309
Нисс В.С. 455
Новопашин С.А. 408
Ножкина А.В. 313
Овсянников Д.А. 31, 238, 354
Овчарик Ю.В. 318
Овчинникова М.С. 320
Ожерелков Д.Ю. 321
Озолин А.В. 418
Ойченко В.М. 455
Онуфриев С.В. 379
Опра Д.П. 306
Ордян Н.А. 270
Осипов А.В. 33
Павлюченко Е.П. 426
Пак Д.Ю. 324
Панин С.В. 326
Паньков А.М. 330
Парницкий А.М. 332
Пенцак Е.О. 336
Пережогин И.А. 31, 223, 238, 354, 448
Перфилов С.А. 150, 354
Петраковская Э.А. 156
Петров А.В. 73
Петровых А.П. 339
Петрунин Е.Ю. 342
Пешнев Б.В. 303, 343, 465
Пешнева В.Б. 343
Пивоваров Г.И. 324
Пинаков Д.В. 261, 345
Плотников М.Ю. 516, 519
Подкопаев С.А. 110, 450
Подлипская Т.Ю. 137
Подъячева О.Ю. 493
Поздняков А.А. 150
Поклонская О.Н. 274
Полтавцев А.А. 159
Полтарак П.А. 461
Полушин Н.И. 94, 276, 320, 421
Пономарев А.Н. 348
Поносова А.А. 266
Поплавский А.И. 126, 351
Попов М.Ю. 31, 238, 330, 354, 448
Попова Н.А. 145, 355
Попович А.Ф. 82
Похиленко Н.П. 42
Приходько А.В. 280
Приходько Д.Д. 442
Прокошев В.Г. 482
Прокудин С.В. 357
Пронкин А.А. 220
Прохоров В.М. 324, 354
Пугачев В.М. 168
Пучков С.С. 52
Пьянова Л.Г. 52, 359
Пятов И.С. 430
Рабаданов К. 497
Разживина И.А. 362
Райская Е.А. 365
Ракша Е.В. 100, 367, 383
Ральченко В.Г. 43, 46, 82, 274
Раухваргер А.Б. 424
Рахманина А.В. 134
Рахметулина Л.А. 368
Рачковский А.С. 236

Ребров А.К. 26, 153, 370, 516, 519
Редькин В.Е. 156
Резанов И.В. 440
Решетняк В.В. 201
Решетов В.Н. 226, 357
Ридер Е.Э. 394
Ризаханов Р.Н. 500
Романко Л.А. 505
Рудь А.Д. 208, 216, 373
Рыжков С.Г. 82
Рындя С.М. 411
Рычагов А.Ю. 230
Рязанова А.И. 377
Савватимский А.И. 379
Савинский Н.Г. 424
Савоськин М.В. 100, 367, 383
Садовой В.Ю. 385
Саенко Н.С. 388
Салихов Д.А. 392
Самойлов В.М. 102, 104, 107
Сарин В.А. 394
Седанова А.В. 359
Седловец Д.М. 395
Седов В.С. 43, 274
Семенова О.Н. 165
Сенють В.Т. 332
Сергеев Д.В. 102, 104, 107, 513
Сигалаев С.К. 500
Симбирцева Г.В. 478
Симбухов И.А. 300
Сименюк Г.Ю. 168
Синебрюхов С.Л. 306
Синицын Д.Ю. 400
Синицына О.В. 402
Ситников Н.Н. 474
Скворцов И.Ю. 355
Скокан Е.В. 35, 404
Скрыльник П.Г. 406
Смирнов Д.В. 194
Смовж Д.В. 408
Смолянский А.С. 411
Смыслов А.И. 102, 104, 107, 513
Соболева О.А. 296
Совык Д.Н. 43
Соколина Г.А. 415
Соколов А.А. 306
Соколов А.Н. 505
Соколов Е.Г. 418
Соколова Е.В. 423
Соколова М.О. 421
Солдатов А.В. 489
Соловьев М.Е. 424
Солодовниченко В.С. 165, 230, 233, 426
Соменков В.А. 80
Сорокин М.Н. 94
Сорокин П.Б. 142, 196
Сорокина Т.П. 196
Сосенкин В.Е. 116
Спицын Б.В. 429
Спицына Н.Г. 78
Стариченко Н.С. 73
Стебелева О.П. 156
Степанов Г.В. 145, 355
Степарева Н.Н. 88, 91, 94
Степашкин А.А. 321, 430, 494
Степенщиков Д.Г. 115
Стриженов Е.М. 278
Судник Л.В. 434, 455
Сулакшин С.А. 233
Суровикин Ю.В. 437, 440
Сырьева А.В. 440
Сысоев С.В. 248
Тарелкин С.А. 131, 442, 446
Ташлицкий В.Н. 292
Терентьев Д.И. 62
Терентьев С.А. 142, 385
Терехова Е.Н. 444
Тетерук Д.В. 385, 442, 446
Тихонов Н.А. 35
Ткачев А.Г. 478
Ткачев С.Н. 511
Ткаченко И.А. 240
Тренихин М.В. 55, 60, 165, 233, 470
Трофимов О.В. 395
Трощиев С.Ю. 442, 446
Трусова Е.А. 221, 223
Тюкалова Е.В. 330, 448
Тюменцев В.А. 450, 458
Уляшев В.В. 453
Урбанович В.С. 455
Урванов С.А. 283

Усеинов А.С. 226, 357
Усов О.М. 65
Устинов А.Ю. 306
Ушакова И.Н. 147, 489
Фазлитдинова А.Г. 450, 458
Федоров В.Е. 261, 345, 461
Федоров И.А. 463
Федосеев А.В. 408
Филимонов А.С. 303, 465
Филимонов Д.А. 522
Филиппова В.П. 300, 467
Филоненко В.П. 80, 470
Финаенов А.И. 236, 368, 527
Фокин В.П. 159
Фомкин А.А. 278
Фризоргер В.К. 29
Фролов А.М. 473
Фроловичева О.А. 484
Хабашеску В.Н. 134
Хабибуллина И.А. 474
Хаврель П.А. 404
Хайруллин Р.Р. 150
Ханов А.М. 194
Харитонов А.П. 478, 480, 481
Хомич А.А. 82, 274
Хомич А.В. 43, 46, 82
Хорьков К.С. 482
Хохлов Н.В. 354
Хохлова Г.П. 65
Хромова И.А. 348
Цветников А.К. 306
Целуйкин В.Н. 484
Целуйкина Г.В. 484
Цыганков П.А. 43
Чеблакова Е.Г. 88, 91, 198
Червонобродов С.П. 38
Чердынцев В.В. 494
Черненко Д.Н. 70, 486
Черненко Н.М. 70, 486
Черногорова О.П. 147, 489
Чернозатонский Л.А. 196
Чернышева М.Г. 50, 290, 292, 294, 296, 362, 491
Чесноков В.В. 493
Чилингаров Н.С. 35, 404
Чичкань А.С. 493
Чобанян В.А. 500
Чуков Д.И. 430, 478, 494
Шабин П.А. 394
Шавелкина М.Б. 497
Шаталова Т.Б. 497
Швецов А.А. 88, 91, 94
Шевченко Н.В. 500
Шейндлин М.А. 108, 473
Шешин Е.П. 76, 97, 151, 246, 342, 463, 502
Шилько С.В. 326
Шкинев В.М. 119
Школин А.В. 278
Шлык Д.Х. 171
Шмыткова Е.А. 474
Шорникова О.Н. 190
Шульга Ю.М. 35, 404
Шульженко А.А. 505
Шумилова Т.Г. 509, 511
Шурыгина Н.А. 300
Эйсмонт З.В. 102, 104, 107, 355, 513
Юдин И.Б. 153, 516, 519
Юдина Т.В. 88, 91
Юдина Т.Ф. 522, 524
Юров В.Ю. 82
Яковлев А.В. 236, 368, 527
Яковлева Е.В. 527
Якубик Д.Г. 168
Яминский И.В. 402
Яфаров А.Р. 530
Яфаров Р.К. 530
Alp Yurum 411
Batisse N. 481
Claves D. 481
Dubois M. 480, 481
Guittard F. 481
Jaworska L. 505
Jinlong Zha 480, 481
Monier G. 481
Pal K. 478
Peyroux J. 481
Seifert G. 196
Taffin De Givenchy E. 481
Yuda Yurum 411
Zahra Gohari Bajestani 411